



USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental

Química de Alimentos

ÁGUA NOS ALIMENTOS - 1

Prof. Dr. João Paulo Fabi

ÁGUA NOS ALIMENTOS

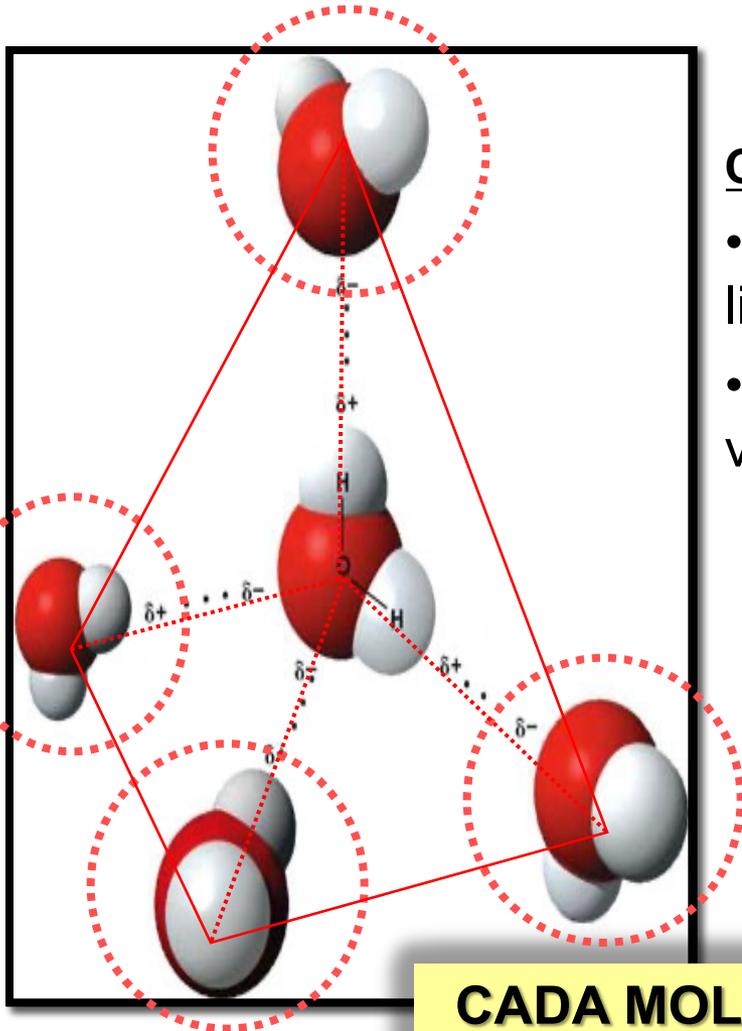
- Principal solvente dos metabolismos em geral:
 - Alterações:
 - *Químicas*
 - *Bioquímicas*
 - *Microbiológicas*

CONSERVAÇÃO DOS ALIMENTOS ATRAVÉS DA IMOBILIZAÇÃO / RETIRADA DA ÁGUA



ASSOCIAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO



CARACTERÍSTICAS

- são mais fracas ($2-40\text{kJ/mol}$) que as ligações covalentes (*cerca de 335kJ/mol*)
- apresentam comprimentos maiores e mais variáveis

– *forma tetraédrica:*

- *linhas das ligações covalentes*
- *linhas dos elétrons do O*

– *o igual número de grupos doadores e aceptores de é (2 cada)*

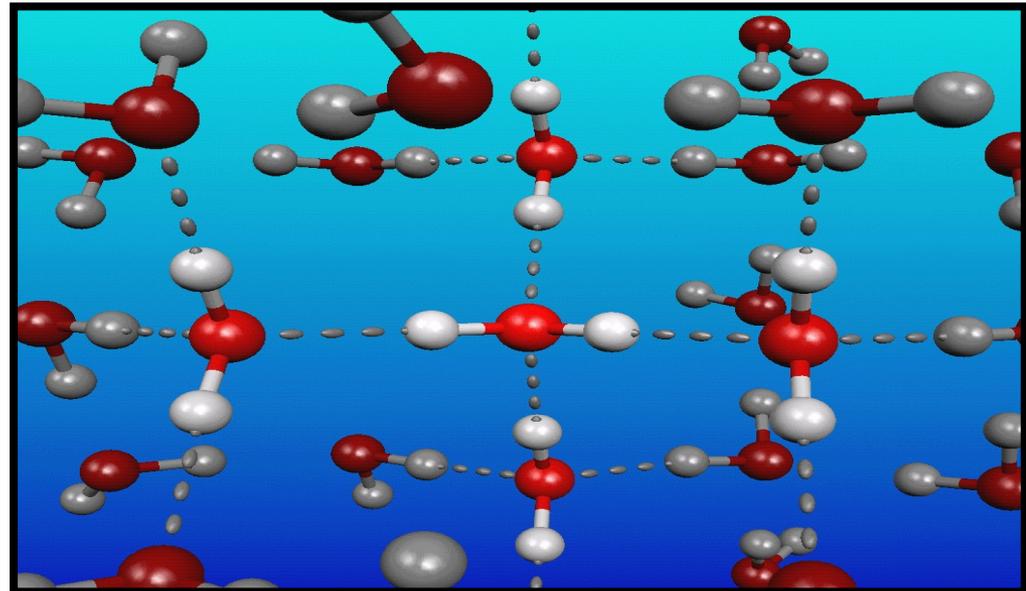
CADA MOLÉCULA DE ÁGUA PODE INTERAGIR COM OUTRAS QUATRO

ÁGUA PURA

A estrutura da água (líquida)

- “estrutura” de um líquido incerta;
- associação de estruturas que são interconvertidas rapidamente:
 - *no caso da água, as ligações de hidrogênio;*
 - *modelos de associação em tetraedros efêmeros e distorcidos.*

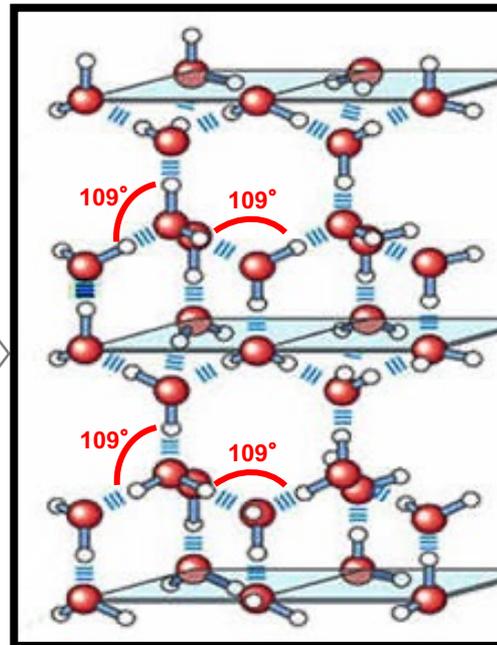
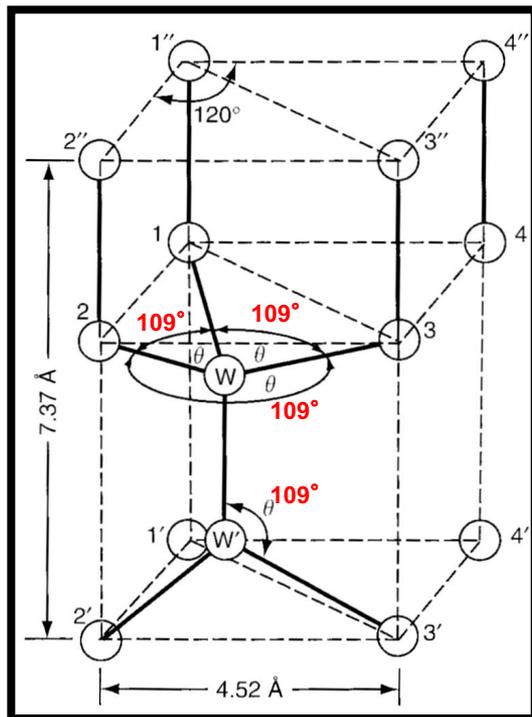
- 1) Modelo de misturas
- 2) Modelo contínuo
- 3) Modelo intersticial



