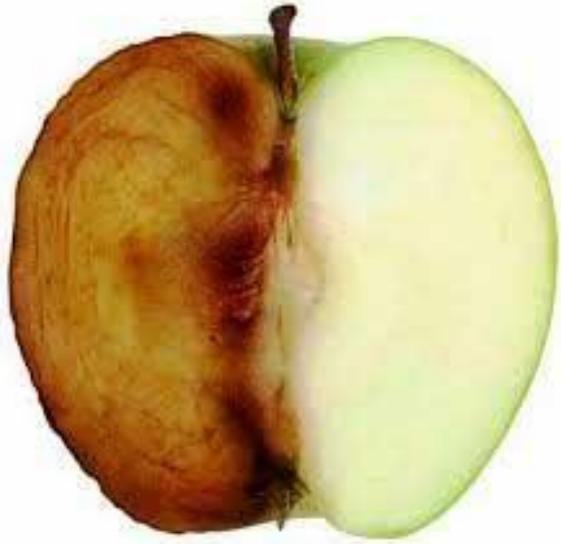


Alteração das matérias primas agroindustriais

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
- ▶ Escurecimento não enzimático
- ▶ 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



Oxidação de lipídeos

“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

Fatores que aceleram a oxidação lipídica

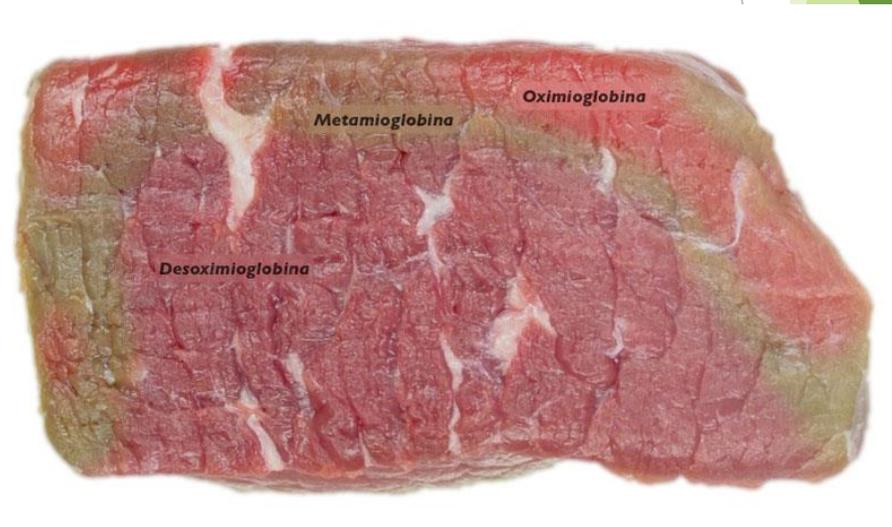
- **Composição de ácidos graxos:** o número, posição e a geometria das insaturações afetam a velocidade da oxidação. Ácido graxo cis oxida mais rapidamente que o seu isômero trans.
- **Ácidos graxos livres e correspondente acilglicerol:** ácidos graxos livres oxidam mais rapidamente que na forma esterificada. 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 autooxidação de lipídeos

A auto-oxidação lipídica está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e acontece em três etapas: **iniciação, propagação e término**

➤ **Fase 1: Iniciação -**

Fraca absorção de oxigênio e não há alterações organolépticas.

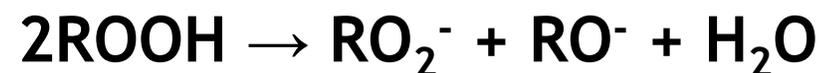
Abstração do hidrogênio de um ácido graxo para a formação de um radical ácido graxo conhecido como radical alquil ($L\bullet$). O radical é estabilizado pelo deslocamento na ligação dupla. Predomina a configuração trans (maior estabilidade)



Radiação ionizante, radiação ultravioleta, microondas, luz visível e degradação térmica de material orgânico (cocção).

