

Escurecimento Não-enzimático (ENE)



Escurecimento Enzimático



Produção e Composição de Alimentos
HNT0205

Reações de Escurecimento

- Caramelização

açúcares $\xrightarrow{\text{Alta temperatura}}$ Pigmentos escuros + aroma

- Reação de Maillard

açúcares redutores + aminas \longrightarrow Pigmentos escuros + aroma

- Escurecimento enzimático

compostos fenólicos $\xrightarrow{\text{Polifenol oxidase}}$ Pigmentos escuros + aroma



Reação de Maillard

Reação de Maillard

Reação de escurecimento não-enzimático

- Conjunto complexo de reações entre aminas, geralmente de proteínas e carbonilas, geralmente de açúcares redutores.
- Formação de uma série de compostos, a maioria dos quais com impacto no sabor e na aparência dos alimentos



**Louis-Camille
Maillard
(1878 - 1936)**

1912 – 1916:

Publicou 8 artigos com suas observações sobre as mudanças de coloração nas reações entre aminoácidos e açúcares.

Os trabalhos não despertaram muito interesse até meados dos anos 50.

John Hodge: 1914 -1996

- Químico do USDA em Illinois (1941 - 1980)
- Seu mecanismo proposto para a química do escurecimento não-enzimático sofreu muito poucas revisões em 60 anos



Artigo

Hodge, J. E.

Chemistry of browning reactions in model systems.

J. Agric. Food Chem. 1953, **1**: 928-943.

Efeitos da Reação de Maillard

Desejáveis (quando caracterizam o alimento):

Cor - crosta de pão, xarope, carne

Sabor - café, cacau, carne

Indesejáveis (quanto levam a perdas sensoriais e/ou nutricionais):

Cor - alterações na cor durante o armazenamento

Sabor - mudanças durante o processamento e armazenamento

Perda nutricional - aminoácidos essenciais, vitaminas (Vit C), palatabilidade e digestibilidade

Toxicidade / mutagenicidade

Temperatura e tempo de tratamento termico

Diminuição da atividade água

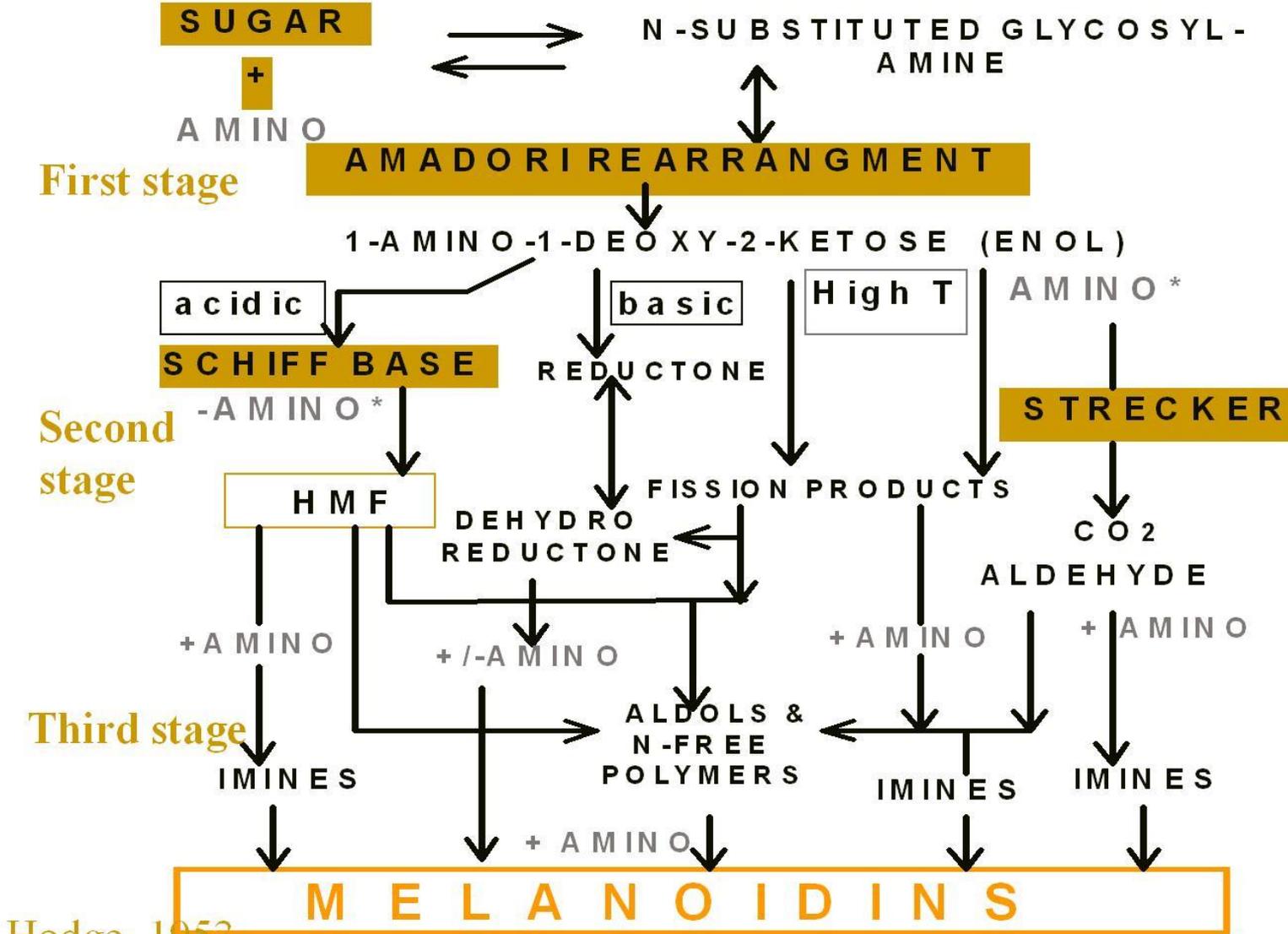


Etapas

1. Condensação - amina/carbonila
2. Rearranjo (formação de composto de Amadori) – enolização
3. Fragmentação
4. Degradação de Strecker
5. Polimerização – cor escura



