



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS**

Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental

## **Química de Alimentos**

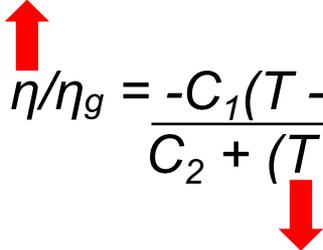
# **ÁGUA NOS ALIMENTOS - 2**

**Prof. Dr. João Paulo Fabi**

1- Imaginem que um mesmo alimento perecível teve parte dele armazenado em temperatura ambiente (20°C) e parte dele armazenado no freezer de casa (-20°C). Qual dessas partes vocês acham que irá deteriorar primeiro? Vocês acham que em ambas as situações o estudo da Atividade de água é suficiente para determinar o prazo de validade de um alimento?

# MOBILIDADE MOLECULAR ( $Mm$ ) E ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

- Décadas 60-70;
- Fase vítrea (amorfa) não congelada ao redor dos cristais de gelo;
- Materiais em estado vítreo (sistema alimentares) podem ter propriedades similares aos polímeros amorfos;
- Aplicação da equação **Williams-Landel-Ferry (WLF)**:

$$\log \eta / \eta_g = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$


$\eta$  = viscosidade à temperatura  $T$  do produto;

$\eta_g$  = viscosidade à temperatura  $T_g$  do produto (temperatura de transição vítrea);

$C_1$  e  $C_2$  = constantes.

- Quando a  $T$  na região WLF diminui,  $\eta$  aumenta rapidamente
  - o  $\uparrow$  da  $\eta$  =  $\downarrow$  mobilidade / difusão das moléculas existentes
- $\eta$  pode ser substituído por  $1/Mm$  (ou qualquer outro evento limitado por difusão)

**Ex: quando os alimentos são resfriados, a  $Mm$  diminui, diminuindo o fator de difusão  $D$  e as velocidades das reações (cenário + simples possível)**

- quando  $T$  diminui abaixo do congelamento, forma-se de gelo PURO
- gelo PURO se separa,  $\uparrow$  [solutos] na fase aquosa NÃO CONGELADA
- $\uparrow$  a probabilidade de colisões e interações,  $\uparrow$  velocidade das reações
- dependente do tamanho das moléculas do soluto:

- $\uparrow$  **concentração do ambiente** ( $\uparrow$  **TAMANHO**)  $\rightarrow$   $\downarrow\downarrow$   **$Mm$**

- Dessa forma, a  $Mm$  não é função somente da  $T$ , mas também da concentração do soluto e do tamanho de suas moléculas

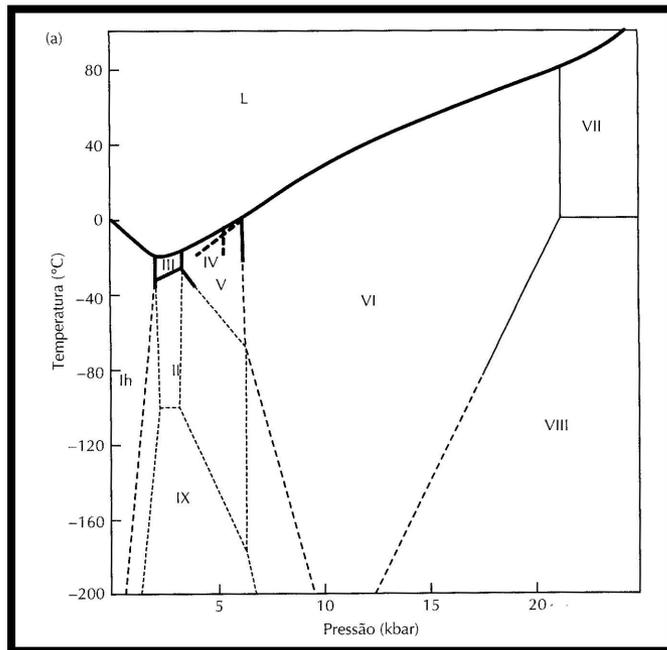
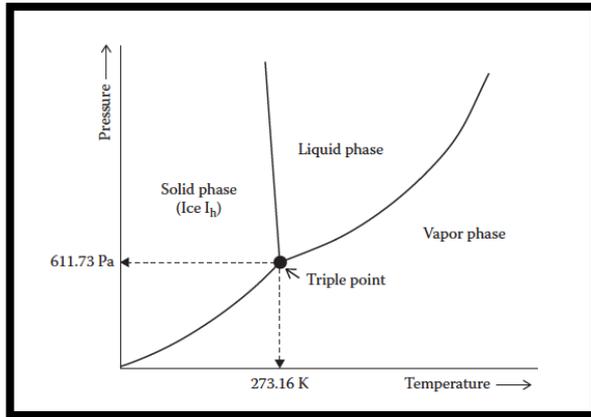
- Além do conceito de  $PVR$ , a  $Mm$  e todos os conceitos que a englobam, são importantes para a determinação da estabilidade dos alimentos