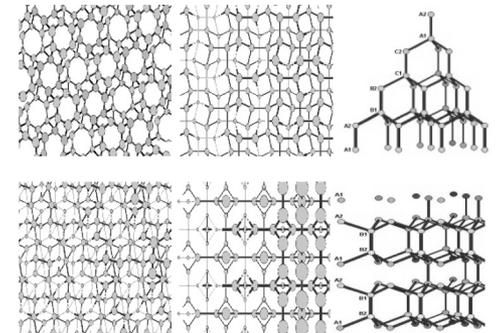
ESTRUTURAS EM SISTEMAS PUROS

A estrutura do gelo

- A água, com suas forças direcionadas tetraedricamente, cristaliza em estruturas abertas de baixa densidade
- O ângulo de ligação **O-O-O** é de **109°** (muito próximo do tetraedro perfeito)



Nove estruturas polimórficas cristalinas + **estado vítreo** + **estado amorfo** = **11** no total

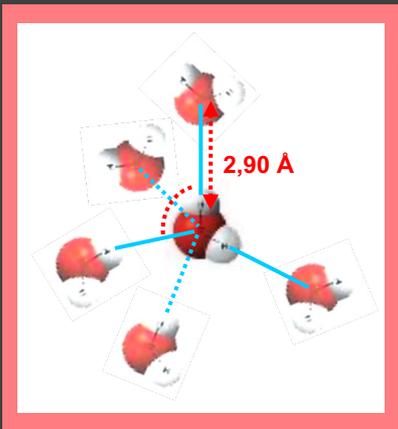


**APENAS A FORMA
HEXAGONAL É ESTÁVEL À
PRESSÃO NORMAL E 0° C**

Explicação para o comportamento da água:

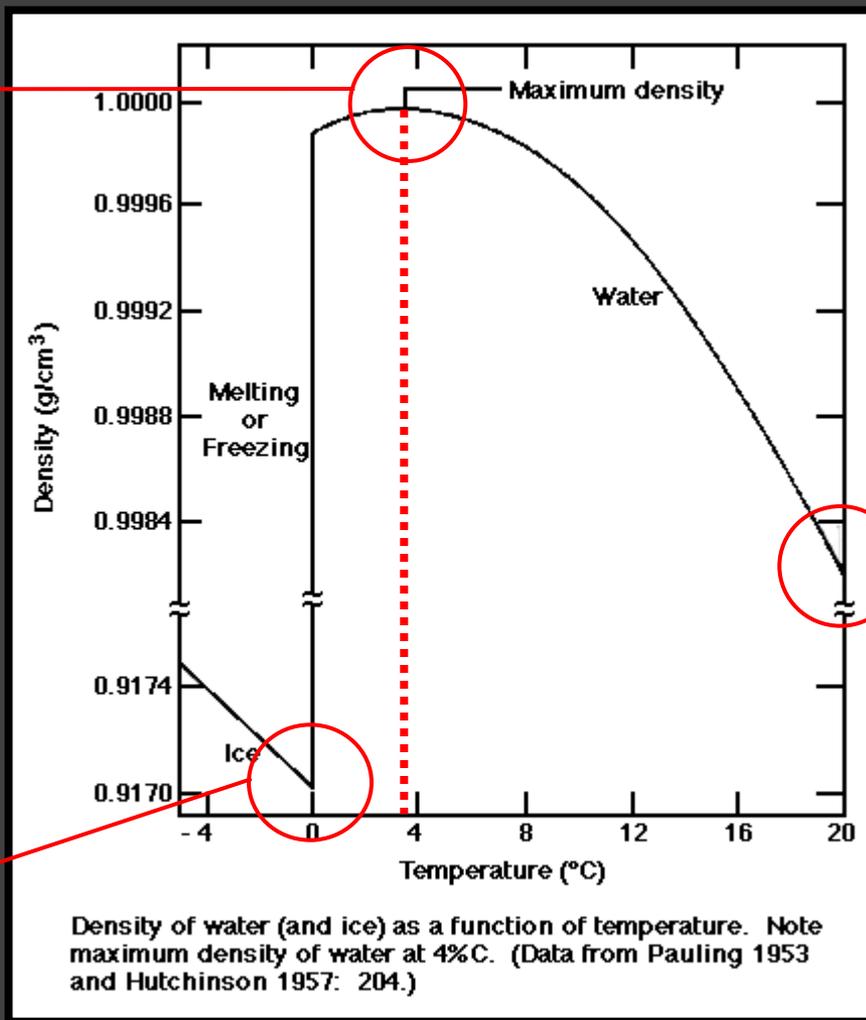
- ↓ **densidade quando há a formação de gelo**
- ↑ **densidade quando o gelo derrete**

3,98° C

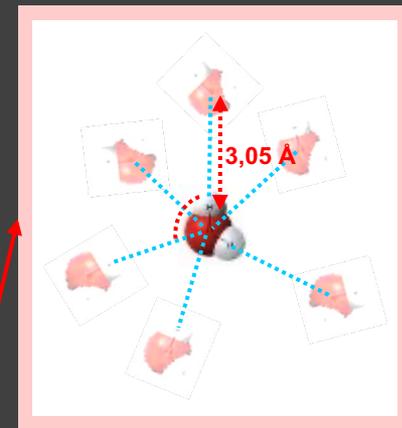


Menor número de ligações de H: 2º modelo do *tetraedro efêmero*
 ↓ volume, ↑ densidade

DENSIDADE DA ÁGUA

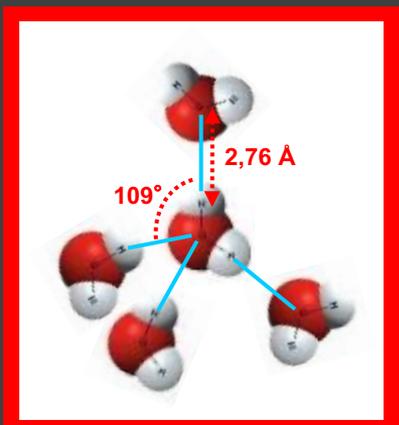


≥ 20° C

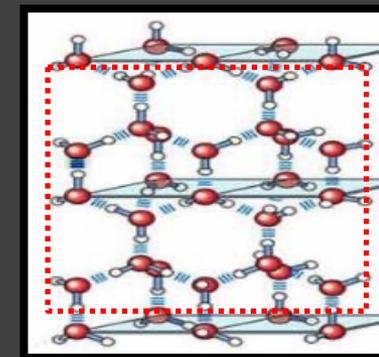


Maior número de ligações de H: 1º modelo do *tetraedro efêmero*
 ↑ volume, ↓ densidade

≤ 0° C



Número de ligações de H e distância molecular = modelo do *tetraedro perfeito*



ESPAÇO ENTRE OS TETRAEDROS ESTÁVEIS É MAIOR QUE OS ESPAÇOS DOS TETRAEDROS EFÊMEROS

↑↑↑ VOLUME
 ↓↓↓ DENSIDADE

CONGELAMENTO

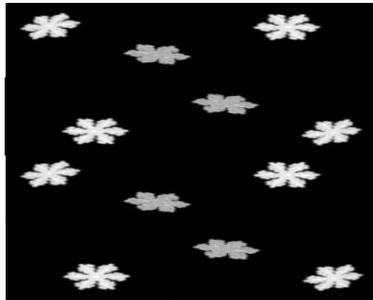
CRISTALIZAÇÃO DO GELO:

1. Super-resfriamento: água chega abaixo de 0°C sem congelar

2. Nucleação: quanto menor a temperatura, maior a taxa de núcleos

3. Crescimento de cristais:

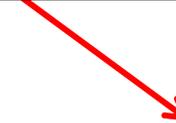
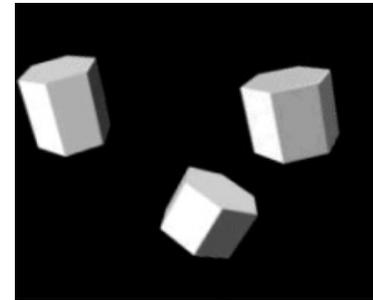
Temperatura de nucleação máxima << Temperatura de crescimento máximo



RESFRIAMENTO RÁPIDO

NUCLEAÇÃO > CRESCIMENTO

MUITOS cristais PEQUENOS



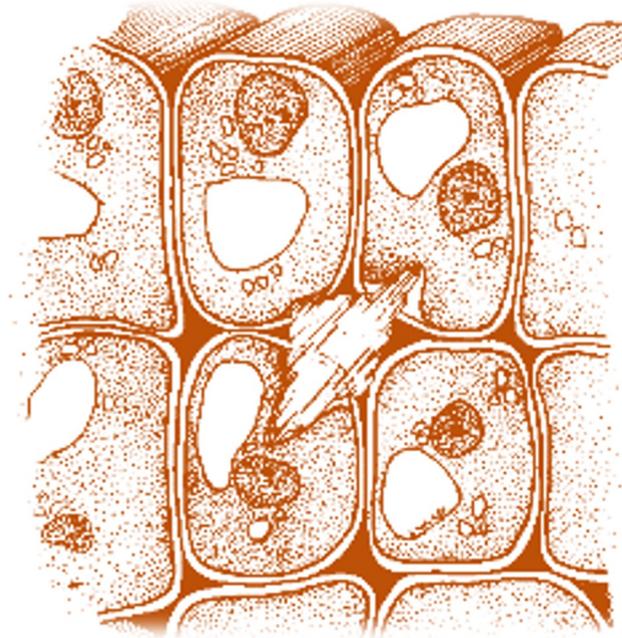
RESFRIAMENTO LENTO

NUCLEAÇÃO < CRESCIMENTO

POUCOS cristais GRANDES

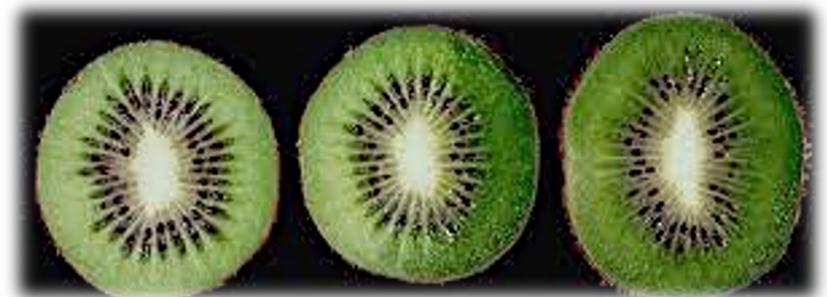
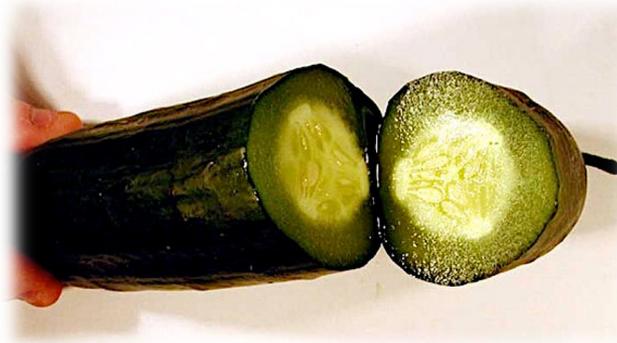
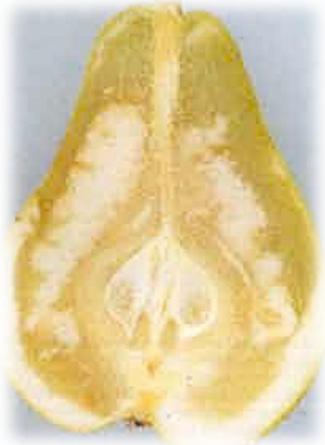
CONGELAMENTO

- Cristais maiores de gelo danificam tecidos e células
- Descongelamento: extravasamento do conteúdo
- Alteração das condições do alimento



CONGELAMENTO

- Cristais maiores de gelo danificam tecidos e células
- Descongelamento: extravasamento do conteúdo
- Alteração das condições do alimento



CONGELAMENTO

Congelamento rápido: menos tempo na temperatura de zona crítica



MAS APENAS ÁGUA PURA ESTÁ PRESENTE NOS ALIMENTOS?

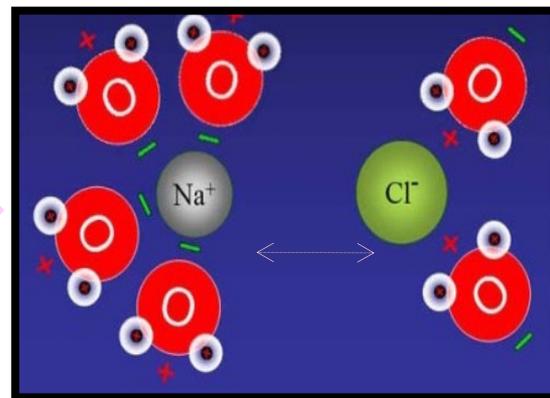
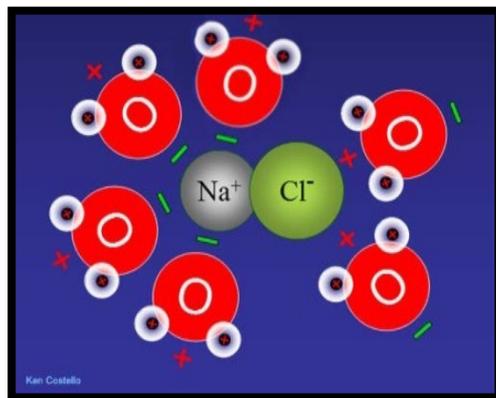
- mistura entre solutos e H_2O altera as propriedades de ambos:

INTERAÇÕES MOLECULARES

- cada tipo de soluto interage com a H_2O de diferentes maneiras:
 - *íons ou grupos carregados interagem (principalmente) por forças eletrostáticas:*
 - *alteram as configurações geométricas da H_2O*
 - *solutos hidrofílicos interagem (fortemente) com a água:*
 - *alteram as estruturas e a mobilidade da H_2O*
 - *grupos hidrofóbicos interagem (fracamente) com a água:*
 - *alteram as estruturas da H_2O*