➤ Fase 2: Propagação

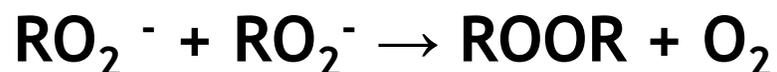
- Adição de oxigênio ao radical alquil.
- Alto consumo de oxigênio. A combinação de radicais alquil com um dos radicais do oxigênio triplete resulta na formação de uma ligação covalente. O outro radical de oxigênio permanece livre. Radical resultante: **radical peroxil** (LOO•) (alta energia).
- A adição de hidrogênio ao radical peroxil resulta na formação de um hidroperóxido de ácido graxo (LOOH) e na formação de novos **radicais alquil**.



FORMAÇÃO DE PERÓXIDOS

Fase 3: Terminação

- ▶ Combinação de dois radicais para a formação de espécies não radicais.
- ▶ Consumo estável de oxigênio, pequena formação de hidroperóxidos.
- ▶ Os hidroperóxidos são muito instáveis e se descompõem, com rompimento da cadeia hidrocarbonada, gerando aldeídos, álcoois e cetonas. A viscosidade aumenta devido à formação de polímeros de alto peso molecular e o aparecimento da cor devido à formação de polímeros insaturados.



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

Ação de outras enzimas

- ▶ **Lipases** produzem a hidrólise de ligações éster - **lipólise**
- ▶ **Fosfolipases** hidrolisam os fosfolipídeos
- ▶ **Glicolipases** hidrolisam os mono e digalactosil-diacilgliceróis.
- ▶ As lipases hidrolisam unicamente os lipídeos emulsificados, atuando nas interfaces óleo/água.
- ▶ A rancificação enzimática diminui a qualidade das gorduras destinadas principalmente a condimentos e frituras.
- ▶ A reação das lipases é acelerado pela presença de íons cálcio, que precipitam os ácidos graxos liberados em forma de sais de cálcio insolúveis.
- ▶ Os substratos da enzima vegetal são: ácidos linoléico e linolênico.
- ▶ Os substratos da enzima animal são: ácido araquidônico.
- ▶ O ácido oléico não se oxida.

Fontes de Lipases:

- ▶ Vegetais (sementes de algodão, de cereais como milho e o trigo, ricino e soja)
- ▶ Animais (tecido pancreático e do cardia comestível de vitela, cordeiro e cabrito)
- ▶ Microbianas:
 - Fungos
 - Leveduras
 - Bactérias

Escurecimento não enzimático (Reação de Maillard)

- ▶ É uma reação desejável em alguns alimentos como café, cacau, carne cozida, pão, bolos, pois confere aroma e cor característico nesses alimentos.
- ▶ Indesejável em outros alimentos como leite em pó, ovos e derivados desidratados.
- ▶ Mecanismo complexo e ainda não foi elucidado.
- ▶ Presença de açúcar, gordura (grupo carbonila livre), e proteína (grupo amina) no alimento contribuem com a reação de Maillard.

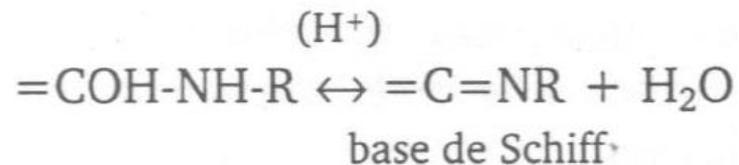
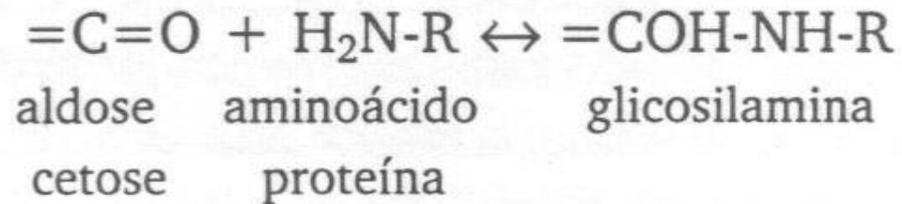


Escurecimento não enzimático (Reação de Maillard)

- ▶ Aminoácidos: Ácido glutâmico é o mais reativo. Lisina e hidroxilisina também tem grupos NH_2 disponíveis.
- ▶ No leite reagem as proteínas caseína, lactoalbumina e lactoglobulina e o açúcar lactose.
- ▶ Nas carnes e nos peixes reagem a mioglobulina, a miosina e a actina e como fonte de carbonilas, as gorduras.
- ▶ Nos peixes, durante a secagem, pode ocorrer o ranço oxidativo, liberando peróxidos altamente reativos ou malonaldeídos que fornecem carbonilas que reagem com a própria proteína do peixe, particularmente a lisina, com escurecimento além do desejado.
- ▶ Em alimentos preparados com açúcar ou amido onde se adiciona o leite, como os produtos de confeitaria, é comum ocorrer este tipo de escurecimento.