# ***Mm leva em consideração a difusão dos componentes na matriz alimentar – desidratados / congelados***

Exemplos de alterações em alimentos decorrentes da mobilidade molecular

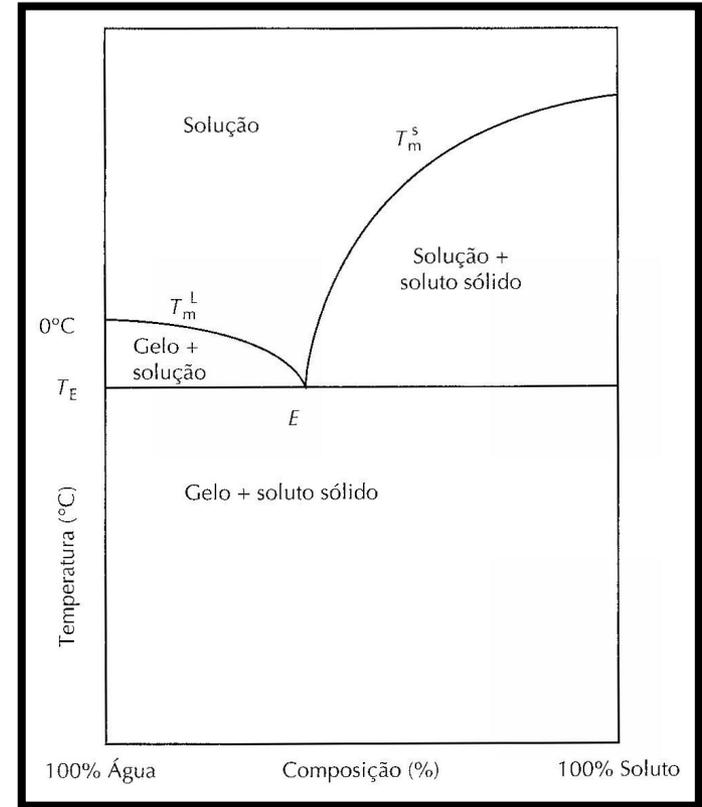
| <b>Alimentos com ↓<br/>quantidade de H<sub>2</sub>O</b> | <b>Alimentos com ↑<br/>quantidade de H<sub>2</sub>O</b> |
|---|---|
| <b>Cristalização e re-cristalização</b>                 | <b>Migração de umidade (gelo na tampa)</b>              |
| <b><i>Blooming</i> em chocolates</b>                    | <b>Cristalização da lactose (sorvetes, sobremesas)</b>  |
| <b>Atividade enzimática</b>                             | <b>Atividade enzimática</b>                             |
| <b>Reação de Maillard</b>                               | <b>Sinerese</b>   |
| <b>Gelatinização do amido</b>                           |   |
| <b>Retrogradação do amido</b>                           |   |
| <b>Inativação térmica de esporos microbianos</b>        |   |

# DIAGRAMA DE FASES



## ÁGUA PURA

diagrama de fases pressão X temperatura

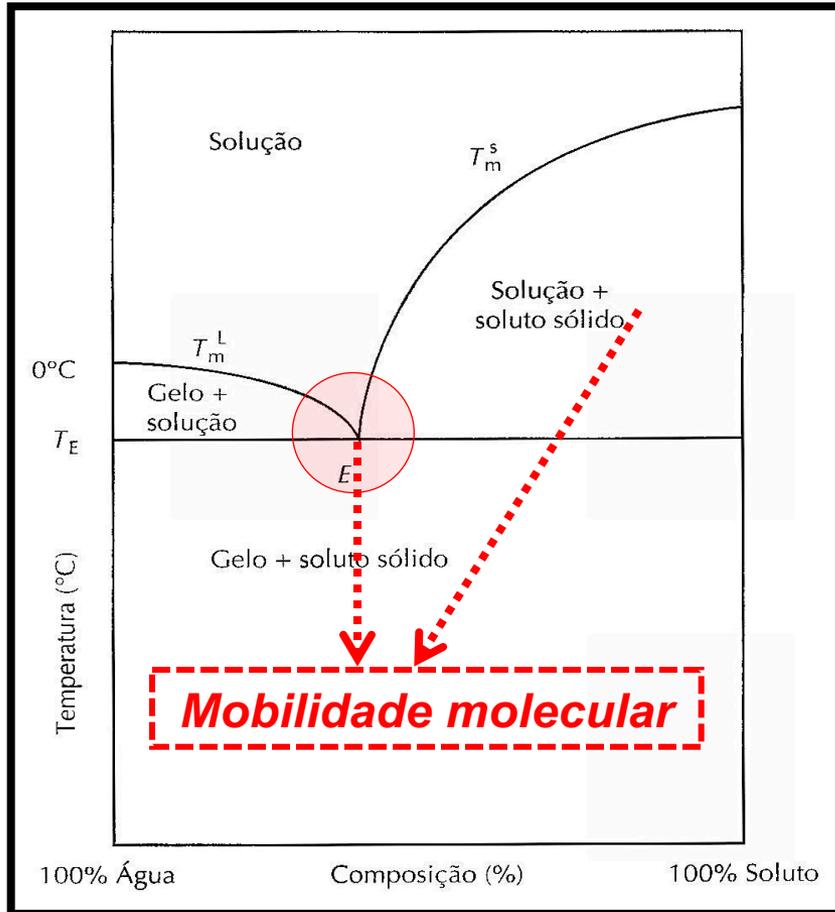


## PRESSÃO CONSTANTE

diagrama de estado para um sistema binário simples

2- Qual a diferença entre um diagrama de fase e um diagrama de estado?