Interações da água com íons e grupos iônicos

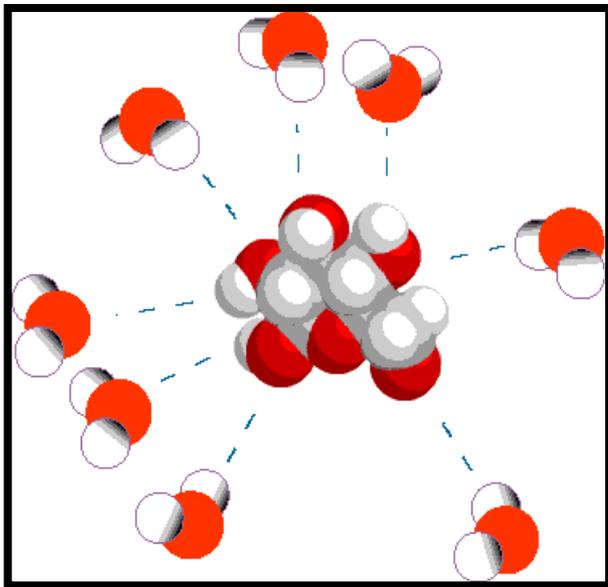
- ↳ influenciam a mobilidade das moléculas de água
- ↳ ligações de H < força eletrostática << ligações covalentes
- ↳ quebra a estrutura tetraédrica da água pura



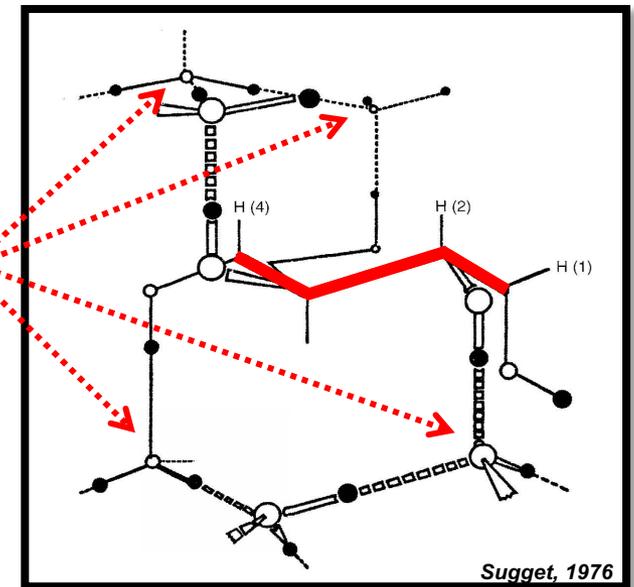
*interações
dipolo-íon*

Interações da água com grupos neutros capazes de realizar ligações de H

- ~ mesma intensidade das ligações de H da H₂O
- interações do tipo dipolo-dipolo
 - quebram a estrutura (ureia) ou estabilizam a estrutura (carboidratos) tetraédrica da água

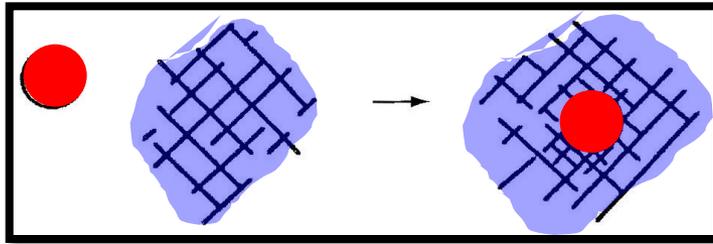


**ARRANJO
TETRAÉDRICO
ESTÁVEL**



Interações da água com substâncias não polares

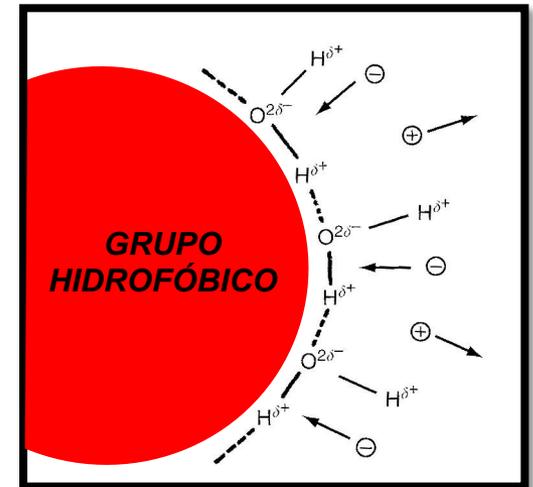
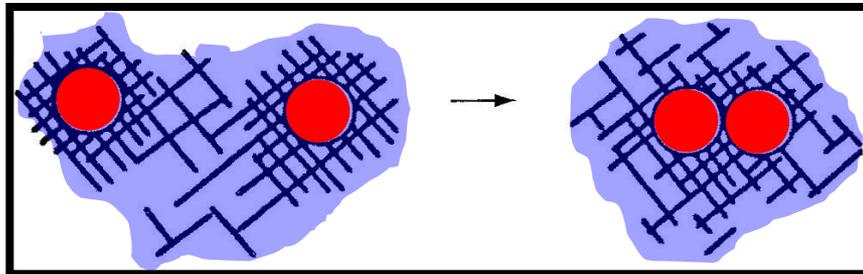
- ↳ H_2O + substâncias hidrofóbicas → termodinamicamente desfavorável
- ↳ mas a hidratação hidrofóbica é um ajuste do sistema para minimização



↳ hidratação → desfavorável:

- dois grupos apolares se associam
- termodinamicamente favorável

↳ interação hidrofóbica



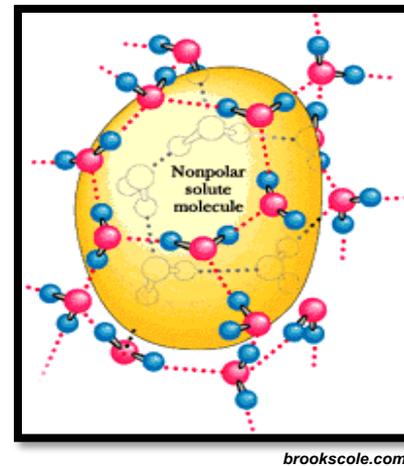
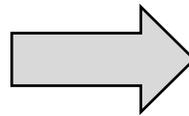
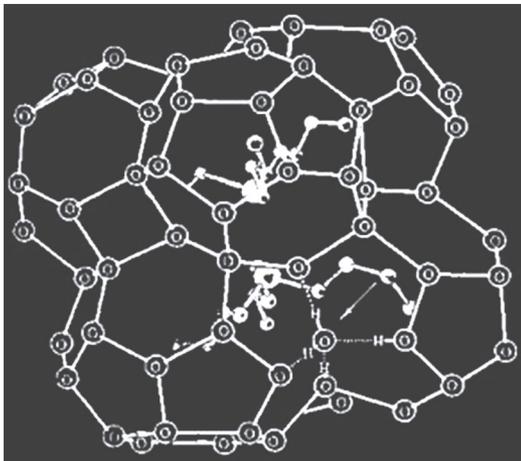
Interações da água com substâncias não polares

1- Formação de clatratos de água

2- Associação da água com grupos hidrofóbicos em proteínas

Composto de inclusão → estrutura semelhante a uma gaiola

- ligações de H capturam fisicamente a molécula apolar



- *Estrutura mais extrema da água como resposta a substâncias apolares*
- *Forças de van der Waals (água-molécula apolar)*
- *A molécula apolar da cavidade possui livre rotação*