Esquema de Hodge

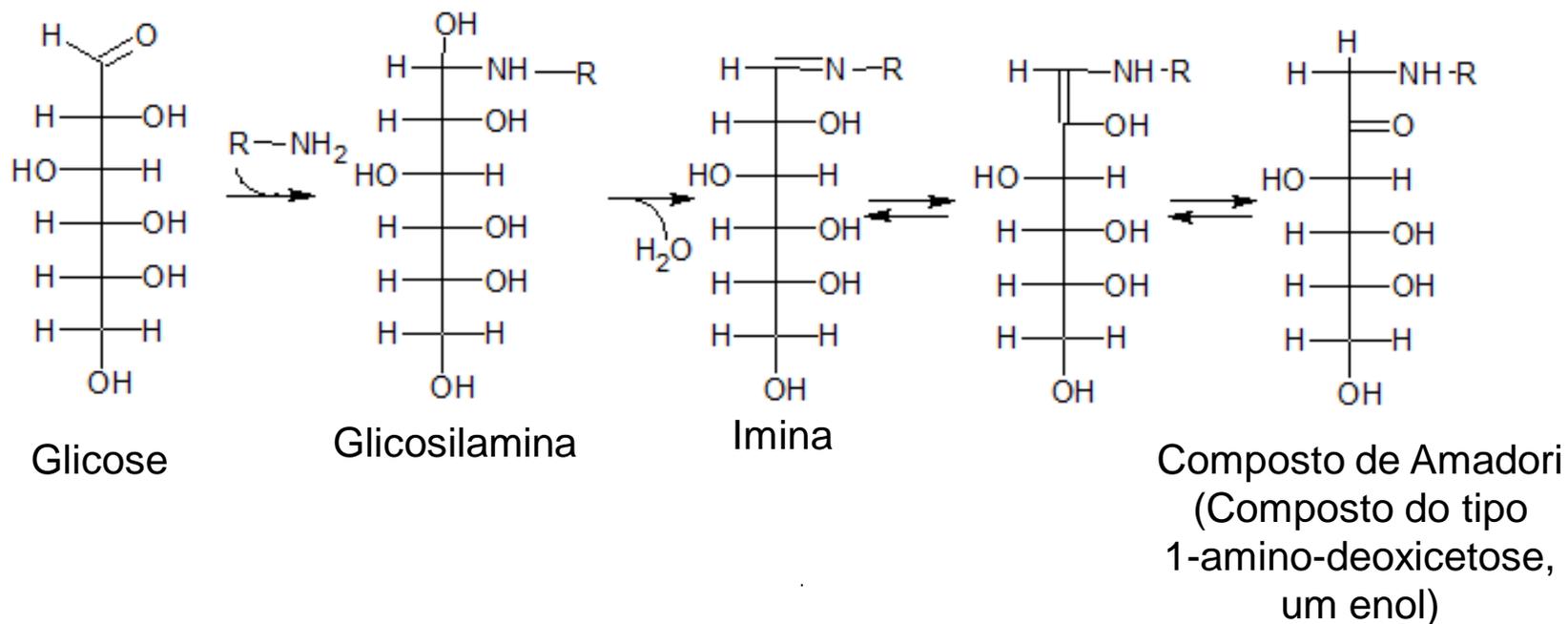


Hodge, 1953

Condensação

- Reação entre um açúcar redutor e uma amina primária.
- A perda de água produz uma imina capaz de se ciclizar, resultando na formação de um N-glicosídeo (um açúcar ligado a um grupo $-N-R_2$)
- Também referidos como *Advanced Glycosilation End-products (AGEs)*

Condensação e Formação de Composto de Amadori

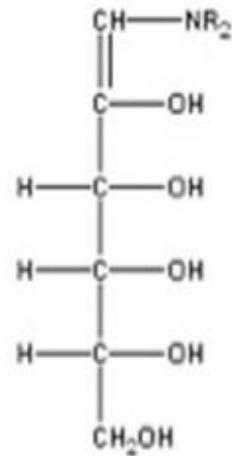


Fragmentação

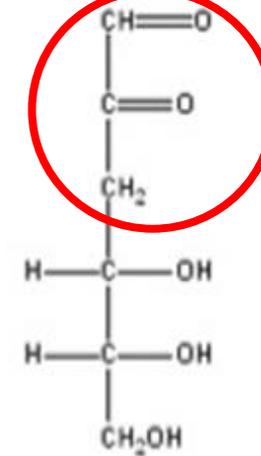
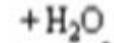
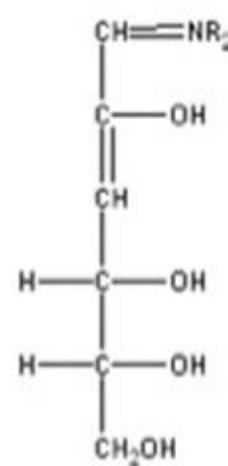
- Glicosilaminas e compostos de Amadori são intermediários formados durante o curso da reação de Maillard.
- A concentração desses intermediários depende das condições de reação (pH, temperatura e tempo).
- Na faixa de pH 4-7, os produtos Amadori sofrem degradação, originando 1- e 3-desoxidicarbonilas (desoxiosonas).

1,2 enolização

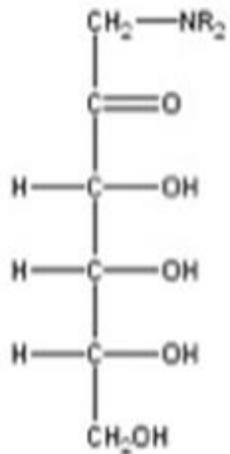
pH ácido
lento



1,2 enaminol



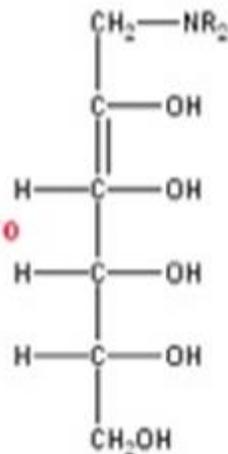
3-deoxiglucosona



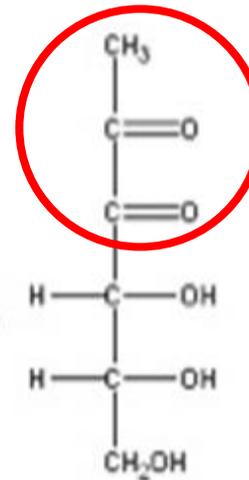
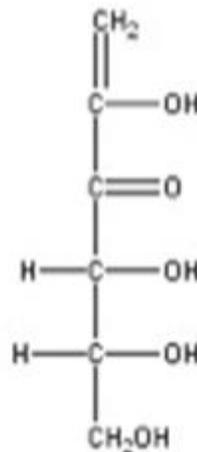
pH básico o neutro

2,3 enolização

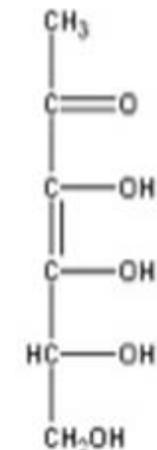
rápido



2,3 enaminol



1-deoxiglucosona

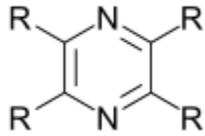


redutona

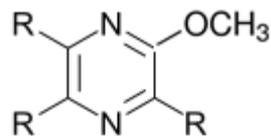
Formação de Compostos de Aroma

- As desoxiosonas são α -dicarbonilas reativas e dão origem a outros produtos secundários.
- A partir da 1-desoxiosona, os produtos secundários incluem furanoses (compostos de aroma importantes), pentoses e hexoses.
- Os produtos secundários da 3-desoxiosona incluem pirróis, piridinas e formilpirrol.

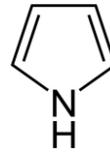
Flavor class	Characterized Flavor/aroma	Remark
Pyrazines	Cooked, roasted, toasted, baked cereals	
Alkylpyrazines	Nutty, roasted	
Alkylpyridines	Green, bitter, astringent, burnt	Unpleasant flavor
Acetylpyridines	Cracker-like	
Pyrroles	Cereal-like	
Furan, furanones, pyranone	Sweet, burnt, pungent, caramel-like	
Oxazoles	Green, nutty, sweet	
Thiophenes	Meaty	Formed from heated meat by the reaction of cysteine and ribose
6-Methyl 2-heptanone	Cloves, menthol	
2,2,6-Trimethylcyclohexanone	Mint, acetone	



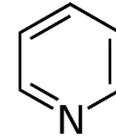
Pirazinas
Tostado, assado



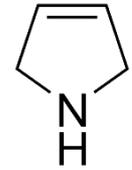
Metoxipirazinas
Herbáceo, terroso



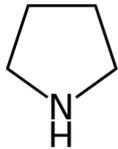
Pirróis
Cereais



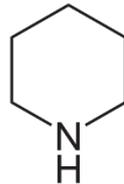
Piridina
Pungente, queimado



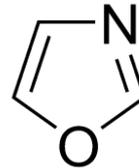
Pirrolina
desagradável



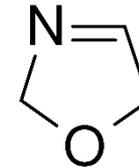
Pirrolidinas
Pungente, lembra
amênea



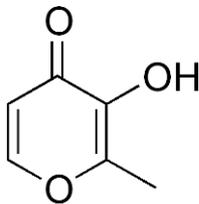
Piperidina
Pimenta



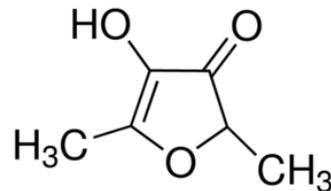
Oxazóis
Noz, adocicado



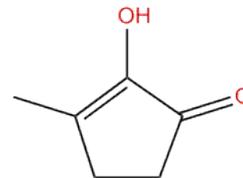
Oxazolinás
Amadeirado



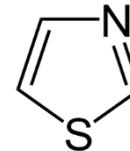
Maltol
Frutado



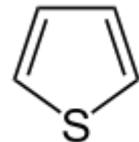
Furaneol
Frutado, abacaxi
assado, caramelo



