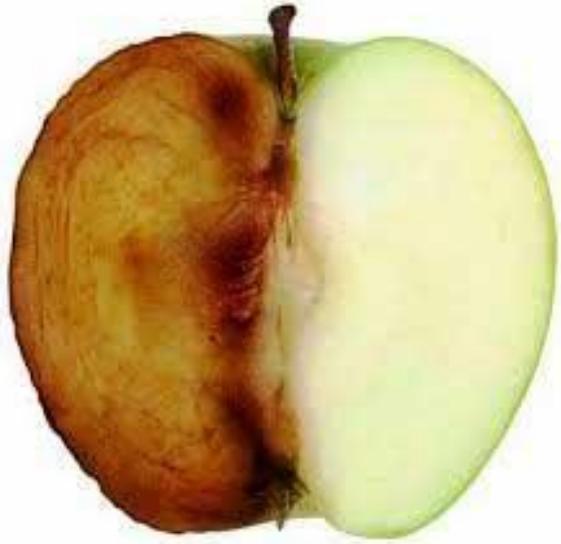


# Alteração das matérias primas agroindustriais

Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

Tecnologia Agroindustrial



# Alterações dos alimentos

- Alterações durante a colheita
- Alterações no abate dos animais
- Alterações no transporte e armazenamento
- Alterações no processamento industrial
- Alterações no armazenamento dos produtos industriais

# Tipos de alterações

## ▶ Alterações físicas

- ▶ Injúrias de frutas e hortaliças
- ▶ Forças de compressão (carnes, peixes)
- ▶ Danos pelo frio
- ▶ Luz e calor (condições ambientais)

## ▶ Alterações químicas

- ▶ Oxidação de lipídeos
- ▶ Reação de Maillard
- ▶ Caramelização
- ▶ Perda de vitaminas
- ▶ Perda de compostos antioxidantes

## ▶ Alterações bioquímicas

- ▶ Escurecimento enzimático em frutas
- ▶ Alterações por enzimas em carnes

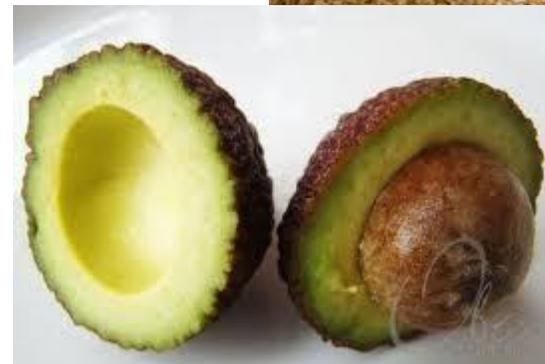
## ▶ Alterações por microrganismos

- ▶ Bactérias
- ▶ Fungos
- ▶ Leveduras
- ▶ Protozoários

# Efeitos das alterações dos alimentos:

As alterações refletem-se, sobre os:

- ▶ Caracteres organolépticos
- ▶ Composição química
- ▶ Estado físico
- ▶ Estado de sanidade
- ▶ Valor nutritivo



# Auto-Oxidação de lipídeos ou ranço oxidativo

“Oxidação lipídica” é o termo geral utilizado para descrever uma seqüência complexa de alterações químicas resultantes da interação de lipídeos com oxigênio.

 RANCIDEZ OXIDATIVA



Alteração do sabor e odor e perda de propriedades nutricionais dos alimentos

# Rancidez oxidativa

A rancidez oxidativa é a alteração da matéria graxa por oxidação, ligada à oxidação de ácidos graxos insaturados; de tal forma que nas mesmas condições de conservação e armazenamento, no produto com teor graxo, oxida-se em primeiro lugar a gordura de maior quantidade de ácidos graxos insaturados, devido à presença de duplas ligações:

- ▶ Ácido oleico, com 18 carbonos (C18) – 1 dupla ligação
- ▶ Ácido linoléico, com 18 carbonos - 2 duplas ligações
- ▶ Ácido linolênico, com 18 carbonos – 3 duplas ligações
- ▶ Ácido araquidônico, com 20 carbonos – 4 duplas ligações

À medida que existam mais duplas ligações, mais curto é o tempo de conservação das gorduras (gordura de peixe, óleo de linhaça, etc).