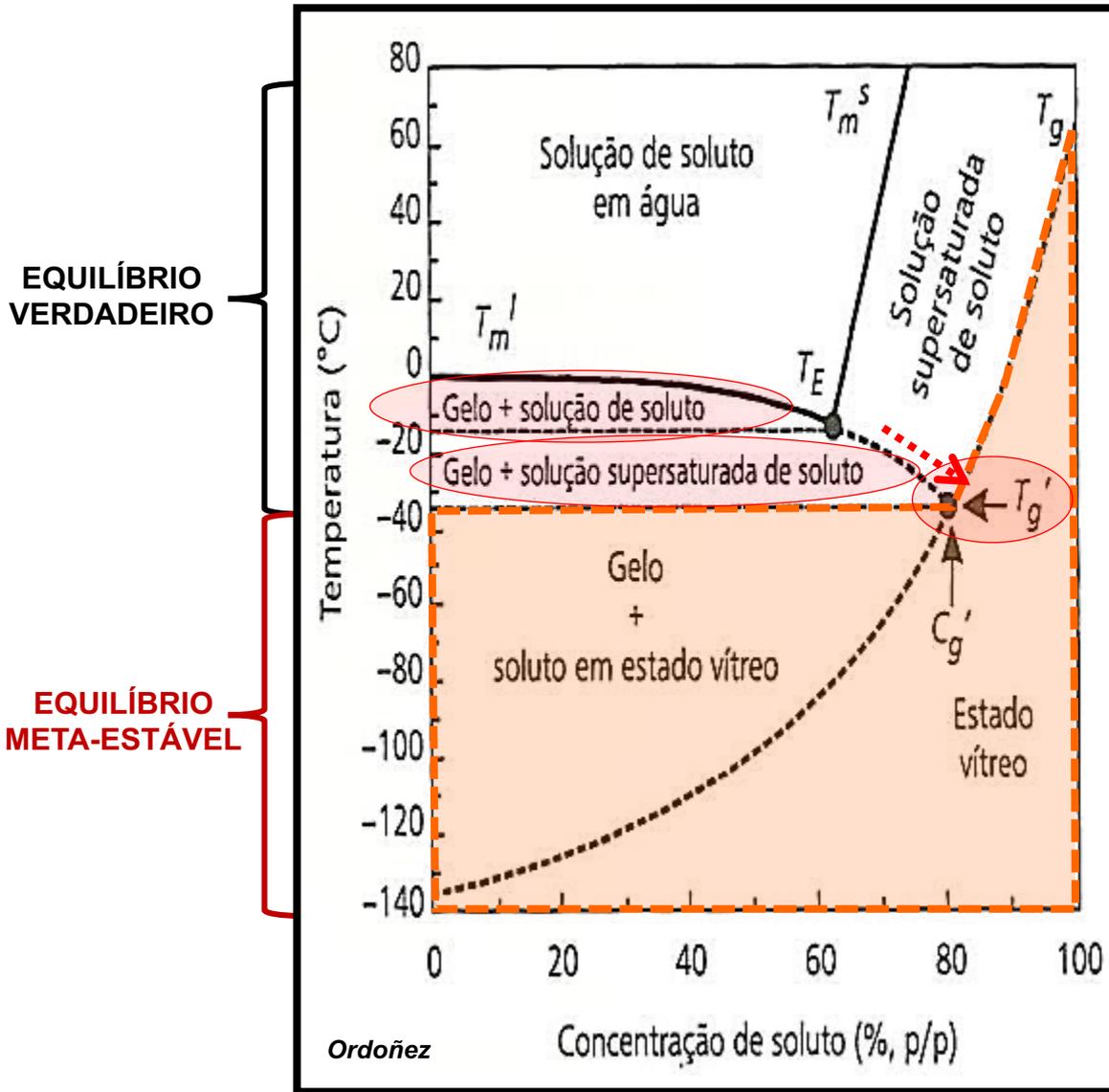
# DIAGRAMA DE ESTADO



- quando  $T \downarrow = \uparrow$  formação de gelo PURO
- gelo PURO se separa,  $\uparrow$  conc. solutos na fase aquosa **NÃO CONGELADA**
- $\uparrow$  a probabilidade de **colisões** e **interações**,  $\uparrow$  velocidade das reações