Cicloteno
Xarope de bordo
(maple)



Tiazóis
noz

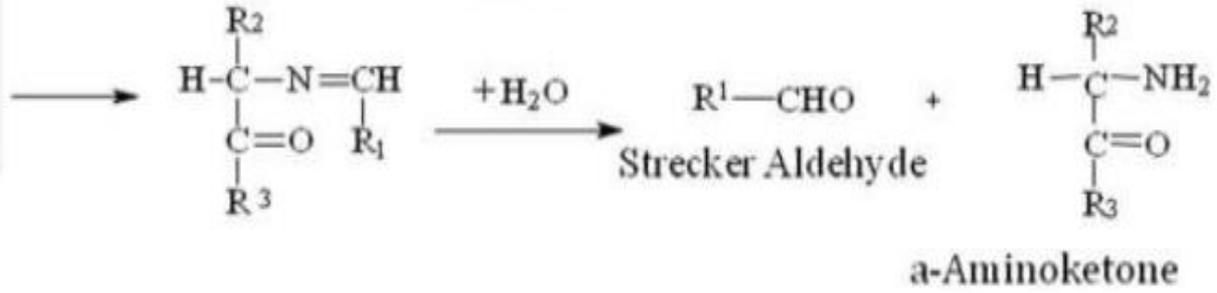
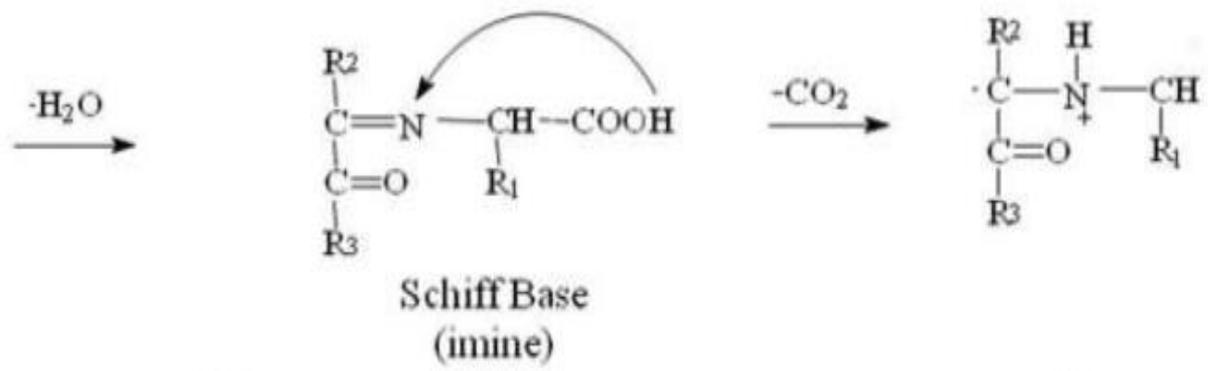
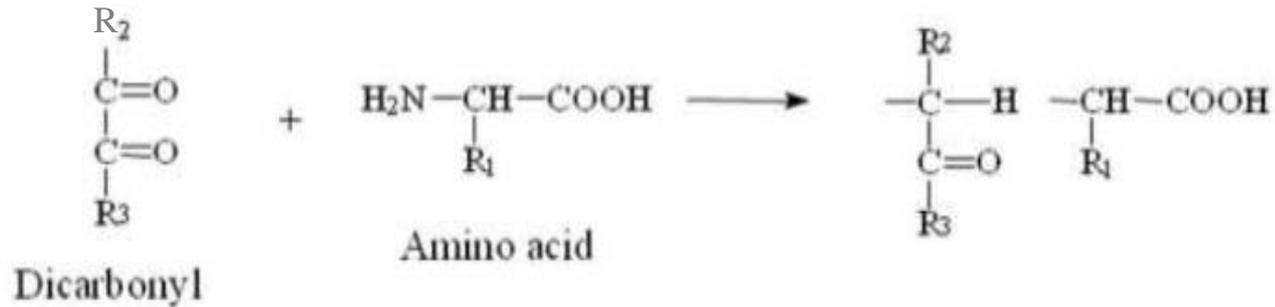


Tiofenos
cárneo

Degradação de Strecker

- Reações entre α -dicarbonilas, tais como as desoxiosonas formadas na reação de Maillard, e as aminas.
- A reação envolve a transaminação e produz aminocetonas, aldeídos e dióxido de carbono.

Degradação de Strecker



Degradação de Strecker

- Os aldeídos (referidos como aldeídos de Strecker) e aminoacetonas possuem odores fortes.
- Os aldeídos de Strecker comuns incluem etanal (aroma frutado e doce), metilpropanal (maltado) e 2-feniletanal (aroma florido / mel).
- A condensação de duas aminocetonas pode produzir derivados de pirazina que também são compostos de odor fortes.

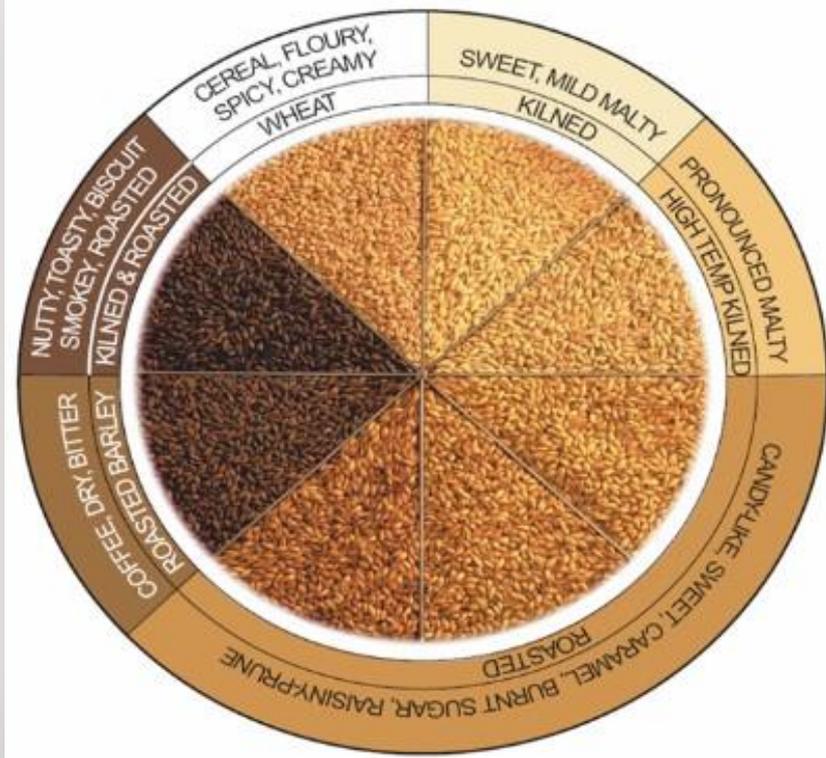
Polimerização

- Formação de pigmentos marrons contendo nitrogênio (melanoidinas) por condensação aldólica e polimerização carbonil-amina
- Produção de compostos N-, O-, S-heterocíclicos.
- Ainda não é claro qual é a estrutura química das melanoidinas, dada a sua complexidade e enorme variedade



Increase Melanoidins





- Maltagem

Processo que envolve a germinação do grão de cevada com posterior secagem.

