

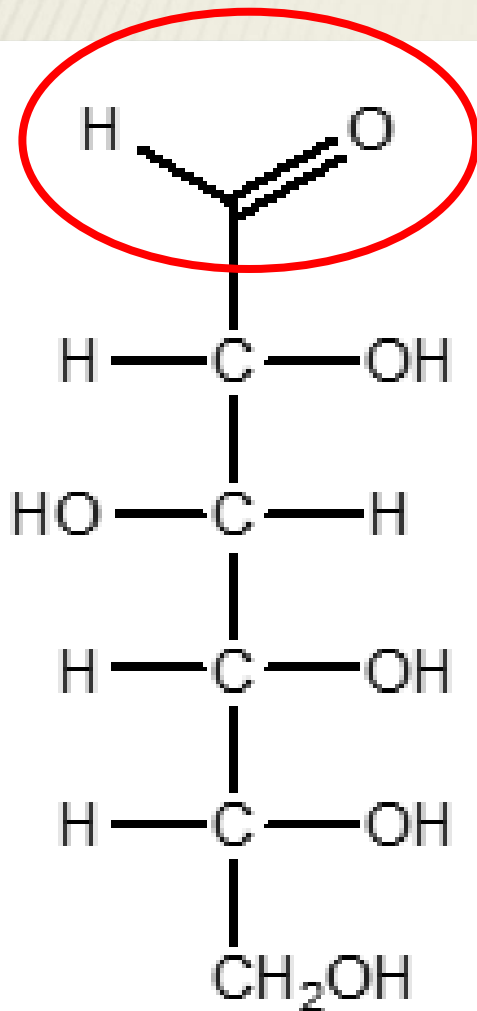


Bioquímica dos Alimentos

ALTERAÇÕES NOS CARBOIDRATOS DE ALIMENTOS

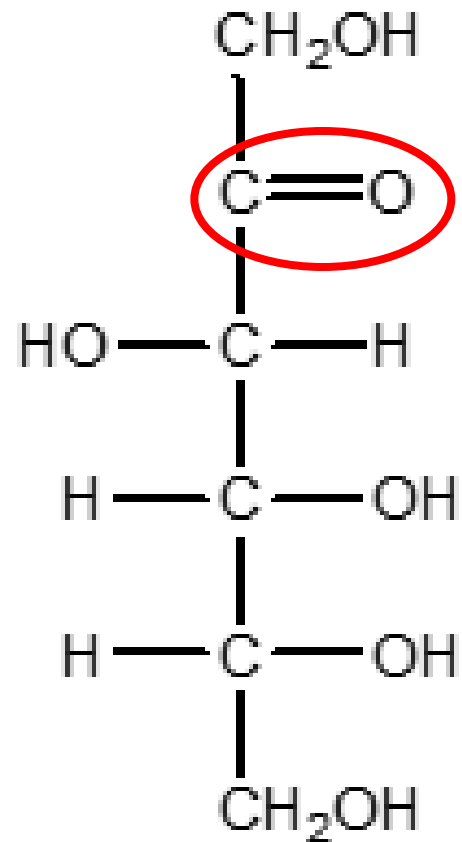
Prof. M.Sc. Yuri Albuquerque

CARBOIDRATOS



aldose

Glucose



cetose

Fructose

AÇÚCARES REDUTORES

- ✖ Capacidade de reduzir substratos, sendo, portanto, oxidados no processo
- ✖ Aldoses são mais redutores que as cetoses

ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO

Pode ocorrer por 3 mecanismos

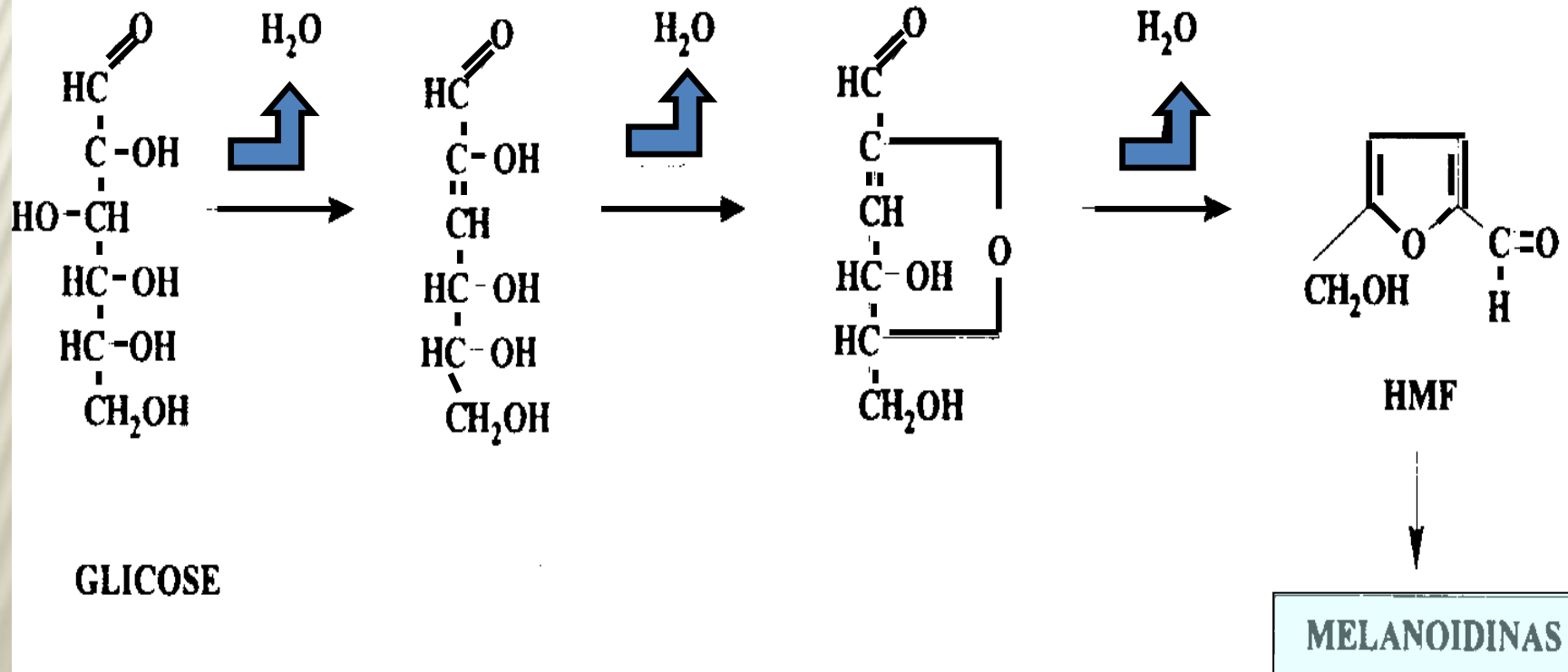
Mecanismo	Requerimento de oxigênio	Requerimento de grupos amino	pH ótimo	Produto final
Caramelização	Não	Não	3,0 a 9,0	Caramelo (melanoidinas)
Maillard	Não	Sim	>7,0	Melanoidinas
Oxidação de ácido ascórbico	Sim	Não	3,0 a 5,0	Melanoidinas

CARAMELIZAÇÃO

- ✖ Durante o aquecimento de carboidratos, particularmente açúcares e xaropes de açúcares
- ✖ Degradação de açúcares na ausência de aminoácidos e proteínas.
- ✖ Os açúcares no estado sólido são pirolisados a temperaturas maiores que 120 °C, formando produtos de degradação de alto peso molecular e escuros, denominados caramelos.

Mecanismo da reação:

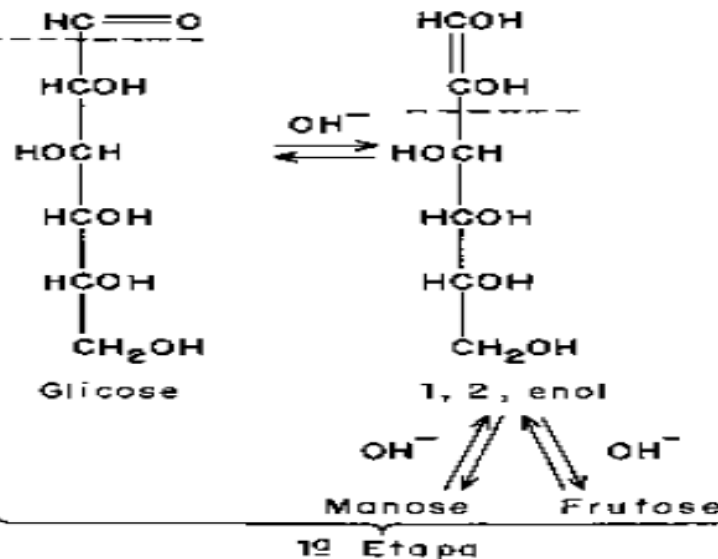
1. Desidratação do açúcar redutor provocando quebras e formações de novas ligações glicosídicas
2. Formação de um anel hemiacetalico
3. Formação de compostos furânicos (hidroximetilfurfural), tais como as melanoidinas (caramelos)