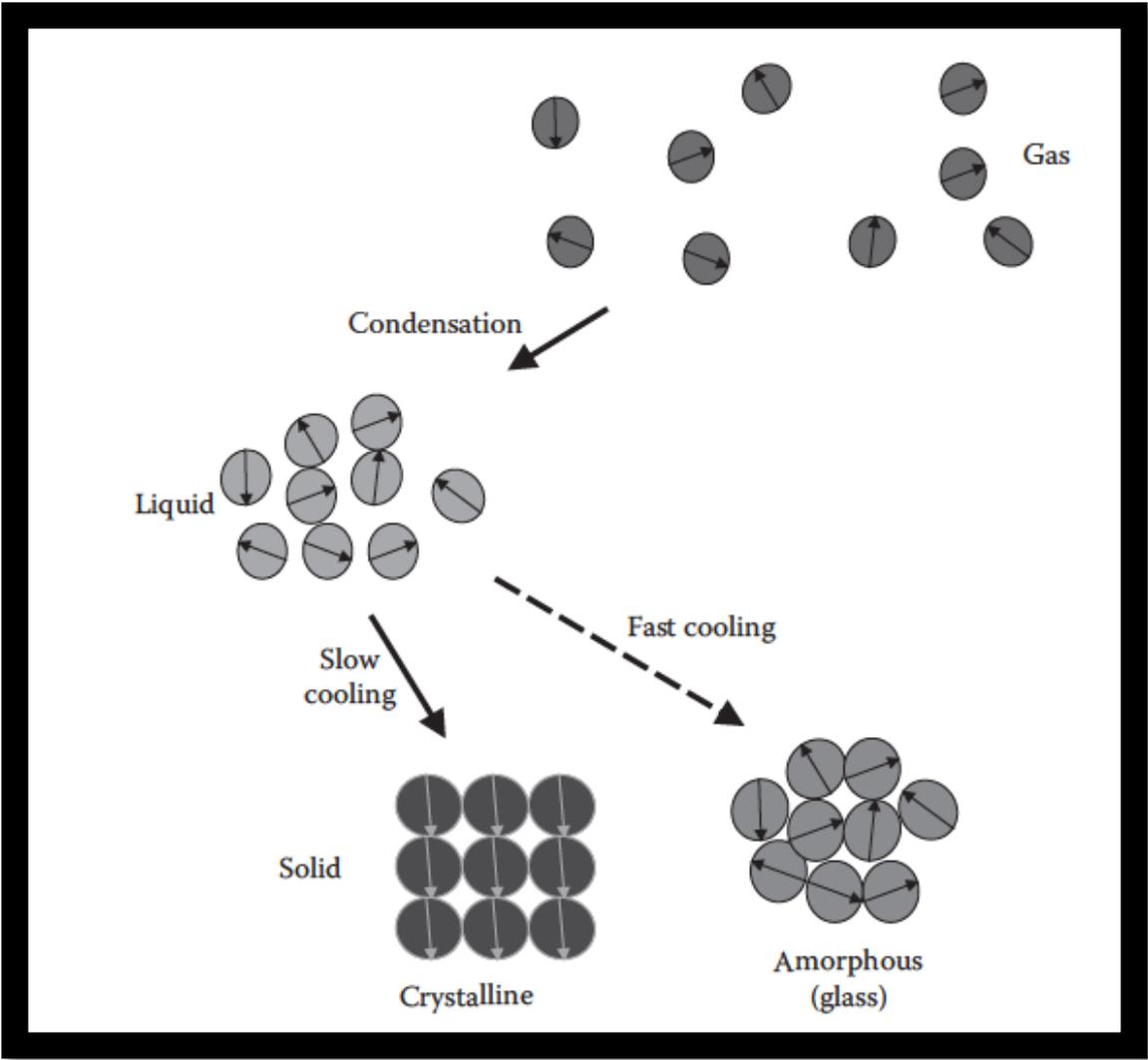
**Ponto Eutético ( $T_E$ )**: É o ponto de fusão de dois ou mais compostos; individualmente cada composto se funde em temperatura diferentes do que quando misturados; no caso **ÁGUA + SOLUTO**

Diagrama de estado de composição e temperatura para um sistema aquoso binário  
**PRESSÃO CONSTANTE**



- Temp. diminui; gelo cristaliza
- Após  $T_E$ ; gelo + solução supersaturada; ainda com Mm
- Em concentração muito alta, o gelo para de ser formado: **Mm MUITO BAIXA**
- Ponto de transição vítrea ( $T_g'$ )
- Solução (soluto SS) no estado vítreo (amorfo)
- **Baixa ocorrência de reações químicas**

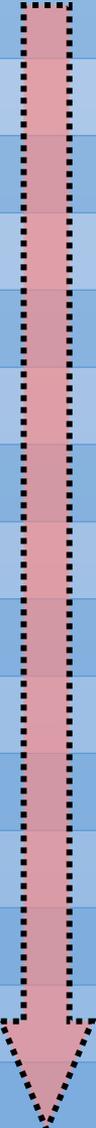
***Estado ideal para conservação***



3- Quando um alimento está em processo de congelamento, o que acontece com as moléculas de água e com as moléculas do soluto? Com que o conceito de mobilidade molecular se encaixa nesse cenário? E qual a implicação para a conservação de alimentos?