- No processo, as amilases presentes no grão (alfa e beta-amilases) iniciam o processo de quebra do amido, gerando açúcares mais facilmente fermentáveis para levedura

- α -amilase – maltooligossacarídeos
- β -amilase – maltose

- O processo de secagem e torrefação gera diferentes tipos de malte, que renderão diferentes colorações a cerveja



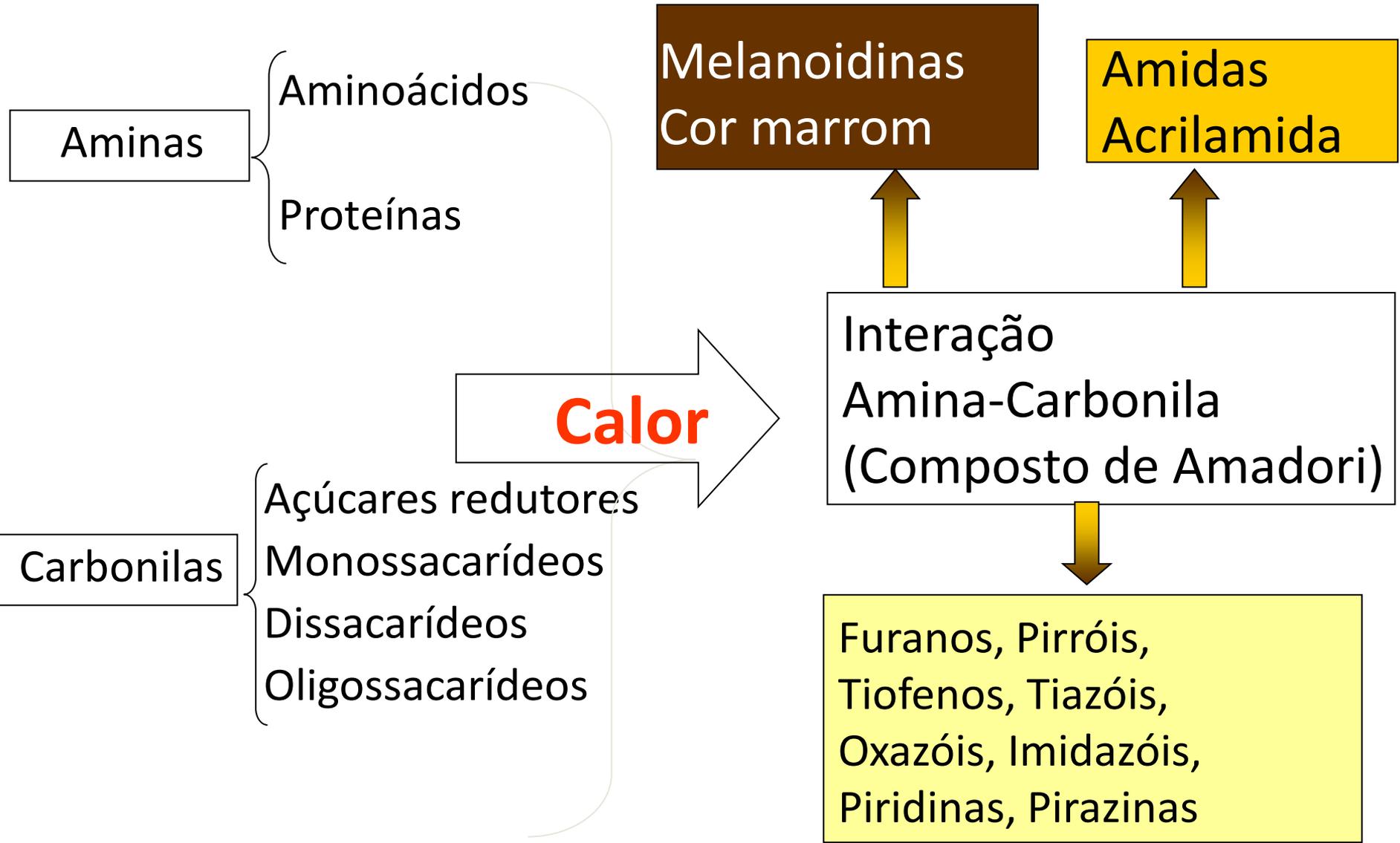
Torra das amêndoas do cacau após fermentação e secagem

Resumo da Reação de Maillard

Os tipos gerais de produtos e as conseqüências desta reação incluem:

- produtos pigmentados castanhos insolúveis (melanoidinas), que possuem estruturas, pesos moleculares e teor de nitrogênio, variáveis
- compostos voláteis que contribuem para o aroma característico de muitos alimentos (pães, café, carne assada, etc.)
- Produção de substâncias com gosto amargo.
- Redução de compostos que podem prevenir a deterioração oxidativa, aumentando a estabilidade (vida útil) dos alimentos (Vitamina C, compostos fenólicos)
- formação de compostos tóxicos (muito pequena qtdade)
- perda de aminoácidos essenciais

Esquema geral do escurecimento não-enzimático



Possíveis toxicantes

- Acrilamida
 - Furanos
 - Aminas heterocíclicas
 - 3-MCPDs (Mono Cloro Propano Dióis)
 - 3-Metil Imidazolona
-
- Produtos formados não apenas na Reação de Maillard, mas também em outros processos que envolvem aquecimento (aquecimento de óleos, frituras, assados)
 - Necessário desenvolver estratégias que reduzam a formação destes compostos