Outros substratos como o **esqualeno, os carotenoides e as vitaminas** também podem sofrer reações análogas de oxidação. Isto pode provocar a perda da cor e do valor nutritivo, como consequência da perda de ácidos graxos essenciais

# Fatores que aceleram a oxidação lipídica

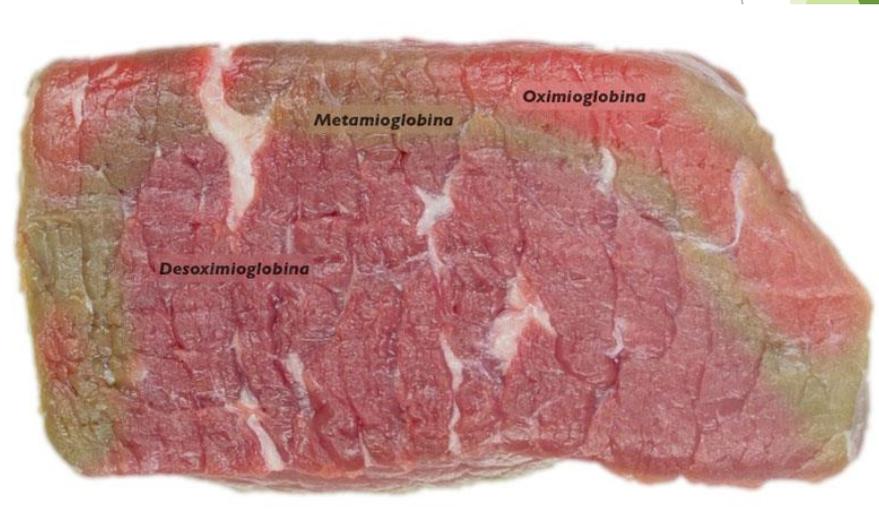
- **Composição de ácidos graxos:** o grau de insaturação e o tipo de ácido graxo insaturado tem influência significativa na reação. Os ácidos linoléico e o ácido linolênico oxidam-se 64 e 100 vezes mais rápido, respectivamente, do que o ácido oléico.
- **Ácidos graxos livres e correspondente acilglicerol:** ácidos graxos livres oxidam mais rapidamente que na forma esterificada. Quanto mais insaturado e o óleo maior será a susceptibilidade a oxidação.
- **Concentração de oxigênio:**  $O_2$  é mais solúvel no óleo que na água.
- **Umidade:**  $A_w < 0,1$  maior velocidade de oxidação, aumentando a 0,3 retarda a oxidação de lipídeos.  $A_w = 0,55-0,85$  oxidação aumenta novamente.

# Fatores que aceleram a oxidação

- **Tratamento térmico:** os processos como a pasteurização e esterilização aceleram a velocidade da reação. A refrigeração e/ou congelamento não paralisa a oxidação devido a solubilidade do oxigênio.
- **Lipoxigenase:** reação de ácidos graxos polinsaturados (linoléico, linolênico e araquidônico) com o oxigênio catalisado pela enzima lipoxigenase.
- **Metais (ferro e cobre):** são promotores das reações de formação de radicais livres. Reduzem a energia de ativação e descompõem os peróxidos.
- **Metaloproteínas:** são catalisadores (hemoproteínas). Na carne moída, os pigmentos da carne aceleram o processo oxidativo.

# Oxidação lipídica

- **Auto-oxidação:** reação química de baixa energia de ativação (4-5 Cal/mole), não é inibida pelo abaixamento da temperatura de armazenamento. Pode ocorrer na ausência da luz.
- **Fotoxidação:** mecanismo alternativo não envolvendo a formação de radicais livres. Inicia-se pela exposição do alimento a luz na presença de fotossensores (mioglobina, riboflavina e clorofila).