CARAMELIZAÇÃO EM MEIO BÁSICO

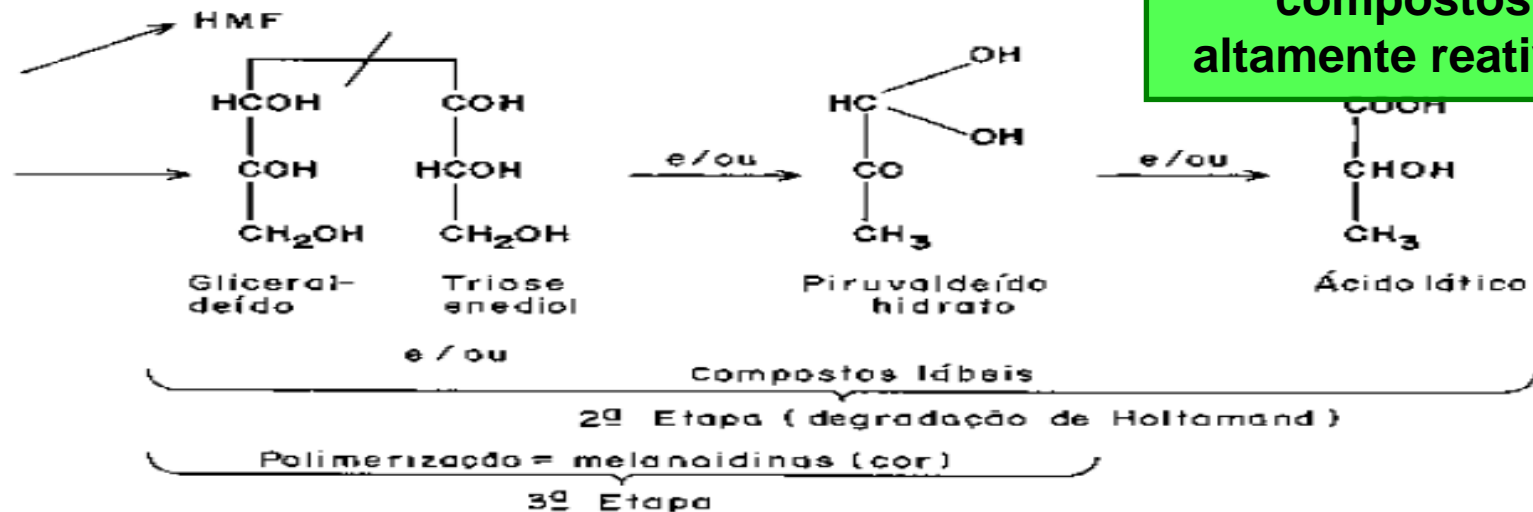
1ª Etapa:

- Glicose ou outro açúcar redutor sofre isomerização em C1 passando H de C2 para C1 → forma dienol



2ª Etapa:

- Pode seguir a formação de HMF
- Outro caminho ocorre fragmentação do enol formando compostos de 3 átomos de carbono: compostos altamente reativos



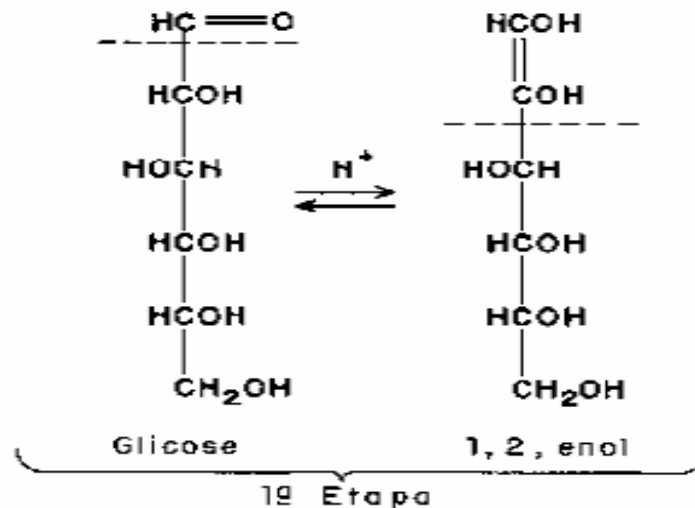
Menos HMF formado → menos cor e sabor mais intenso (mais compostos voláteis)