Fatores que influenciam a Reação de Maillard

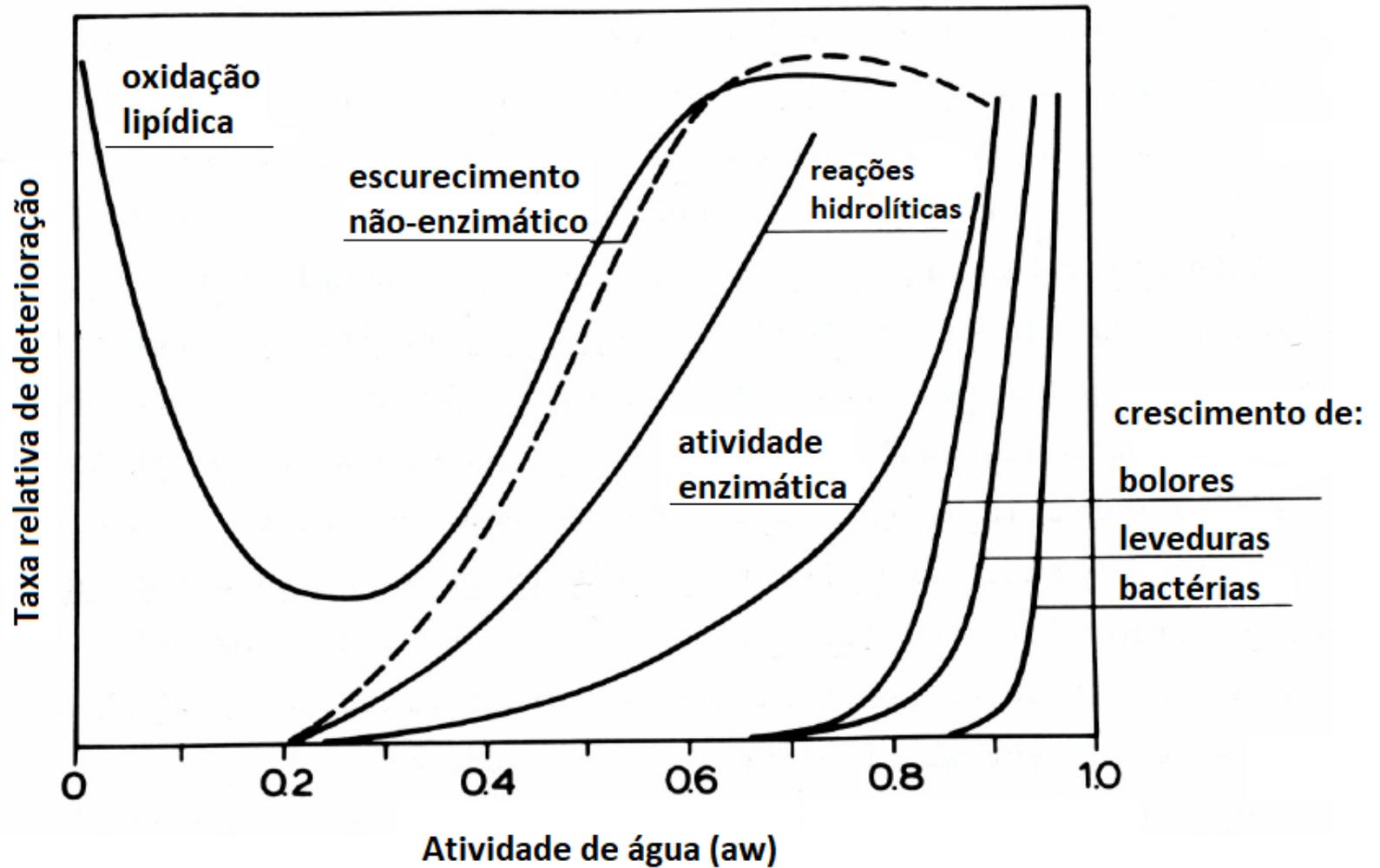
Açúcares

- Açúcares na forma acíclica
- Açúcares redutores
- Pentoses > hexoses > dissacarídeos > oligossacarídeos
- Entre os hexoses:
- A reatividade diminuiu na ordem :
- D-frutose > D-galactose > D-manose > D-glucose
- A forma de % de cadeia aberta aumentam com temperatura e pH

Fatores que influenciam a Reação de Maillard

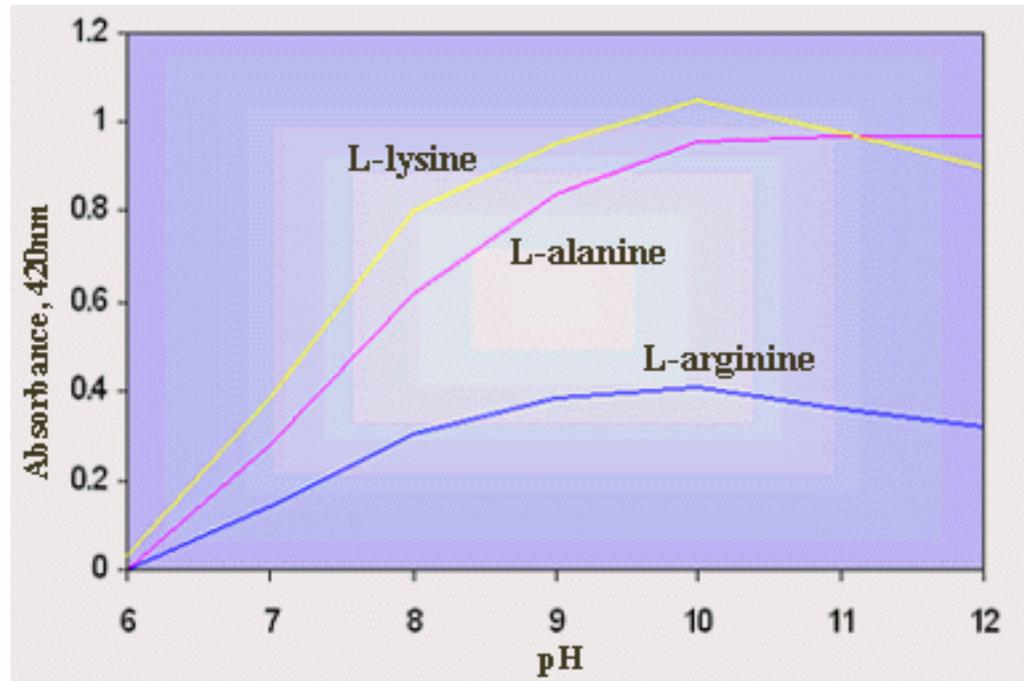
- Aminas (em grande parte, aminoácidos)
 - Atuam como nucleófilos
 - Aminoácidos básicos (lisina, arginina) e hidroxílicos (treonina, serina) reagem fortemente com compostos redutores
 - Importante para a formação do aroma ⇒ **Degradação de Strecker**
- Ácido ascórbico ⇒ sofre oxidação
- Compostos fenólicos ⇒ podem reagir com produtos de polimerização (melanoidinas)

Atividade de água



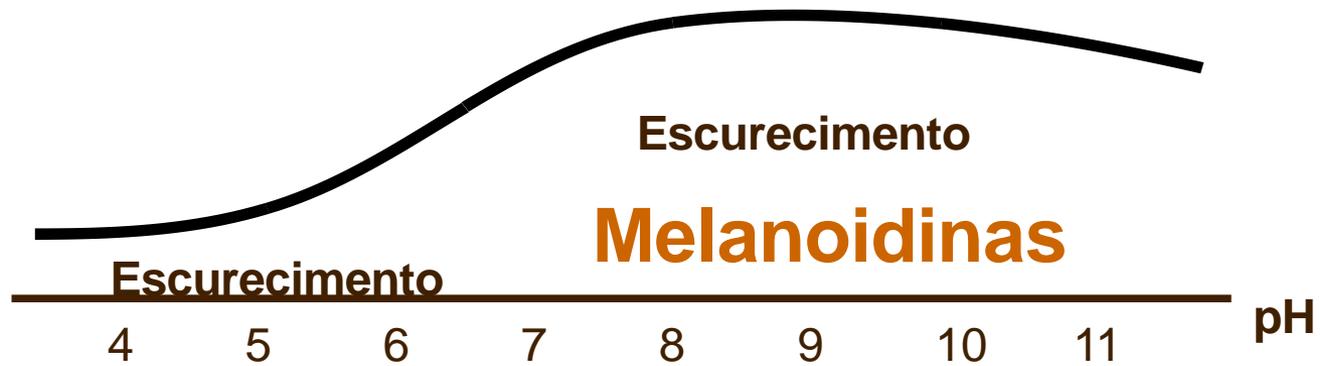
pH

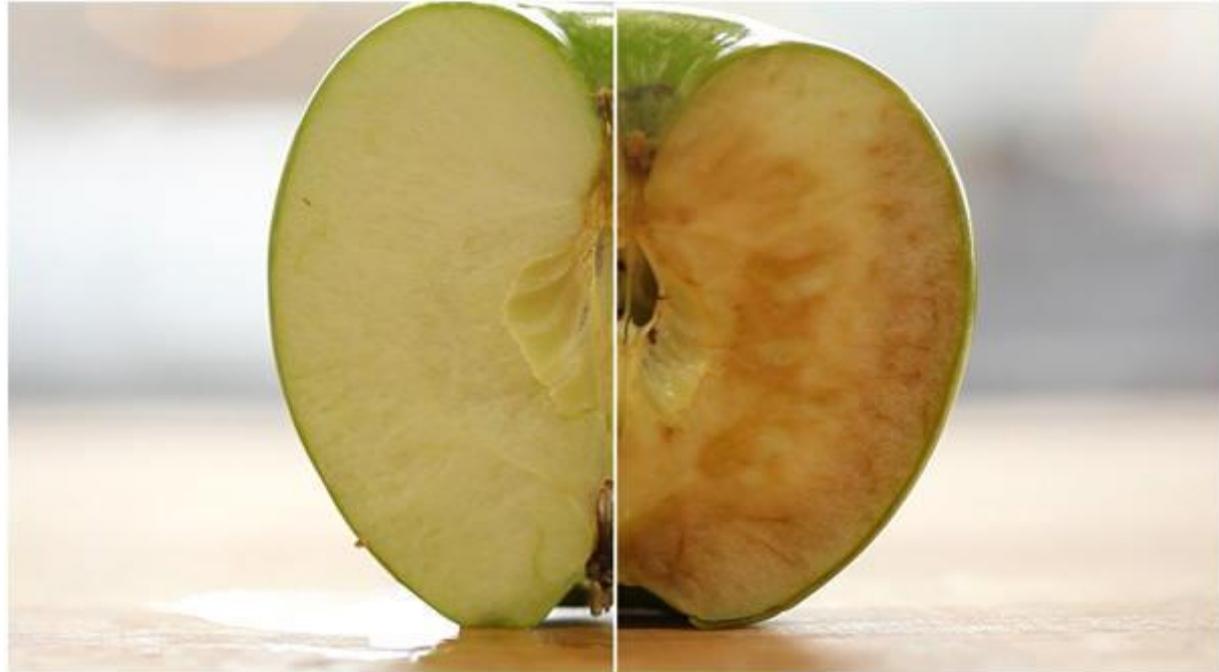
- O pH influencia a proporção de produtos formados
- A taxa de formação de cor pode ser reduzida pela diminuição do pH
- Sob condições alcalinas, a via de 2,3-enolização é favorecida