FORMAÇÃO DE PERÓXIDOS

# Reação de autoxidação de lipídeos

Três etapas: **iniciação, propagação e término**

## ➤ Fase 1: Iniciação –

Período de indução necessário para atingir determinado nível na concentração de radicais livres. Nesta fase, o ácido graxo insaturado (RH) cede um próton ao carbono  $\alpha$ -metilênico e converte-se em radical livre.



Energia de ativação (145 a 270 kJ/mol),

Quando a reação avança e aumenta a quantidade de peróxidos começa a **fase de iniciação secundária**, na qual começa a decomposição dos peróxidos, que pode ser mono e bimolecular dependendo de sua concentração

### • Monomolecular



$E_a = 85 \text{ kJ/mol}$

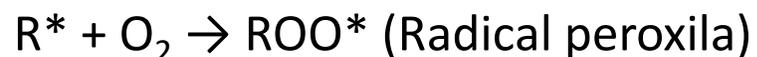
### • Bimolecular



$E_a \approx 105 \text{ kJ/mol}$

## ➤ Fase 2: Propagação

Os radicais livres se combinam com o oxigênio dando lugar a mais radicais peróxido. Estes radicais podem substrair hidrogênio de outra molécula insaturada, produzindo peróxido e um novo radical livre. Esta reação pode acontecer centenas de vezes e sua natureza é de reação em cadeia



$E_a=12 \text{ a } 20 \text{ kJ/mol}$



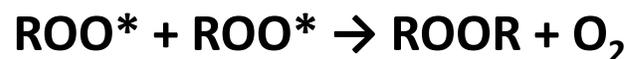
Nesta fase acontece a oxidação dos lipídeos insaturados, dando lugar a **peróxidos** de forma paralela ao **consumo de oxigênio**. No início é acumulado os peróxidos, mas devido a sua instabilidade vão se descompondo. O índice de peróxido é uma análise que pode ser realizada para avaliar o grau de rancificação de uma gordura.

Da decomposição de peróxidos obtêm-se **hidrocarbonetos e ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis, como carbonilas (aldeídos e cetonas)** responsáveis pelo odor de ranço.

Malonaldeído, hexanos e ácido tiobarbitúrico (TBA) são considerados como índice do grau de rancificação de uma gordura.

# Fase 3: Terminação

- ▶ Combinação de dois radicais para a formação de espécies não radicais: aldeídos, álcoois e cetonas.
- ▶ Consumo estável de oxigênio, pequena formação de hidroperóxidos.
- ▶ A viscosidade aumenta devido à formação de polímeros de alto peso molecular e o aparecimento da cor devido à formação de polímeros insaturados.
- ▶ Se não houver mais radicais para reagir com o oxigênio, o processo se dá por concluído sendo necessária a produção de nova reação de iniciação para que a oxidação prossiga



Produtos da terminação: Aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois e furanas, produtos da oxidação lipídica, geralmente voláteis, podem ser mensurados em óleos e gorduras, carnes, leite, cerveja, frutas (sucos), especiarias, essências oleosas e outros alimentos

# Rancificação enzimática dos lipídeos

- ▶ **A lipoxigenase** catalisa a adição do oxigênio molecular ao sistema cis, cis, 1,4 - pentadieno dos ácidos graxos poliinsaturados, formando hidroperóxidos dos ácidos graxos correspondentes.
- ▶ Produtos formados: a taumatina, o ácido jasmônico, os aldeídos voláteis e os oxiácidos.
- ▶ Este tipo de rancificação pode ser encontrada em soja, ervilha, feijão, amendoim, farelos e trigo.
- ▶ Efeitos indesejáveis em alimentos:
  - Degradação da clorofila e carotenos
  - Desenvolvimento de sabor e odor estranhos
  - Oxidação de compostos como vitaminas e proteínas
  - Oxidação de ácidos graxos essenciais: linoléico, linolênico e araquidônico.
- ▶ Efeitos desejáveis em alimentos:
  - Branqueamento da farinha de trigo
  - Formação de pontes de enxofre no glúten durante a formação da massa