3ª Etapa: Polimerização do HMF

CARAMELIZAÇÃO EM MEIO ÁCIDO

1ª Etapa:

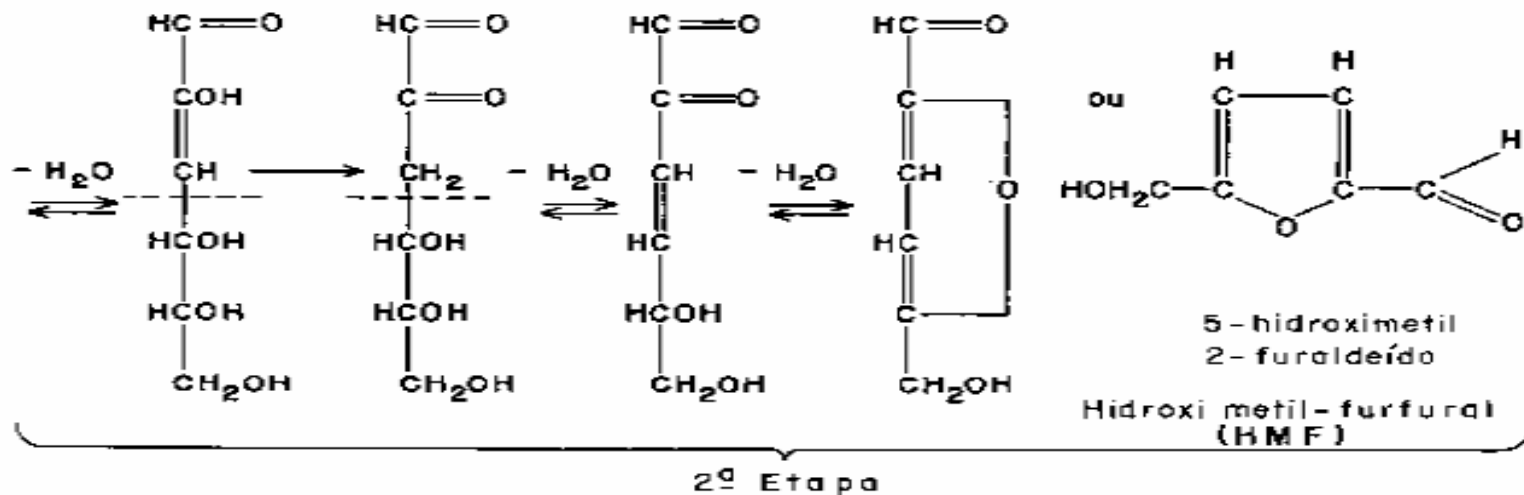
- Glicose ou outro açúcar redutor sofre isomerização em C1 passando H de C2 para C1 → forma dienol



2ª Etapa:

- Etapa das desidratações: saem 3 moléculas de H₂O

- Formação da ligação hemiacetálica, forma o HMF



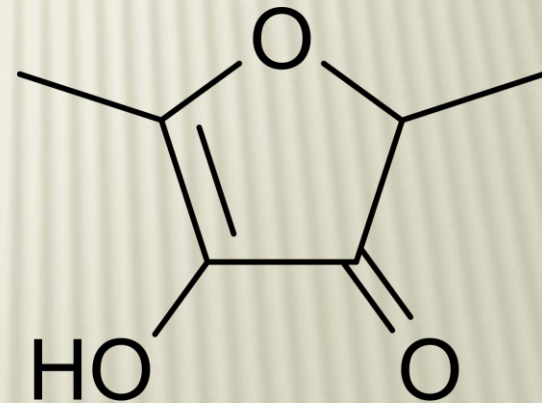
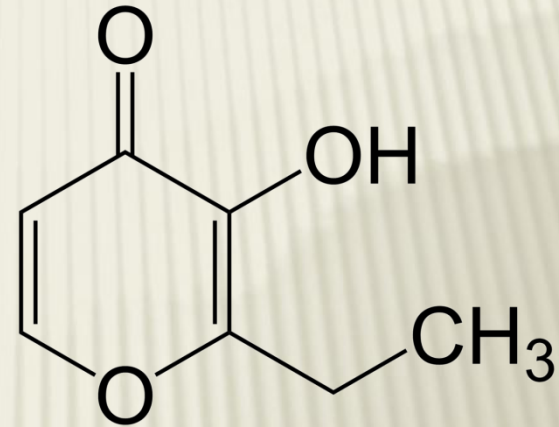
Mais HMF formado → mais cor e sabor
menos intenso (menos compostos voláteis)