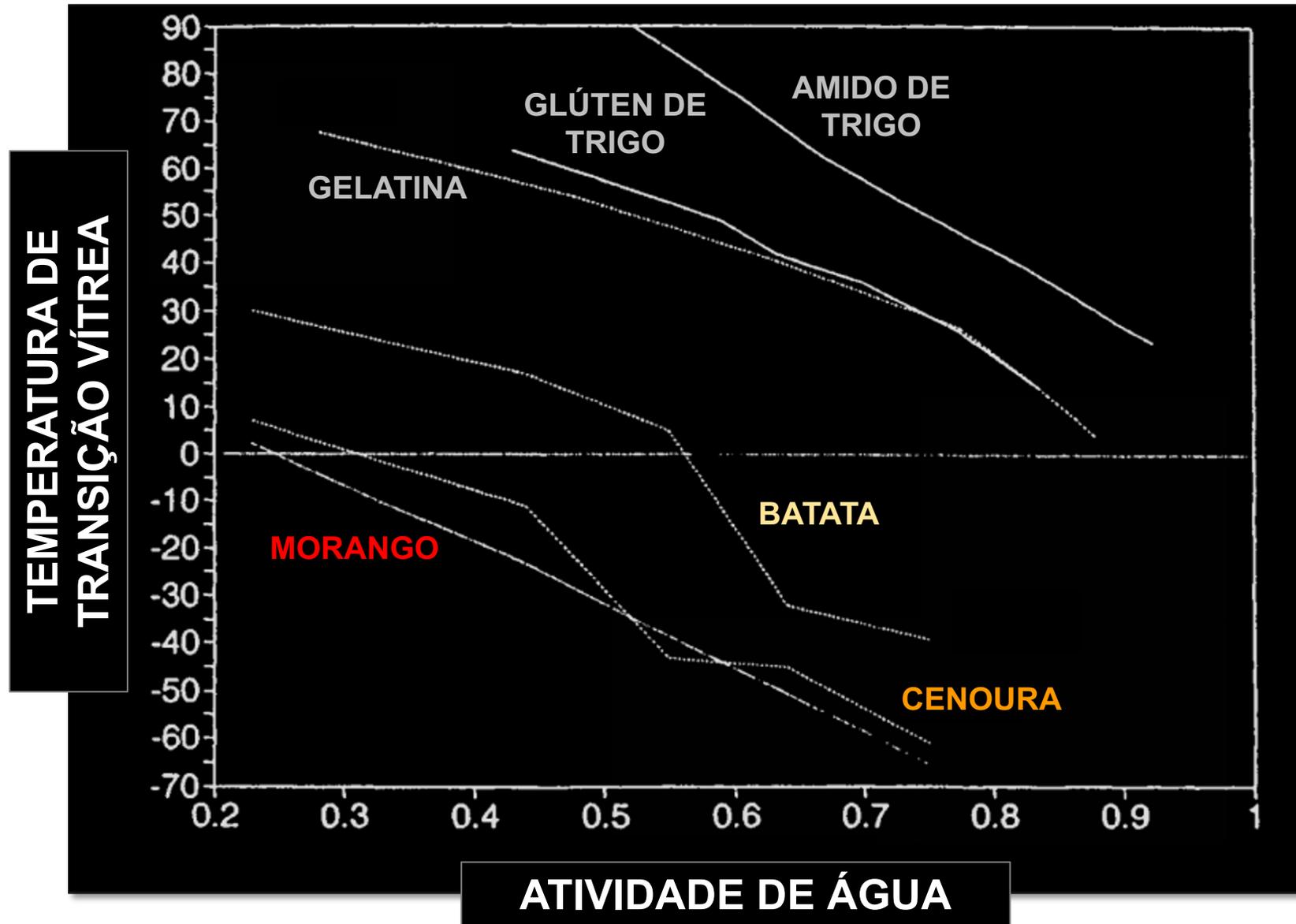
## Temperaturas de transição vítera ( $T_g'$ ) de alguns alimentos

| Produto             | $T_g'$ (°C) aproximada |
|---------------------|------------------------|
| Suco de limão       | -43,0                  |
| Maçã                | -42,0                  |
| Tomate              | -41,0                  |
| Suco de laranja     | -37,5                  |
| Pêssego             | -36,0                  |
| Banana              | -35,0                  |
| Queijo cremoso      | -33,0                  |
| Morango             | -33,0                  |
| Sorvete de baunilha | -32,0                  |
| Queijo cheddar      | -24,0                  |
| Atum                | -12,4                  |
| Vitela              | -12,0                  |
| Bacalhau            | -11,7                  |
| Milho               | -8,0                   |
| Batata              | -4,0                   |