Formação de glicosilaminas em função do pH. Reação da lisina (amarelo), alanina (rosa) e arginina (azul) com D-glicose a 121°C for 10 min

Efeito do pH na Formação de Melanoidinas

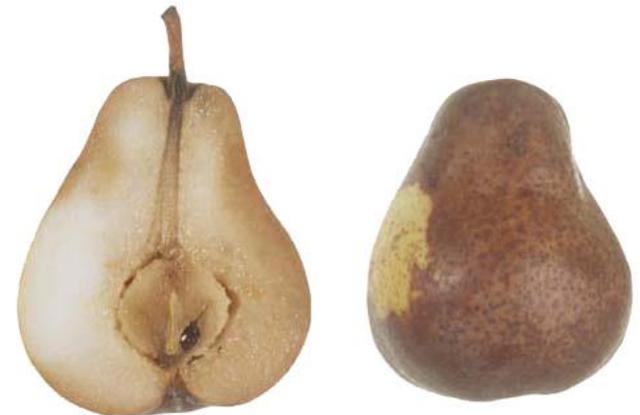




Escurecimento enzimático

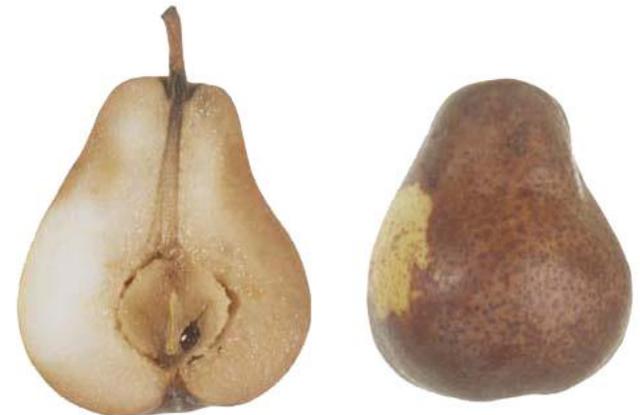
Escurecimento enzimático

- Ocorre em muitas frutas e vegetais
- Quando o tecido é cortado ou descascado, escurece rapidamente exposto ao ar como resultado da conversão de compostos fenólicos em melanoidinas marrons
- Também pode ocorrer por uma série de desordens fisiológicas após a colheita e armazenamento
- Catalisado por 2 tipos de reações (Monooxigenase e Oxidase)
- Ativo entre pH 5-7



Escurecimento enzimático

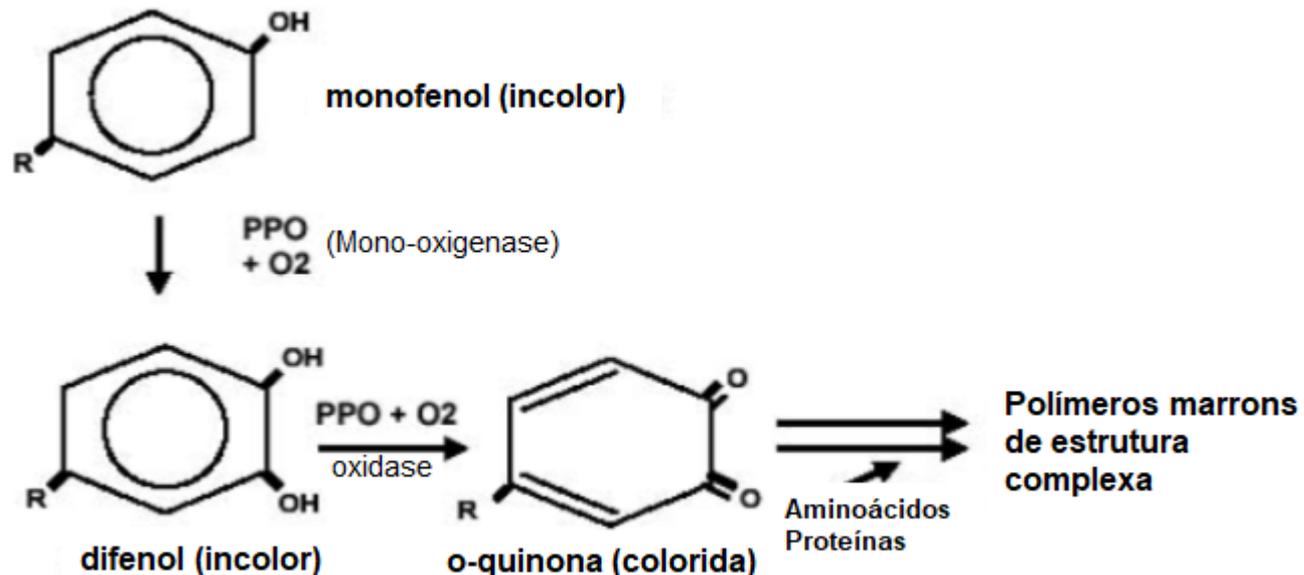
- As perdas nutricionais podem incluir redução no conteúdo de Vitaminas devido a reação com as o-quinonas
- Redução no teor de compostos fenólicos, classe de compostos bioativos importante encontrada em todos os frutos e hortaliças, em maior ou menor concentração
- Perda de qualidade sensorial (aroma e gosto alterados) e da qualidade visual do produto



Polifenol Oxidase

PolyPhenol Oxidase (PPO)

- Principal enzima relacionada ao escurecimento enzimático em vegetais
- Necessita de cobre como co-fator
- Cataliza a reação com 2 tipos de atividade – Mono-oxigenase e Oxidase



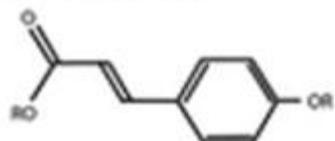
- A formação de quinonas é dependente da enzima e do oxigênio
- Uma vez que ocorre a formação de o-quinonas, as reações subsequentes ocorrem espontaneamente e não dependem mais do oxigênio ou da enzima

Compostos fenólicos

- Os compostos fenólicos são amplamente distribuídos no reino vegetal e são considerados metabolitos secundários.
- Estruturalmente, contém um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila, juntamente com vários outros substituintes
 - Fenólicos simples
 - Derivados de ácido cinâmico
 - Flavonóides



Ácidos fenólicos

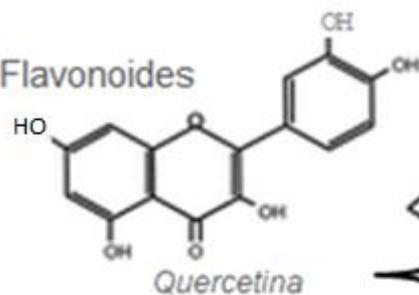


Ácido *p*-cumárico
Ácido clorogênico
Ácido caféico



Ácidos hidroxicinâmicos

Flavonoides



Flavonas

Quercetina



Isoflavonas

Genisteína



Antocianinas

Antocianinas



Flavanonas

Naringina
Hesperidina

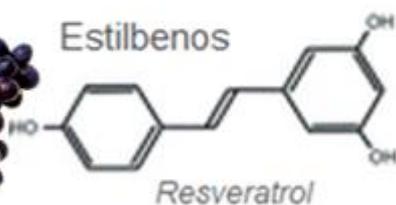


Flavanóis

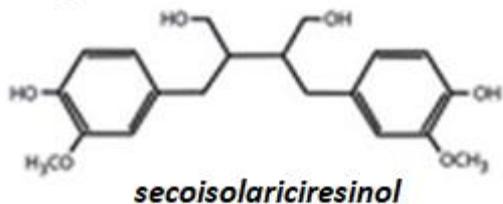
Epicatequina
Catequina
Epigallocatequina
Epicatequina galato
Epigallocatequina galato