Interações da água com substâncias não polares

1- Formação de clatratos de água

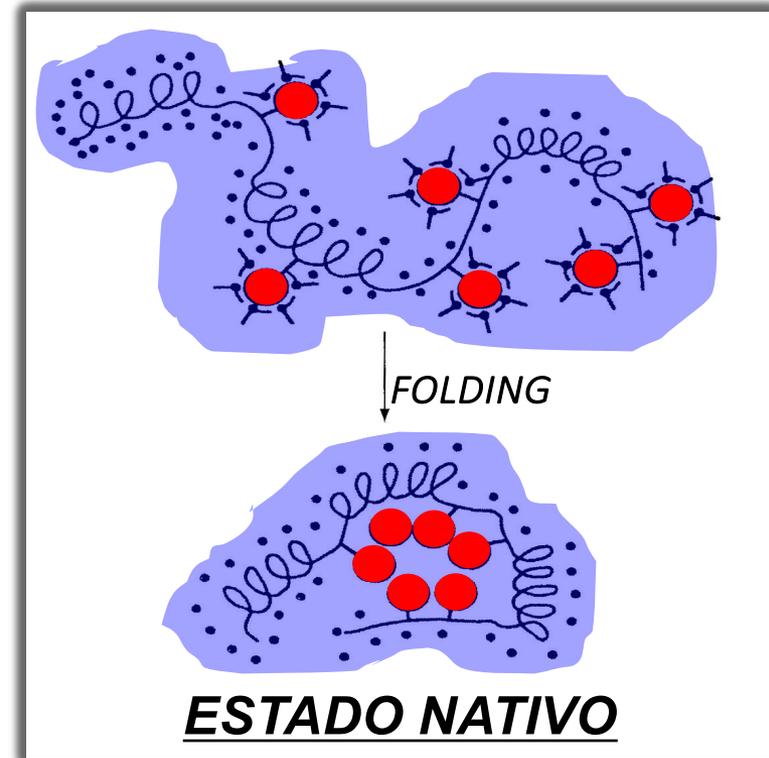
2- Associação da água com grupos hidrofóbicos em proteínas

Exposição dos grupos apolares das proteínas não é termodinamicamente favorável:

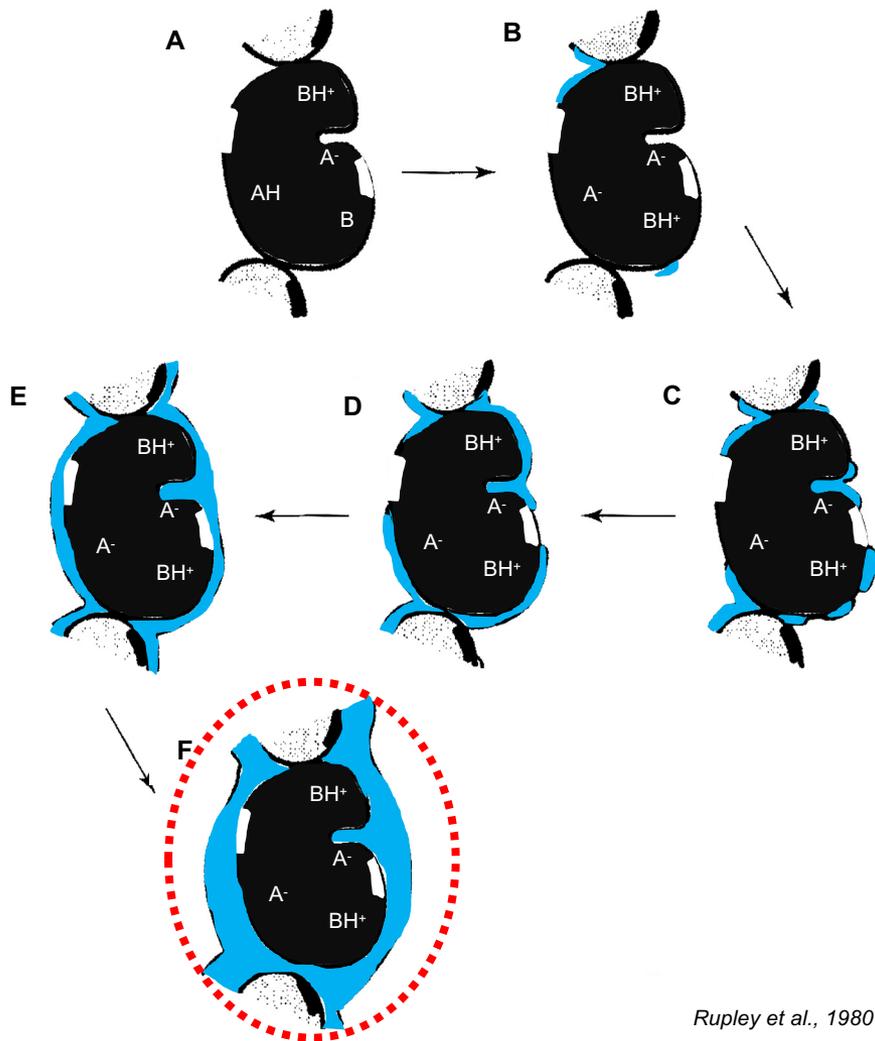
- interação hidrofóbica → clatratos

A interação hidrofóbica é a força motriz para o dobramento das proteínas para formação de estruturas terciárias

- *também existem as chaperonas moleculares*



INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS



Rupley et al., 1980

A-B: água ligada (*início hidratação*)

B-C: água de hidratação

C-D: água de hidratação
(+ *multicamadas*)

D-E: água adsorvida fisicamente

E-F: água livre
(*alimento hidratado*)

Nem todas as moléculas de água interagem da mesma maneira: umas menos disponíveis (A-C) e outras mais disponíveis (E-F)

INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS

Interação da água com a matriz dos alimentos:

1. Água ligada / monocamada (0,5 ± 0,4%):

- associada com compostos hidrofílicos
- monocamada contínua ao redor da molécula
- ligação de H com compostos + grupos carregados
- não congela até -40°C
- não atua como solvente
- não cresce microrganismos

INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS

2. Água de hidratação ($3 \pm 2\%$):

- multicamadas adicionais aos compostos hidrofílicos
- ligações de H (água-água)
- não congela até -40°C
- limitada capacidade como solvente
- não cresce microrganismos

INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS

3. Água livre (até 96%):

- comporta-se como água pura
- removida com facilidade
- pode estar adsorvida fisicamente (+ difícil de retirar)
- atua como solvente
 - reações químicas e enzimáticas
 - crescimento microbiano

Quantidade de água de um alimento \neq Água livre de um alimento?

Qual a implicação para a conservação dos alimentos?

INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS

ATIVIDADE DE ÁGUA (A_a): medida do estado de energia da água em um sistema (qualitativa). Uma qualidade interna que não depende da quantidade da amostra

A “atividade de água” (A_a) é derivada da razão:

$$A_a = (f / f^\circ)_T$$

f = fugacidade do solvente (tendência do solvente escapar da solução)

f[°] = fugacidade do solvente puro (estado definido como padrão)

T = temperaturas constantes

Fugacidade: função termodinâmica dependente da pressão

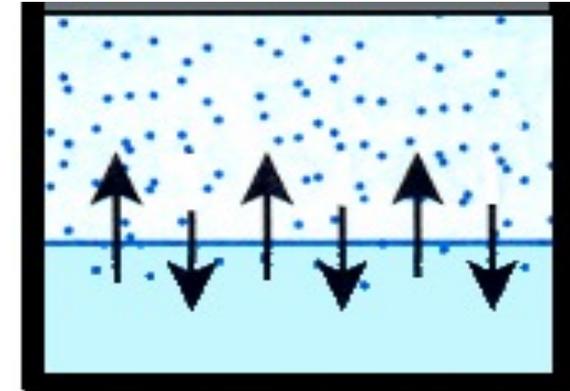
INTERAÇÃO ÁGUA - ALIMENTOS

ATIVIDADE DE ÁGUA E PRESSÃO DE VAPOR RELATIVA

Considerando os alimentos sob baixas pressões (**pressão ambiente**):

$$(f / f^{\circ})_T \approx (p / p^{\circ})_T (\neq 1\%)$$

Pressão de vapor relativa $(p / p^{\circ})_T$: pressão exercida por um vapor quando em equilíbrio



$$A_a \approx (p / p^{\circ})_T$$

$(p / p^{\circ})_T = \text{PVR} = \text{equilíbrio termodinâmico}$



**Facilmente
analisado**

ATIVIDADE DE ÁGUA (Aa) E UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO (URE)