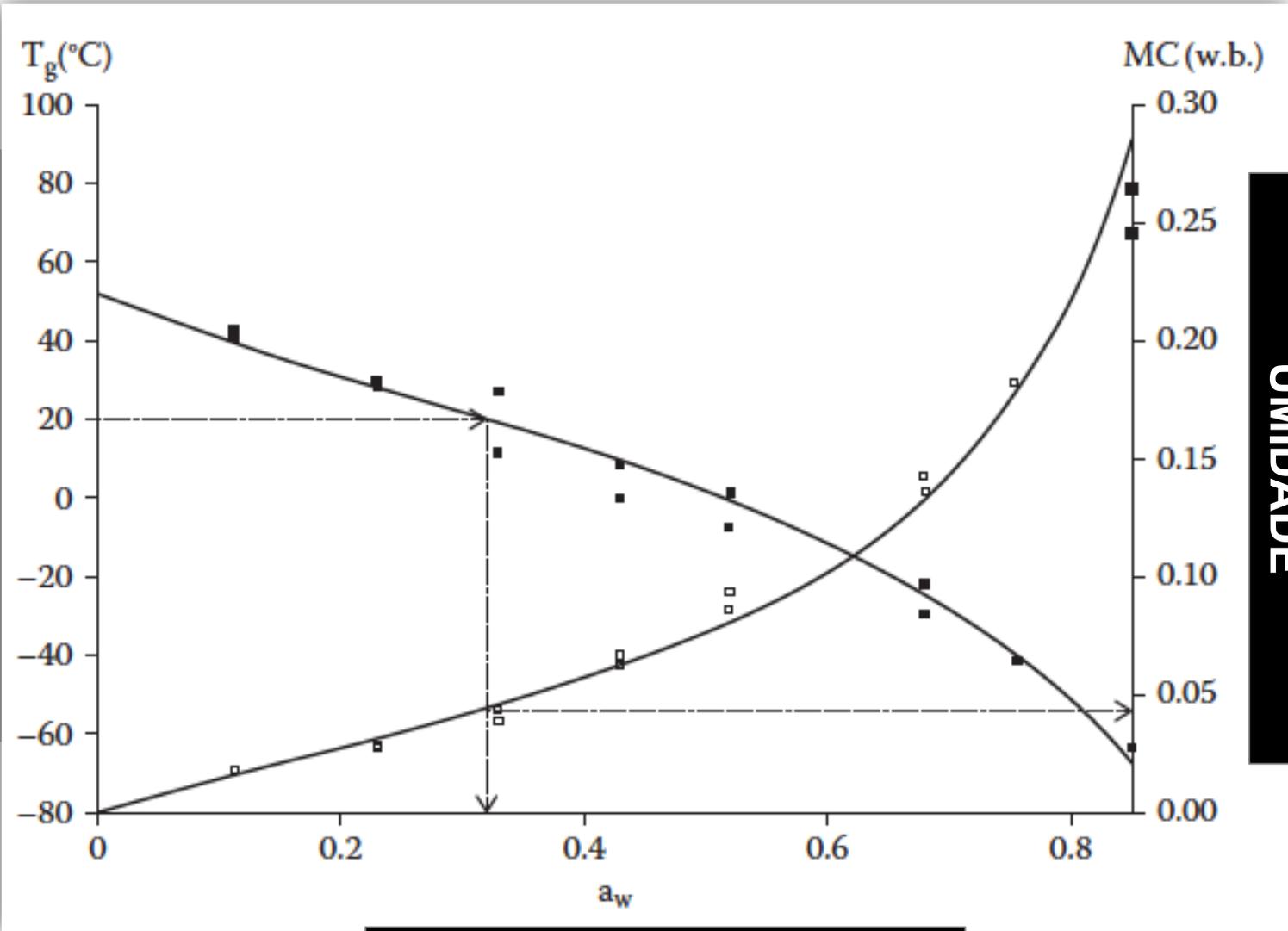


Dessa forma, a  $Mm$  não é função somente da  $T$ , mas também da concentração do soluto e do tamanho de suas moléculas

# Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) X Água Livre



TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

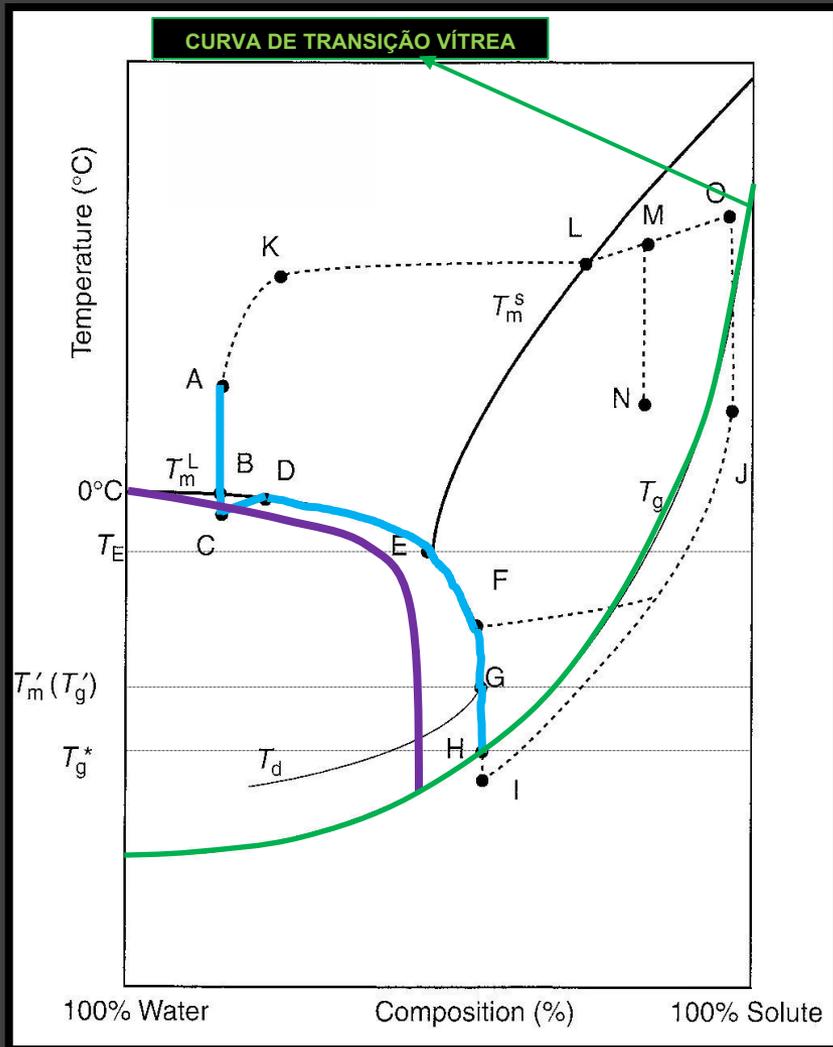


CONTEÚDO DE UMIDADE

ATIVIDADE DE ÁGUA

# DIAGRAMA DE ESTADO

APLICABILIDADE: **CONGELAMENTO** (congelamento da água)



A: amostra

B: ponto de equilíbrio

C: Super-resfriamento (nucleação)

D: Cristalização gelo / liberação calor latente

E: ponto eutético, início solidificação solução

F: formação de gelo adicional; supersaturação metaestável (temperatura recomendável de armazenamento)