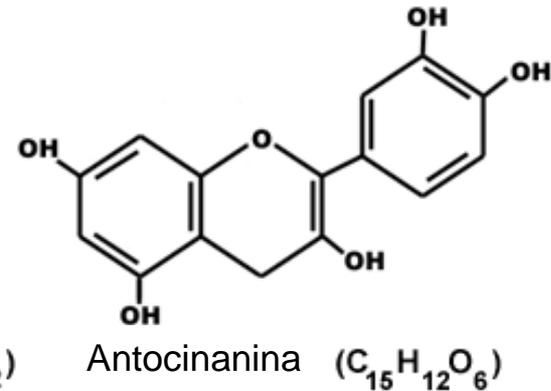
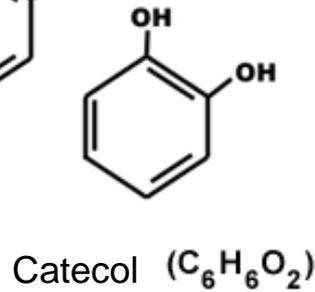
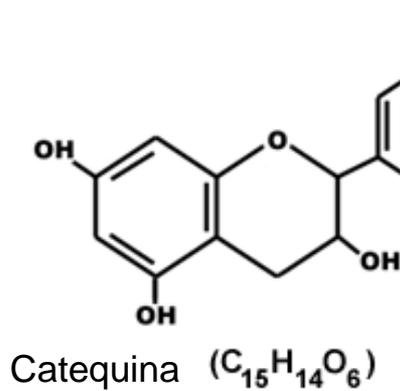
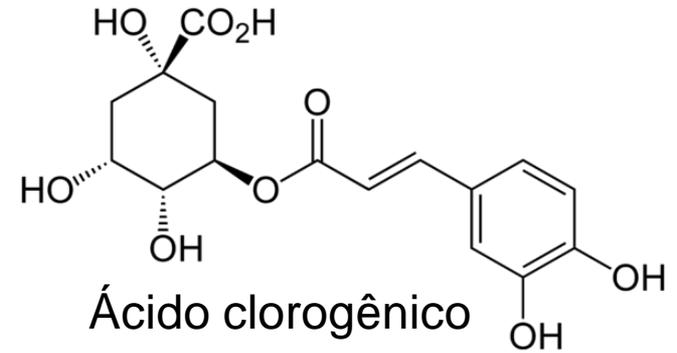
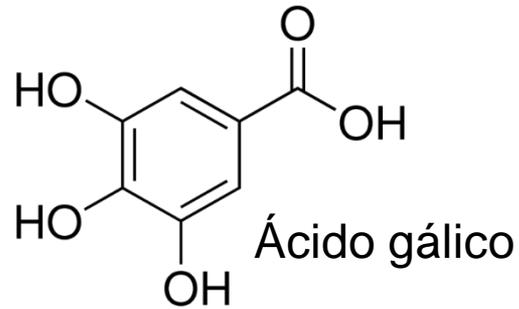
Estilbenos



Lignanós



Compostos fenólicos



Defeitos no manejo Pós-colheita

Muitas técnicas são utilizadas para aumentar a vida pós-colheita de frutas e hortaliças

❑ Armazenamento em atmosfera controlada

- Câmaras com controle da concentração de CO_2 e O_2
- Alta concentração de CO_2 e baixa de O_2 inibem respiração, reduzem metabolismo, aumentando vida pós-colheita

❑ Atmosfera modificada

- Uso de embalagens e filmes plásticos pouco permeáveis a O_2 e CO_2
- Respiração da fruta ou hortaliça leva a aumento da conc. de CO_2 dentro da embalagem e permite pouca entrada de O_2 .
Efeitos: inibição de respiração, redução de metabolismo, aumento da vida pós-colheita

❑ Ambas as técnicas podem ser associadas com refrigeração



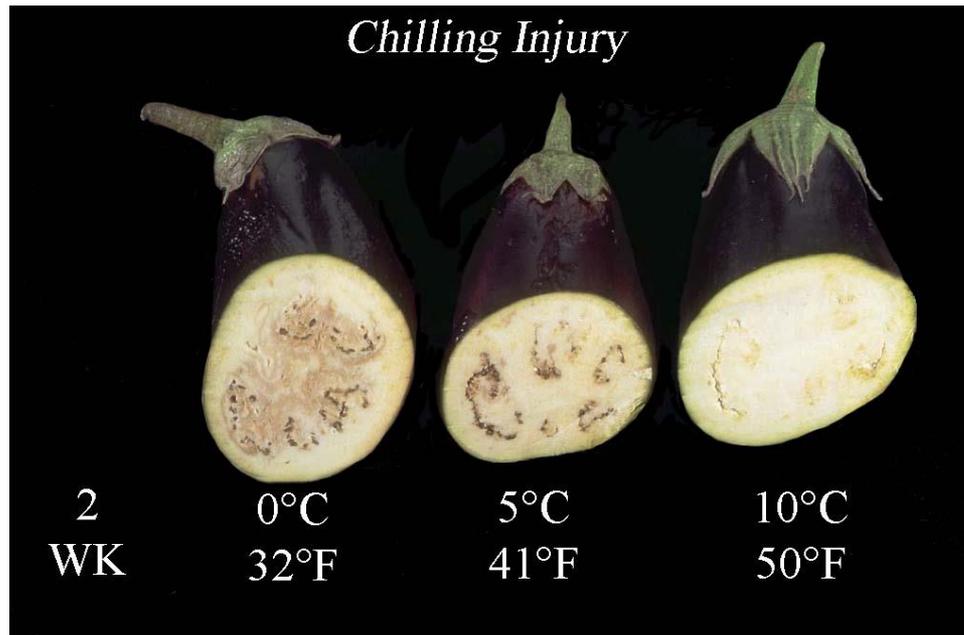
Câmara de atmosfera controlada



Embalagens com atmosfera modificada

Defeitos no manejo Pós-colheita

- ❑ Controle inadequado da Atmosfera Controlada, Modifica ou do uso da refrigeração pode levar a injúrias em frutos e hortaliças.
- ❑ O defeito mais visível é o escurecimento seja da parte interna e/ou da parte externa

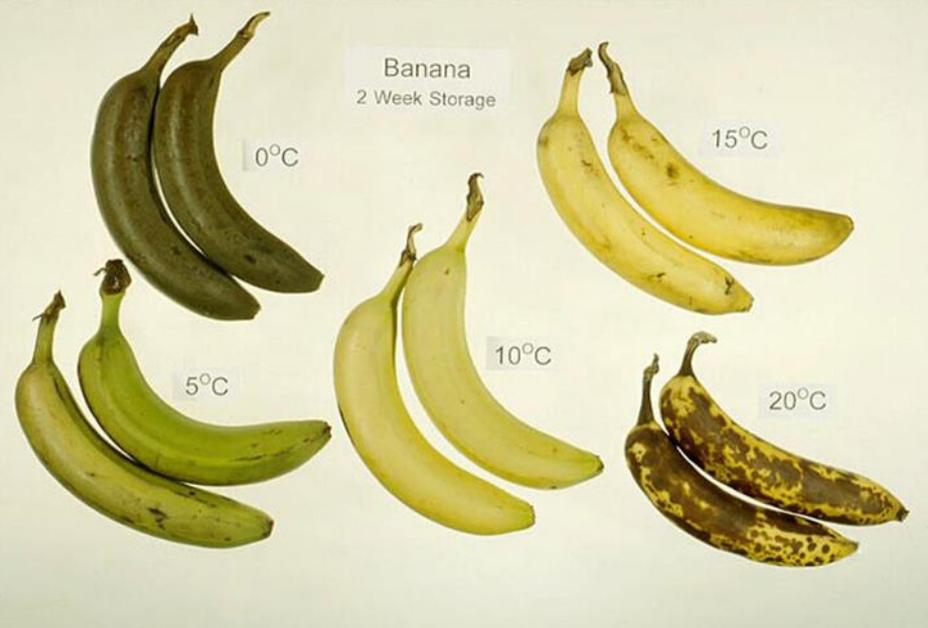


Injúria pelo frio

- ocasionada por exposição do fruto ou hortaliça a temperaturas abaixo do limite que suportam, por longo tempo.