Reação de Maillard

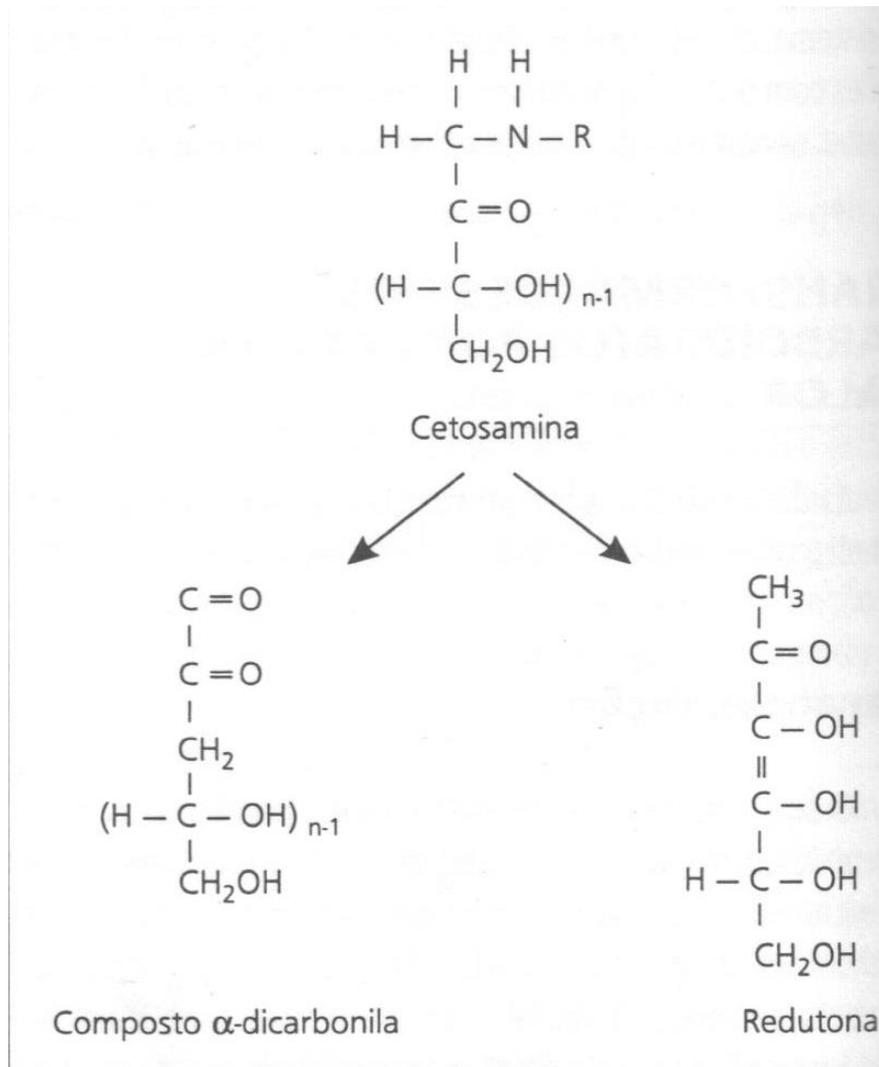
► Condensação de Maillard



As **bases de Schiff** são compostos instáveis que sofrem rápida isomerização para formar **aldosilaminas (aldose)** e **cetosilaminas (cetose)**.