$Aa \approx (p/p^0)_T$ = pressão de vapor relativa (PVR);

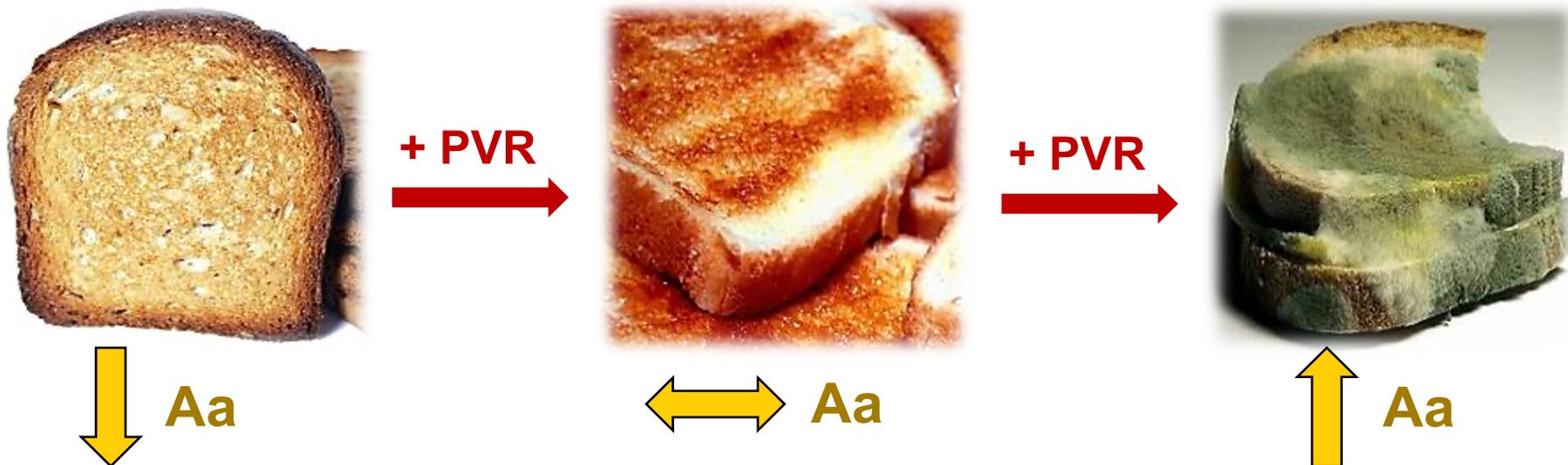
Alimento: **PVR** = **URE** = Umidade Relativa de Equilíbrio:
expressa em porcentagem (%)

$URE_{amostra}$ = equilíbrio (peso constante) em uma câmara fechada: medição da pressão ou umidade relativa dentro da câmara (*manômetros, higrômetros, instrumentos de ponto de orvalho*)

$$Aa = \frac{\text{Umidade Relativa Ambiente (em \%)}}{100}$$

ATIVIDADE DE ÁGUA (Aa) E UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO (URE)

- Permite quantificar a intensidade de ligação entre a água e os nutrientes de um alimento;
- Reflete a quantidade de água disponível para as *reações químicas*, *congelamento* e *crescimento de microrganismos*;
- Determinação do prazo de validade do produto.



Atividade de água e crescimento de microrganismos em diferentes alimentos

Aa	Alimentos	Microrganismos
0,98 – 0,999	Leite, carne e pescado “ <i>in natura</i> ”, verduras em salmoura enlatadas, frutas enlatadas em calda fina	<i>Salmonella, Campylobacter, Yersinia, E. coli, Shigella, Clostridium, S. Aureus, B. cereus</i>
0,93 – 0,97	Leite evaporado, carnes curadas enlatada, carnes e pescados levemente salgados, salsicha, fruta enlatada em calda concentrada, pão.	<i>S. aureus, Vibrio parahaemolyticus</i> ; os citados acima crescem lentamente ou param sua reprodução.
0,85 – 0,92	Leite condensado, queijo Cheddar, carne seca, presunto cru e cozido, bacon.	<i>S. aureus</i> , mas sem produção de enterotoxina. Bolores micotoxigênicos.
0,60 – 0,84	Farinha, cereais, frutas secas, ovos e verduras desidratados, geleias e doces, pescados altamente salgados, melado, alguns queijos curados.	Não há crescimento de bactérias patogênicas.
< 0,60	Doces, chocolate, mel, talharine, Biscoitos, batata frita e salgados de milho	Não há crescimento microbiano mas permanecem viáveis.

Fonte: International Association of Milk, Food and Environmental Sanitarians - IAMFES (1991)

ATIVIDADE DE ÁGUA (Aa) E UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO (URE)

**Conteúdo total
de água no
alimento**



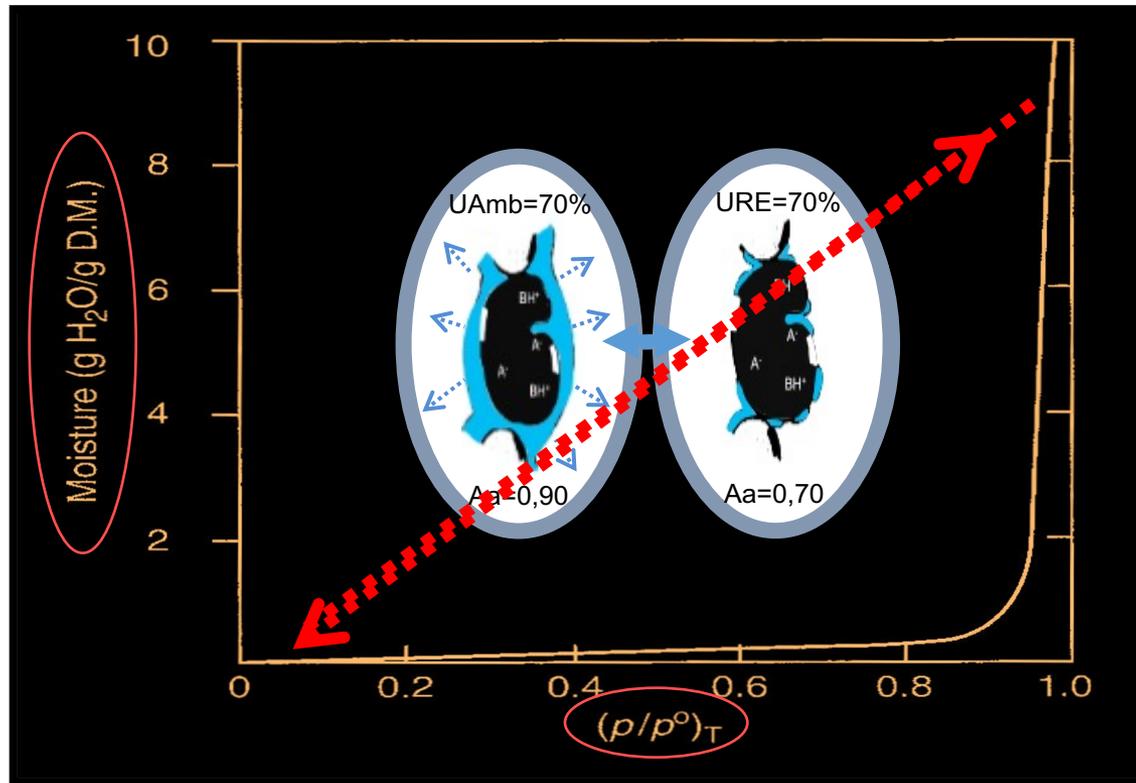
**Atividade de
água no
alimento**

COMO ESTIMAR essa diferença?