G: não mais forma gelo

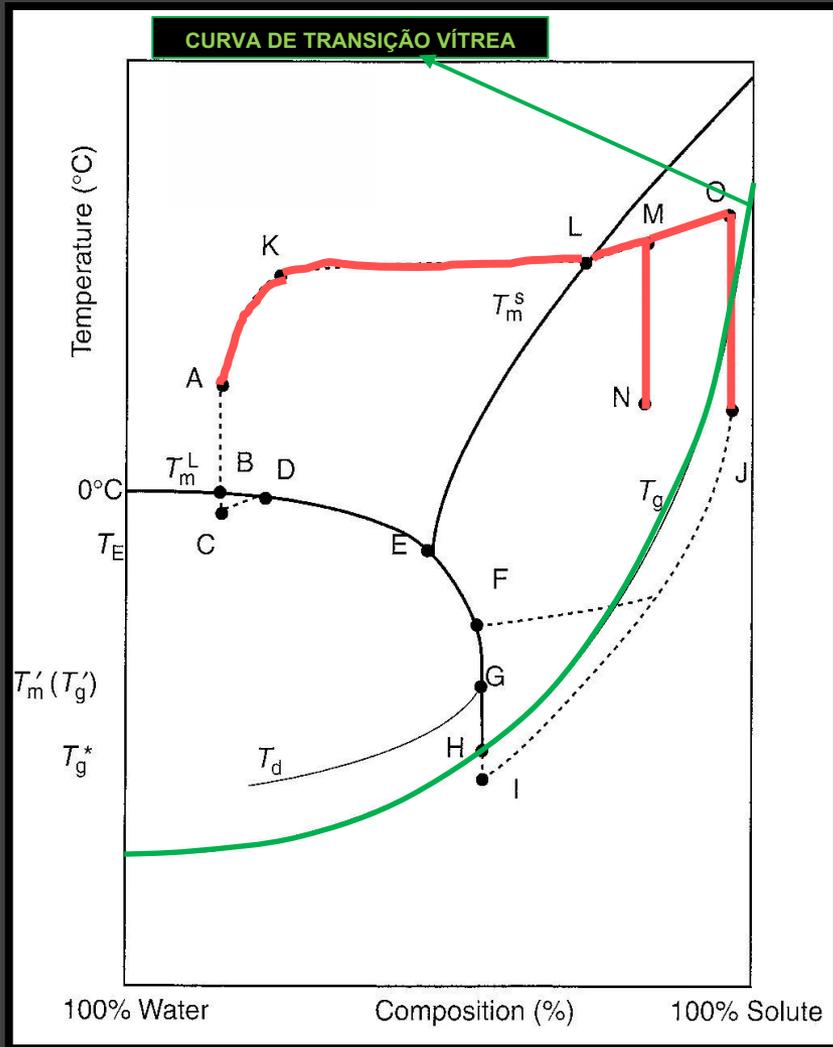
H: transição vítrea, melhor temperatura de armazenamento (difícil na prática)