As **aldosilaminas** sofrem uma reestruturação interna (reestruturação de Amadori) e transformam-se em **cetosaminas**. As **cetosilaminas** convertem-se em **aldosaminas** (reestruturação de Heyns ou de Amadori inversa)

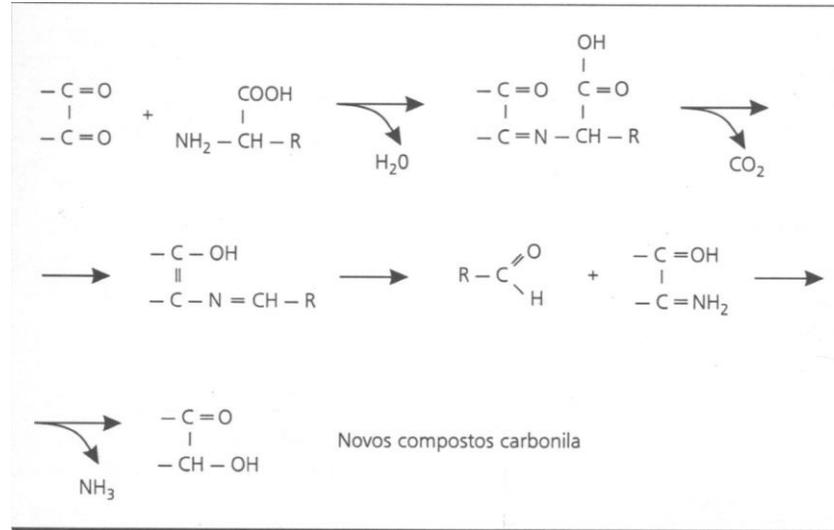
► Degradação das cetosaminas



A decomposição da **cetosamina** dão lugar a compostos como **α -dicarbonila insaturados** (precursores de pigmentos), e **redu-tonas**.

A partir das **redu-tonas**, podem-se formar, mediante reação com aminas secundárias: **cetonas, aldeídos e ácidos voláteis** (sabor e aroma).

► Degradação de Strecker



- Os α -dicarbonila reagem com α -aminoácidos, produzindo sua degradação (altas temperaturas).
- Produtos desta reação: aldeídos, dióxido de carbono e novos compostos carbonila.
- Os compostos carbonilas reagem com os aldeídos ou com aminas e produzem compostos voláteis aromáticos, como as pirazinas (dimetilpirazina), que são constituintes do aroma das batatas chips.
- Produtos intermediários como os furfuranos, que sofrem polimerização e formam as MELANOIDINAS (PIGMENTOS DE COR ESCURA)

Fatores que afetam a reação de Maillard

- ✓ **Temperatura:** a reação ocorre em temperaturas maiores que 70°C pela alta energia de ativação que se requer para formar os pigmentos (80 a 180 kJ/mol). Baixas temperaturas retardam o escurecimento não enzimático.
- ✓ **pH:** máxima em pH 6-7. pH alcalino ocorre a degradação de carboidratos independente da presença de aminoácidos.
- ✓ **Tipo de açúcar:** açúcar redutor, pentoses (ribose) são mais reativas que hexoses (glicose, frutose) > dissacarídeos (lactose e maltose). Os dissacarídeo só reage após a hidrólise, assim como a sacarose.
- ✓ **Atividade de água:** $A_w > 0,9$ a reação diminui. $A_w < 0,2-0,25$ (RM = 0). Maior RM ocorre em 0,60 a 0,85.
- ✓ **Catalisadores:** a reação é acelerada por ânions como citrato, fosfato e por íons metálicos como o ferro e o cobre. O Fe^{3+} é mais efetivos que o Fe^{2+} .
- ✓ **Tipo de aminoácido:** a glicina é o mais ativo. Quanto mais longa e mais complexa é sua estrutura, mais se reduz a capacidade de reação.

Escurecimento enzimático de frutas e vegetais

- ▶ O escurecimento enzimático de vegetais inicia-se em resposta a injúrias físicas e fisiológicas (impactos, abrasões, “chilling”, excesso de CO_2) como resultado da oxidação de compostos fenólicos.
- ▶ Duas enzimas são relevantes na degradação oxidativa dos compostos fenólicos por causarem a produção de polímeros de coloração marrom (melaninas): a polifenoloxidase (PPO) e a peroxidase (POD).
- ▶ A alface e outros vegetais verdes folhosos, a batata e fontes de amido (como a batata-doce, fruta-pão, inhame, cogumelos e bananas), além de diversas frutas e hortaliças tropicais e subtropicais são susceptíveis ao escurecimento enzimático, causando perdas econômicas para os agricultores.