COMO MEDIR essa diferença?

ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE (ISUs)

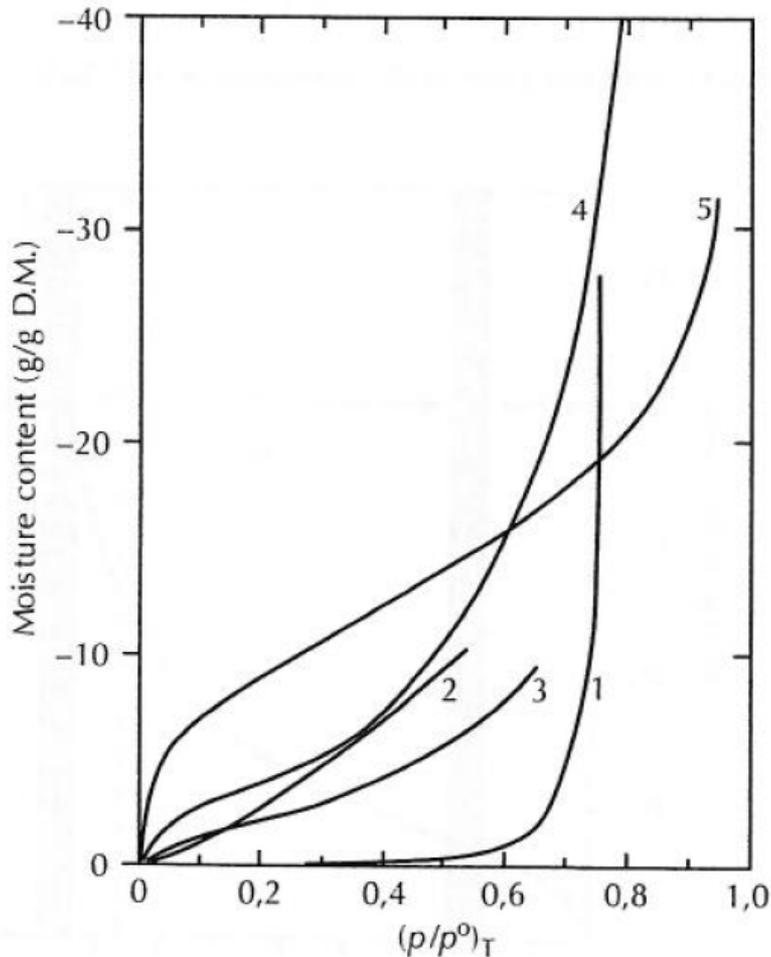
Representação gráfica da quantidade de água retida (*adsorção*) ou perda (*dessorção*) por um alimento em função do seu conteúdo de umidade e de sua A_a , quando estabilizado em uma URE.



Pressão de vapor relativa; A_a

Conteúdo de umidade

DIFERENTES TIPOS DE ISOTERMA PARA DIFERENTES ALIMENTOS



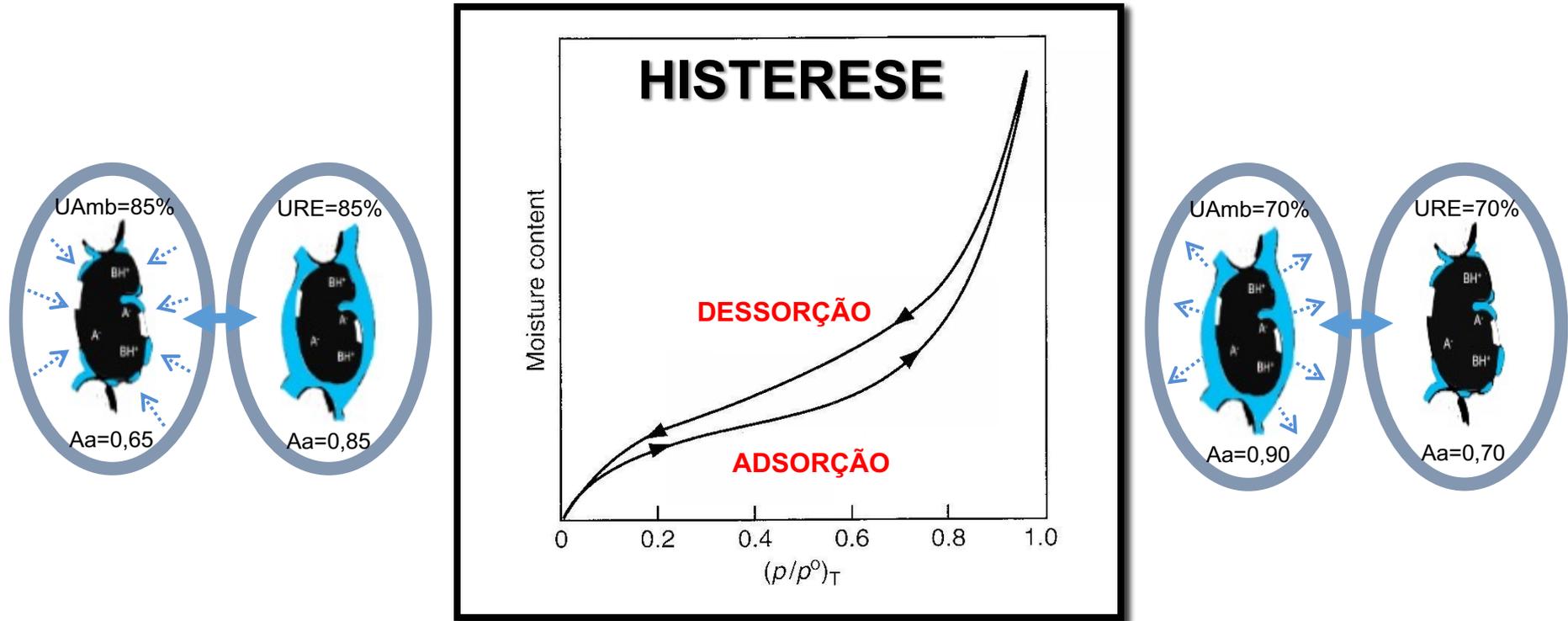
- 1- *confeito açucarado*
- 2- *pó de chicória*
- 3- *café torrado*
- 4- *pâncreas de porco em pó*
- 5- *amido de arroz*

ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE (ISUs)



ISOTERMAS DE ADSORÇÃO / DESSORÇÃO

- As ISUs podem ser obtidas por meio de adsorção (re-hidratação) ou dessorção (desidratação) de uma amostra