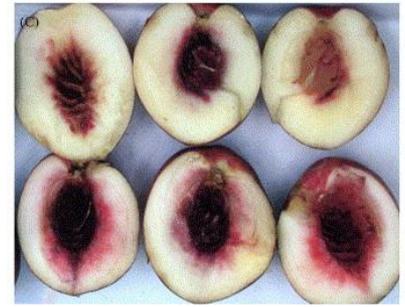
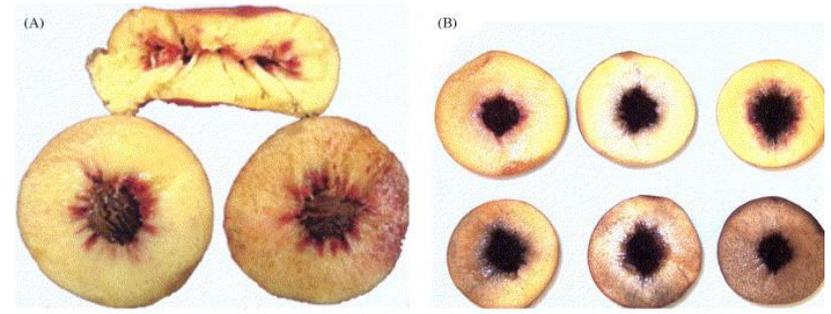
Cada produto possui uma temperature minima limite na qual pode ser armazenada sem que haja ocorrência do dano

Banana
2 Week Storage



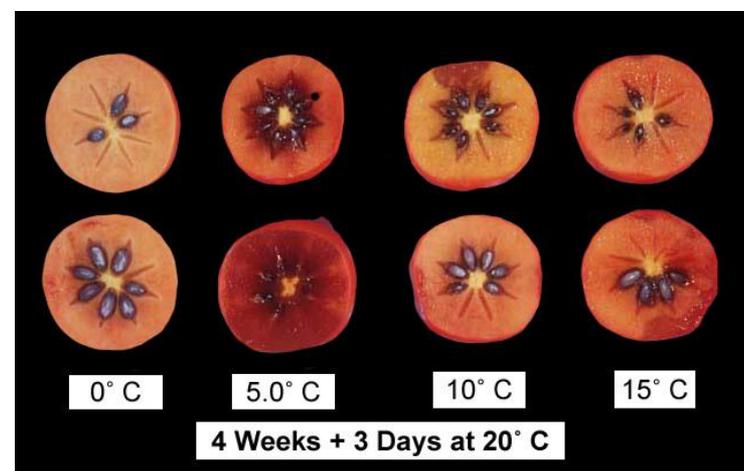
Pêssegos

Armazenados a 5°C por
2-3 semanas



Caqui

Obs: a 0°C o
fruto
praticamente
congela devido
a alta umidade.



CO₂ injury



Injúria por excesso de CO₂ em maçãs mantidas em atmosfera controlada



Controle do Escurecimento Enzimático

- Exclusão de oxigênio
 - Exclusão de oxigênio é possível pela imersão em água, xarope, salmoura ou por tratamento a vácuo.
- Uso de aquecimento
 - Branqueamento
- pH
 - Diminuição do pH
 - Uso de ácidos cítrico, málico, fosfórico e ascórbico

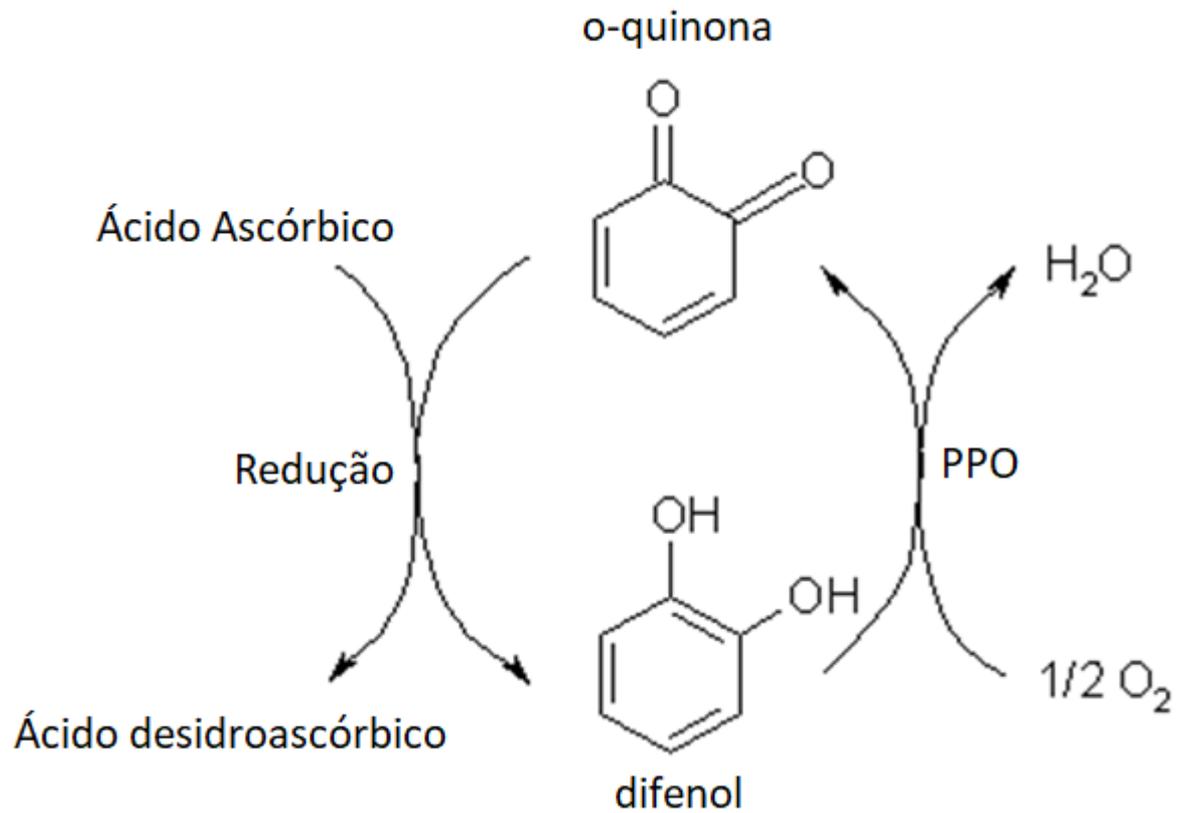


Controle do Escurecimento Enzimático

- Quelantes (remoção do cobre da PPO)
 - Fosfatos
 - EDTA
 - Ácidos orgânicos
- Agentes redutores
 - Sulfitos
 - Formação de produtos incolores com quinonas
 - Mudança na conformação da PPO
 - Ácido ascórbico e ácido eritórbito (isômero do ácido ascórbico)
 - cisteína
 - glutathiona



Mecanismo da prevenção de Escurecimento pelo Ácido Ascórbico





Obrigado!!