Polifenoloxidase (PPO)

- ▶ As polifenoloxidases (PPO) (1,2 benzenodiol: oxigênio óxido-redutase) são denominadas frequentemente de tirosinase, polifenolase, fenolase, catecol oxidase, creolase ou catecolase, dependendo dos substratos utilizados na reação de escurecimento dos tecidos vegetais.
- ▶ São glicoproteínas com massa molecular variando entre 57 a 62 kDa, à exceção da PPO do cogumelo. Encontram-se nas plantas, animais e fungos.
- ▶ Três reações catalisadas pelas PPO:
 - A hidroxilação de monofenóis a o-difenóis (atividade monoxigenase)
 - A oxidação de o-difenóis a o quinonas (atividade difenoloxidase)
 - A oxidação de p-difenóis a p-quinonas (atividade lacase)
- ▶ As quinonas são compostos amarelados, instáveis e reativos que podem: reagir entre si formando polímeros com alta massa molecular de cor escura, denominados **melaninas**; formar complexos com aminoácidos ou proteínas; e oxidar compostos com baixo potencial de oxidoredução.

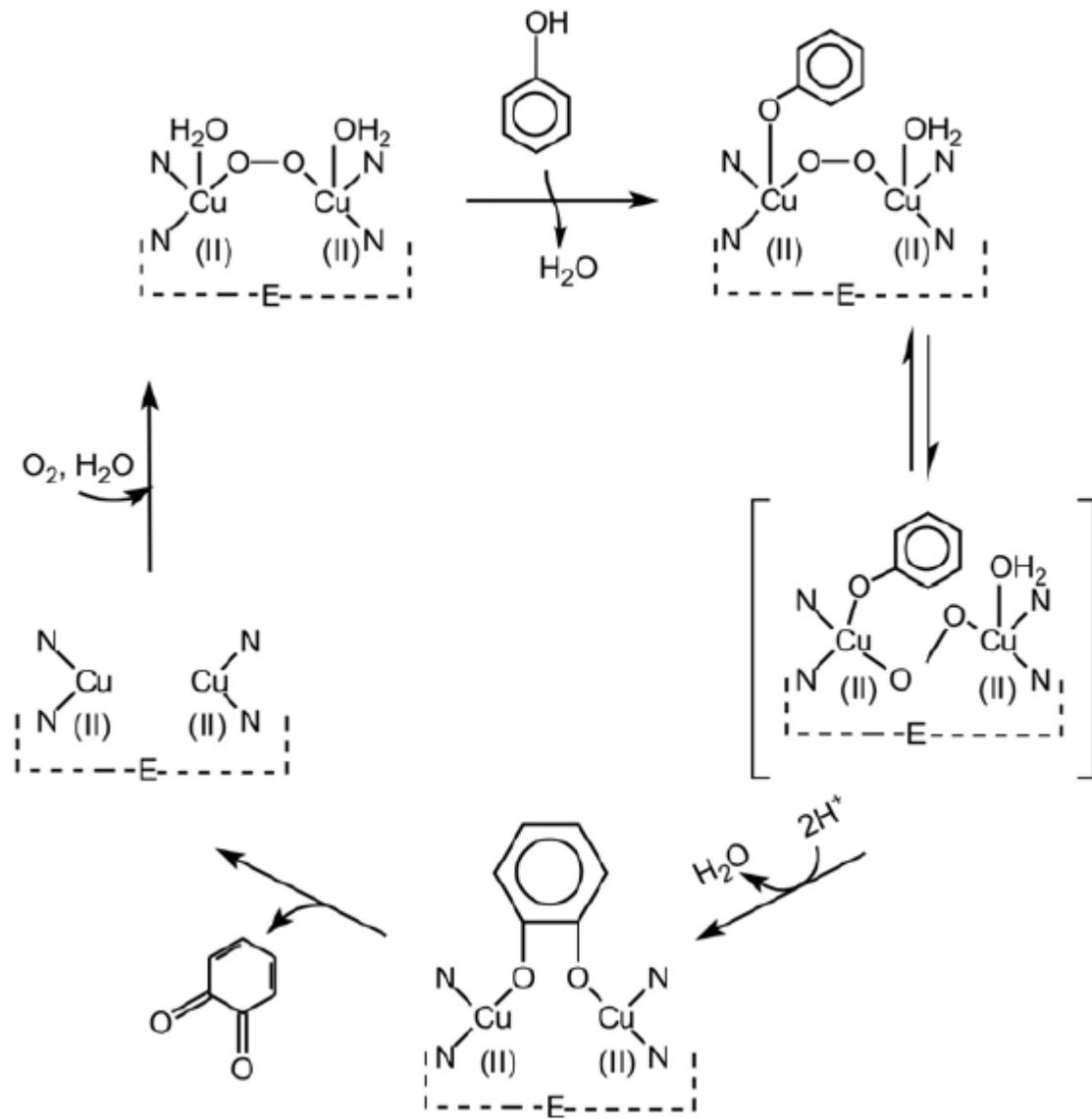


Figura 1. Ação da polifenoloxidase sobre os compostos fenólicos

Fonte: BELITZ e GROSCH (1997).

Peroxidase (PDO)

- ▶ Atividade na reação de oxidação de compostos fenólicos em presença de peróxido de hidrogênio.
- ▶ As peroxidases contêm um grupo prostético heme (ferriprotoporfirina IX) e no processo catalítico oxidam de forma transitória o íon férrico (Fe^{3+}) a estados de valência mais alta (Fe^{5+} ou Fe^{4+}).
- ▶ São obtidas quinonas como produto da reação