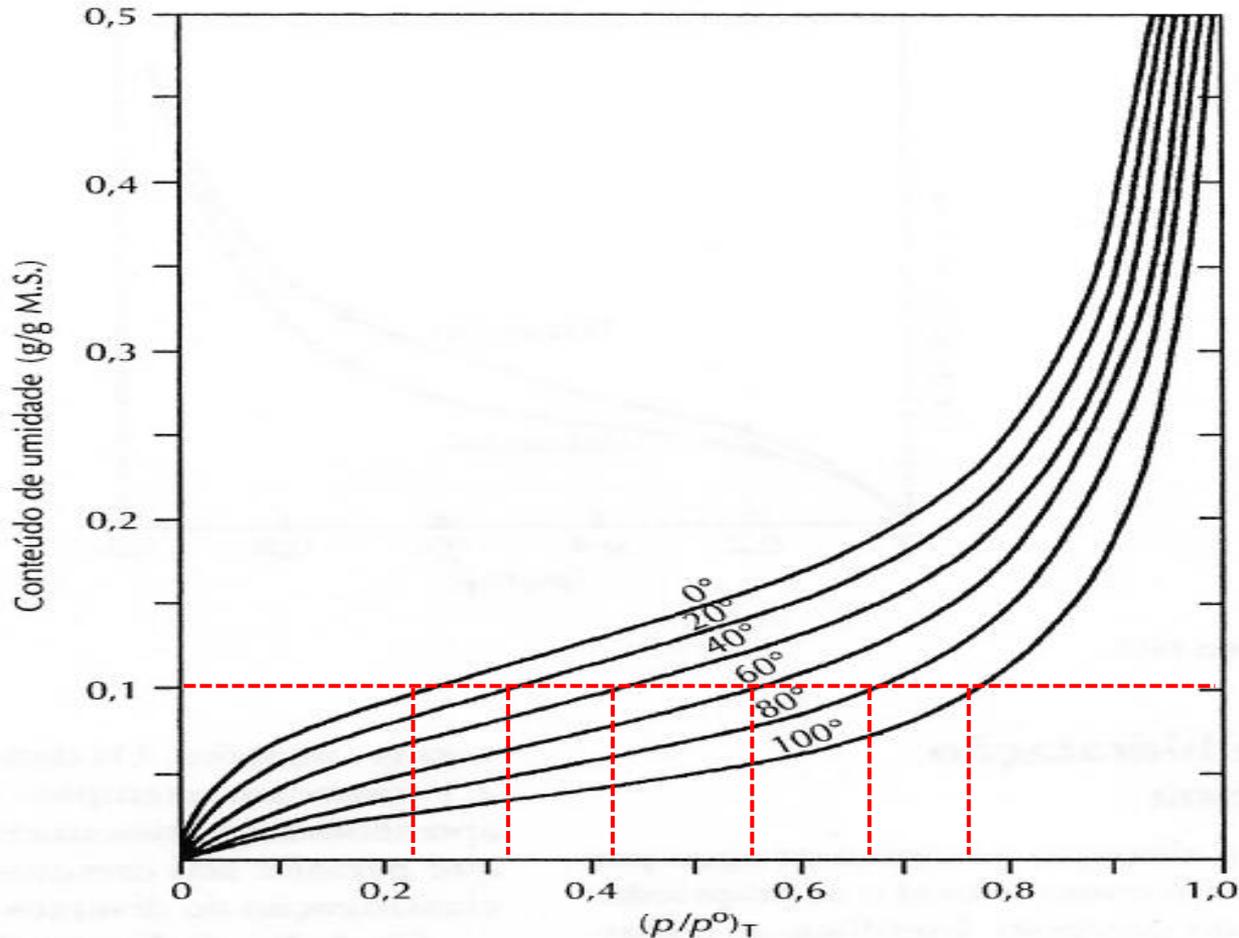


- Fenômeno cujos gráficos de adsorção / dessorção não se sobrepõem: um mesmo alimento pode ter comportamento diferente

ISOTERMAS DE SORÇÃO

PVR e Aa são dependentes da temperatura:

-ISUs também são dependentes da temperatura

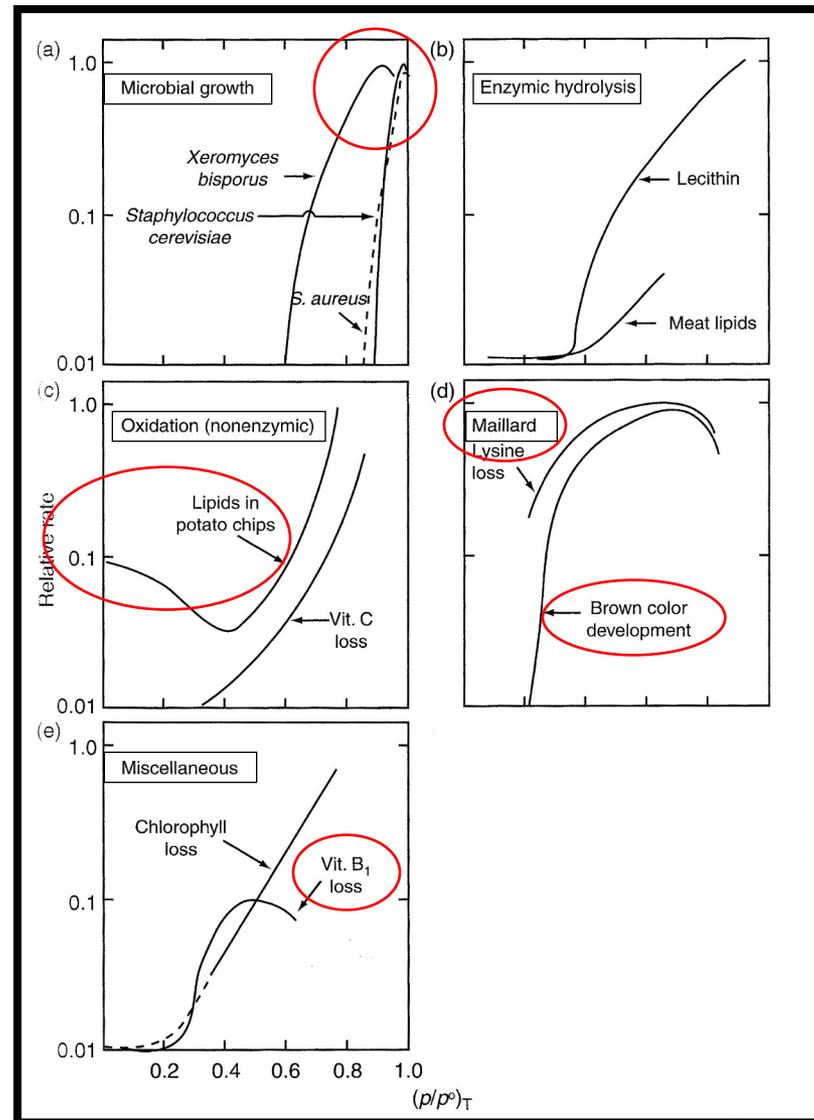


Isoterma de dessorção de batatas em diferentes temperaturas

PRESSÃO DE VAPOR RELATIVA, Aa E ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

maior PVR (Aa), mais reações específicas

- 1ª água ligada aos hidroperóxidos interferem na decomposição
- hidratação de íons metálicos pró-oxidantes
- a água adicionada aumenta a solubilidade do oxigênio
- permite a hidratação macromolecular, expondo mais sítios catalíticos



- Todas reações: conforme Aa aumenta, as reações aumentam (seguem as ISUs)
- Maior solubilidade
- Maior reatividade

- reações onde água é o produto
- add H₂O: ↓ conc. dos solutos, ↓ taxas das reações

PRESSÃO DE VAPOR RELATIVA, Aa E ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

APENAS EM TEMPERATURAS ACIMA DO PONTO DE CONGELAMENTO

Ex. duas amostras com mesma Aa (0,84) mas em temperatura diferentes (-20° C e +20° C)

1° caso: não ocorrerá crescimento de microrganismos / reações químicas diminuídas

2° caso: ocorrerá crescimento de microrganismos / reações químicas aumentadas

PVR e Aa podem não ser suficientes para determinar a estabilidade de um alimento

REFERÊNCIAS

- BELITZ, H.D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Food Chemistry. 4.ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- DAMODARAN, S., PARKIN, K.L. & FENNEMA, O.W. – Fennema's Food Chemistry, CRC Press, 2017. 1123p.
- DEMAN, J. M. Principles of Food Chemistry. [4 th ed] : Springer US, 2018.
- LAJOLO F.M., MERCADANTE A. Química e Bioquímica Dos Alimentos, Volume 2, Editora ATHENEU, 432 p., 2017;
- ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 1.