**Obs: Congelamento mais rápido**



# DIAGRAMA DE ESTADO

APLICABILIDADE: **SECAGEM (evaporação da água)**



A: amostra

K: temperatura de bulbo úmido do ar

L: encontra curva de solubilidade, solução supersaturada

M: temperatura de bulbo seco

N: se resfriar antes da curva de transição vítrea, baixa estabilidade

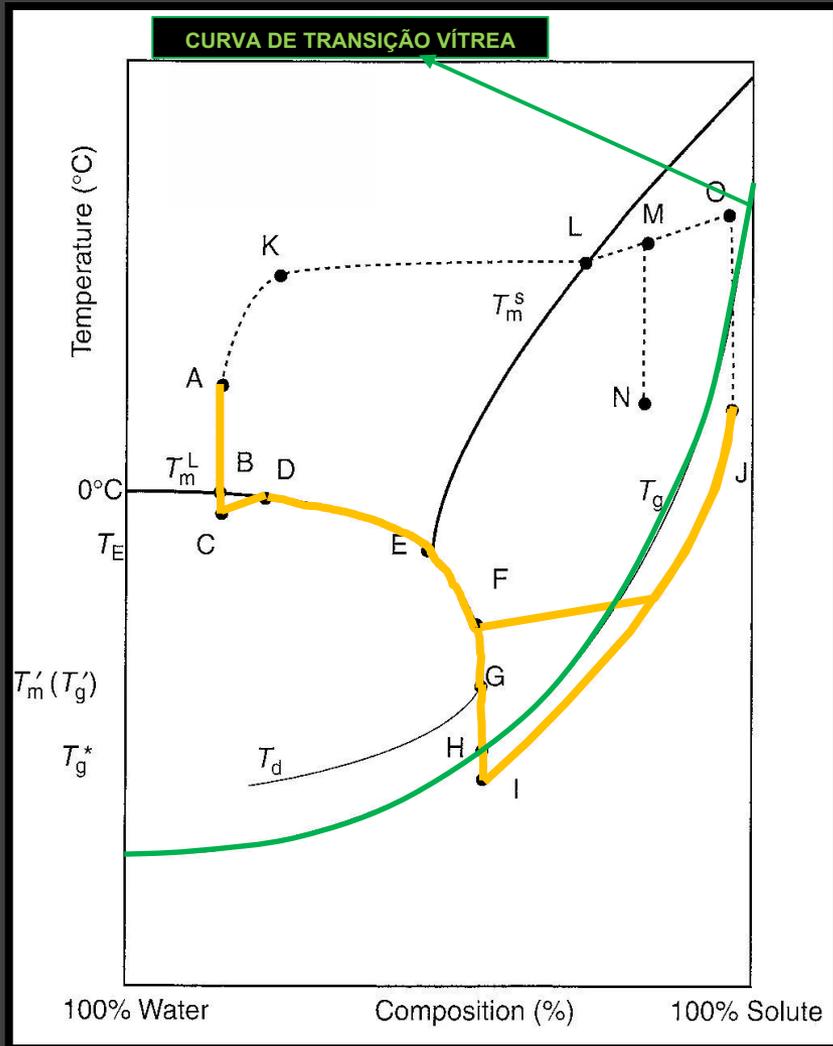
O: secagem ideal

J: abaixo da linha de transição vítrea, alta estabilidade



# DIAGRAMA DE ESTADO

APLICABILIDADE: **LIOFILIZAÇÃO (sublimação da água)**



A: amostra

B: ponto de equilíbrio

C: Super-resfriamento (nucleação)

D: Cristalização gelo / liberação calor latente

E: ponto eutético

F: formação de gelo adicional

**J: sublimação da água**

**Obs. colapso caso alta quantidade de água**

G: não mais forma gelo

H: transição vítrea

I: temperatura recomendada para liofilização

**J: sublimação da água; máxima qualidade**



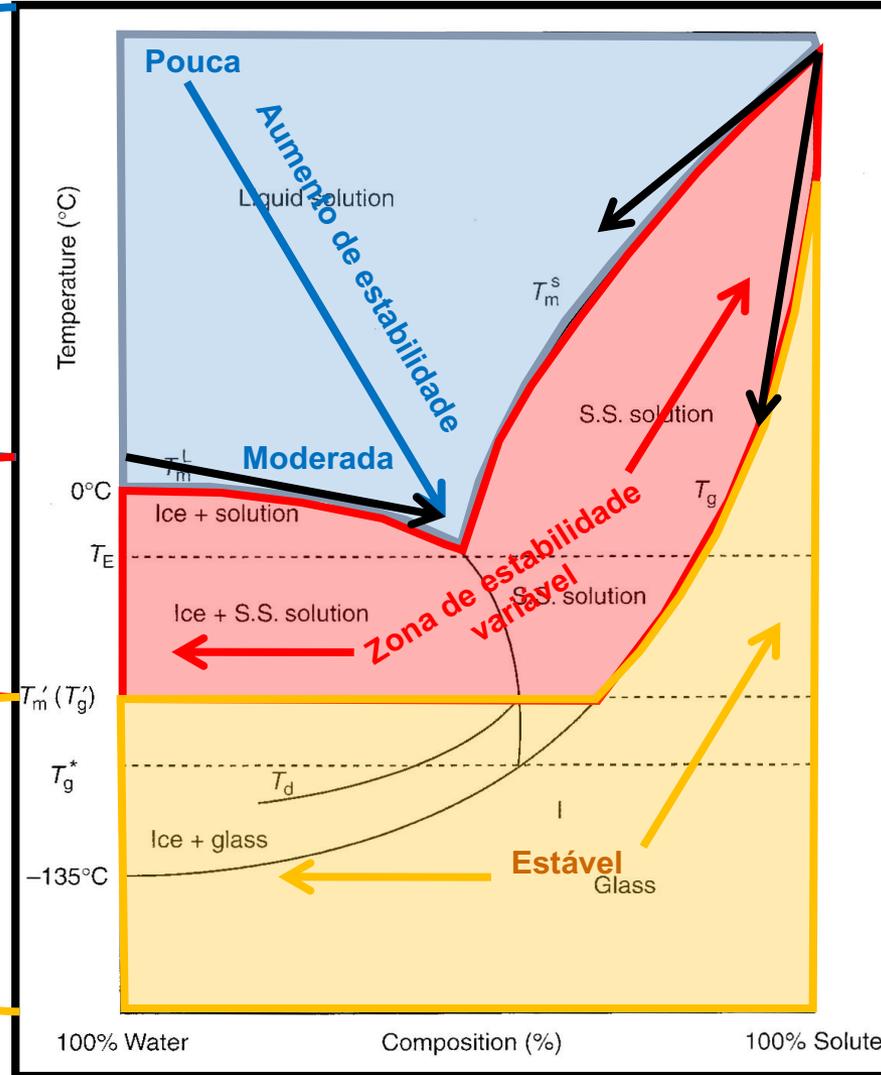
# COMPARAÇÕES

Uso da Aa, diagrama de estado, Mm e ISUs para estimar a estabilidade de alimentos

Aplicabilidade da Aa

Aplicabilidade da Aa + Mm

Aplicabilidade da Mm



## ISUs

Adsorção: direita para esquerda (depende de como o produto foi desidratado)

Dessorção: esquerda para direita

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Apesar da aparente simplicidade da molécula da  $H_2O$ , a natureza complexa das ligações de ligações de H e das interações com solutos são essenciais para as suas **propriedades** peculiares nos alimentos;
- As **abordagens experimentais** (*Aa, PVR, Mm, diagramas de estado, ISUs*) de análise da  $H_2O$  **implicam** na estimativa da estabilidade dos alimentos frente a quantidade total de água do mesmo;

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Portanto, todas essas abordagens devem ser utilizadas a fim de que se obtenha melhor compreensão sobre o papel da água nos alimentos e, ainda, sobre os mecanismos pelos quais a água e o conteúdo de água podem influenciar na estabilidade dos alimentos

# 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.