- ▶ As quinonas são instáveis e após a oxidação não enzimática na presença de O_2 polimerizam-se formando as melaninas.

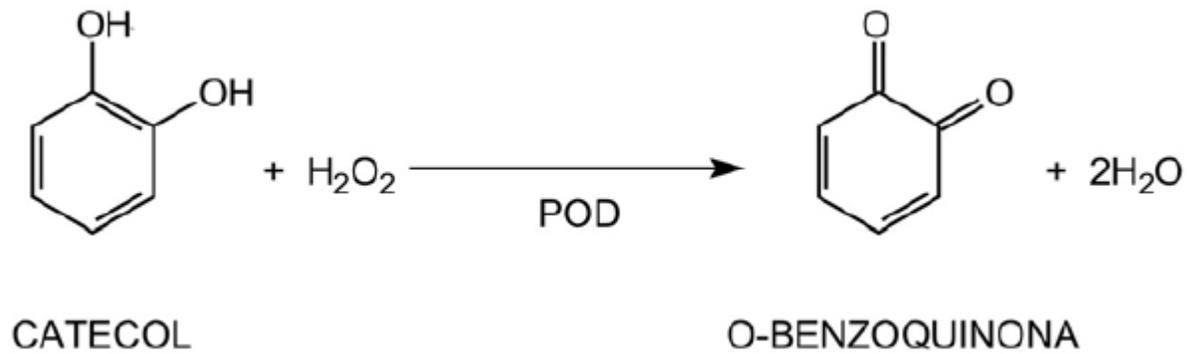


Figura 2. Ação da peroxidase sobre os compostos fenólicos

Fonte: CHITARRA (2002).

Tabela 2. Substratos endógenos para PPO em vegetais

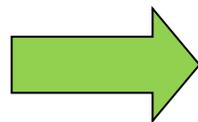
Alimento	Substrato
Banana	3,4-diidroxifeniletilamina (dopamina)
Maçã	Ácido clorogênico, o-catequina
Cacau	Catequinas
Café	Ácido clorogênico, ácido cafeico
Berinjela	Ácido cafeico, ácido cinâmico
Alface	Tirosina
Cogumelo	Tirosina
Batata	Tirosina, ácido clorogênico, flavonoides
Chá	Flavonoides, catequinas, taninos
Pêssego	Taninos
Pêra	Ácido clorogênico

Efeitos do escurecimento enzimático

- ▶ Efeitos desejáveis e indesejáveis
- ▶ As o-quinonas podem interagir com os grupos amina e tiol, reduzindo a disponibilidade da lisina, metionina, tiamina e outros nutrientes essenciais.
- ▶ A peroxidase pode promover a oxidação dos compostos fenólicos levando ao escurecimento dos tecidos vegetais. Também pode atuar na destruição oxidativa da vitamina C e na descoloração das antocianinas e dos carotenoides em ausência de ácidos graxos insaturados.
- ▶ Pode causar a degradação peroxidativa (não enzimática) dos ácidos graxos insaturados e hidroperóxidos, produzindo radicais livres de forte aroma
- ▶ O escurecimento enzimático é benéfico para o desenvolvimento do sabor e da cor do chá preto, na diminuição do amargor e adstringência dos produtos do cacau e formação de aldeídos de aminoácidos.

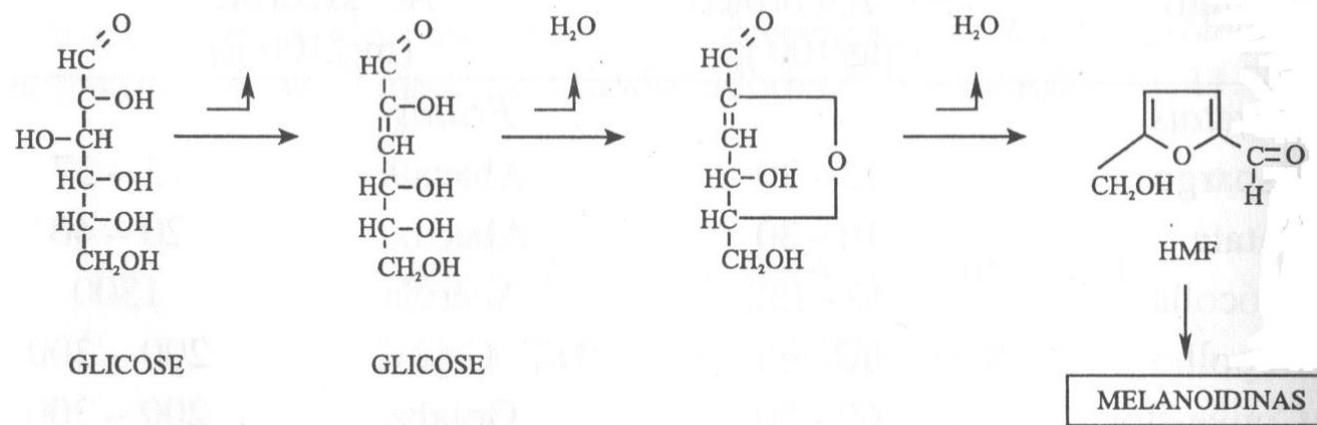
Caramelização

- ▶ A caramelização consiste em uma série de reações complexas que ocorrem devido ao aquecimento dos carboidratos (sacarose e outros açúcares redutores) na ausência de compostos nitrogenados.
- ▶ Estas reações são favorecidas pela presença de ácidos e de certos sais.
- ▶ O sabor típico do caramelo é o resultado de vários compostos derivados da fragmentação e da desidratação dos açúcares (sacarose) incluindo **diacetil, ácidos acético e fórmico e produtos típicos de sabor de caramelo.**



Caramelo (pigmentos)

- ▶ A reação se inicia pela desidratação do açúcar redutor com rompimento das ligações glicosídicas, introdução de **ligação dupla e a formação de anéis insaturados** (p.ex., levoglicosano).
- ▶ As ligações duplas absorvem luz e provocam o aparecimento da cor.
- ▶ Os anéis se condensam uns com outros para produzir polímeros com cor e aroma.



- ▶ Os pigmentos contêm grupos hidroxila de acidez variável, carbonilas, carboxilas, enólicos e fenólicos.
- ▶ Estes pigmentos se formam em meio alcalino (pH 8 é 10 vezes superior que com o pH 6). **CAMELANO e CAMELENO (maior tempo). HUMINA (sabor amargo)**

Caramelização

Os pigmentos que aparecem durante o processo podem ser de três tipos:

- **Caramelo de cor parda:** aparece quando se aquece sacarose com bissulfito de amônio. **Bebidas tipo cola, outras bebidas ácidas e xaropes em meio ácido** (pH 2 a 4,5).
- **Caramelo avermelhado:** aparece por aquecimento da glicose em presença de sais de amônio. Em solução aquosa pH 4,2 e 4,8, contêm partículas coloidais com cargas positivas. Usado em **produtos de confeitaria e xaropes**.
- **Caramelo de cor pardo-avermelhada:** é obtido ao se aquecer açúcar sem sais de amônio; é constituído por partículas coloidais com carga negativa. pH 3 a 4. Cor do malte na elaboração de **cerveja e de outras bebidas alcoólicas**.



Diferentes tonalidades do caramelo em função da temperatura