3ª Etapa: Polimerização do HMF

REAÇÃO DE CARMELIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS



**Produção do corante
caramelo ácido para
bebidas à base de cola**



**Síntese de malteol e furaneol
(flavorizantes)**

REAÇÃO DE CARMELIZAÇÃO NA DETECÇÃO DE FRAUDES



**Durante a caramelização,
podem ser formadas
moléculas de anidridos de
difrutose (ADF)**

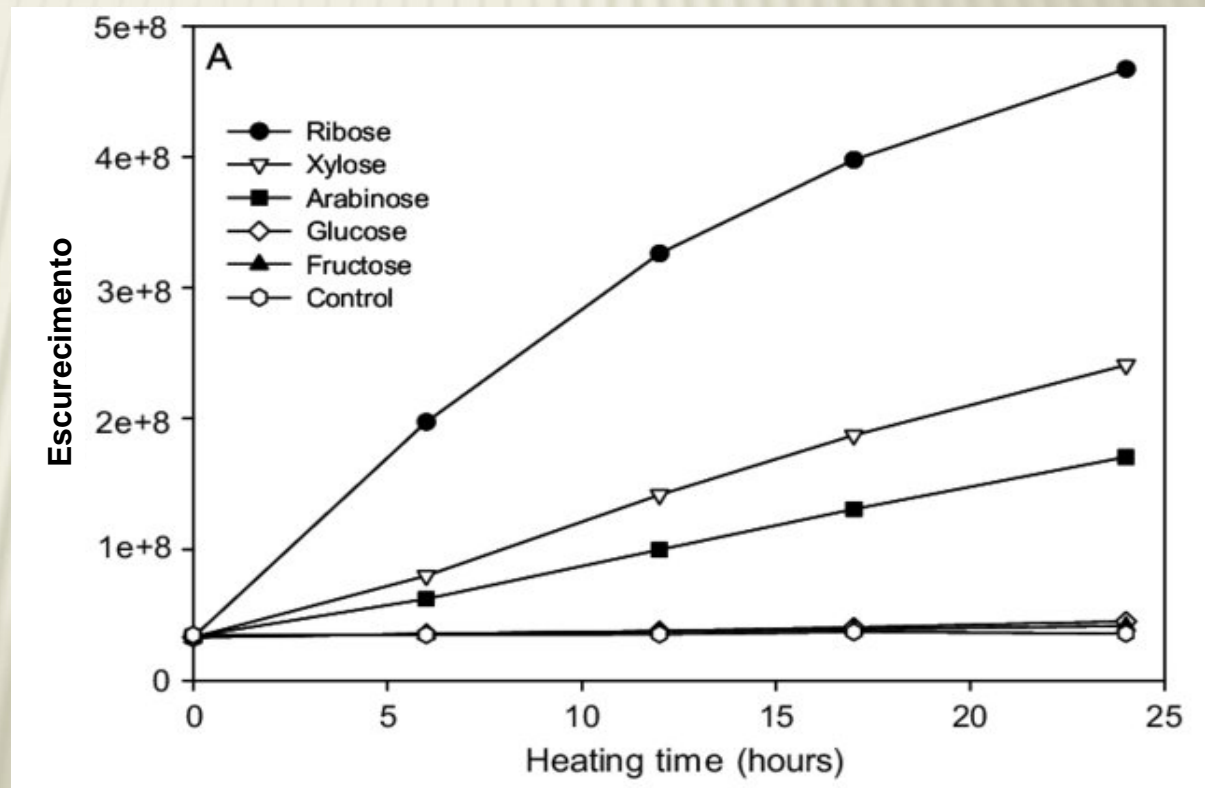


**Se caramelo for adicionado
ao mel (fraude), quando
ele for aquecido será
detectado ADF**

REAÇÃO DE MAILLARD

× Requisitos

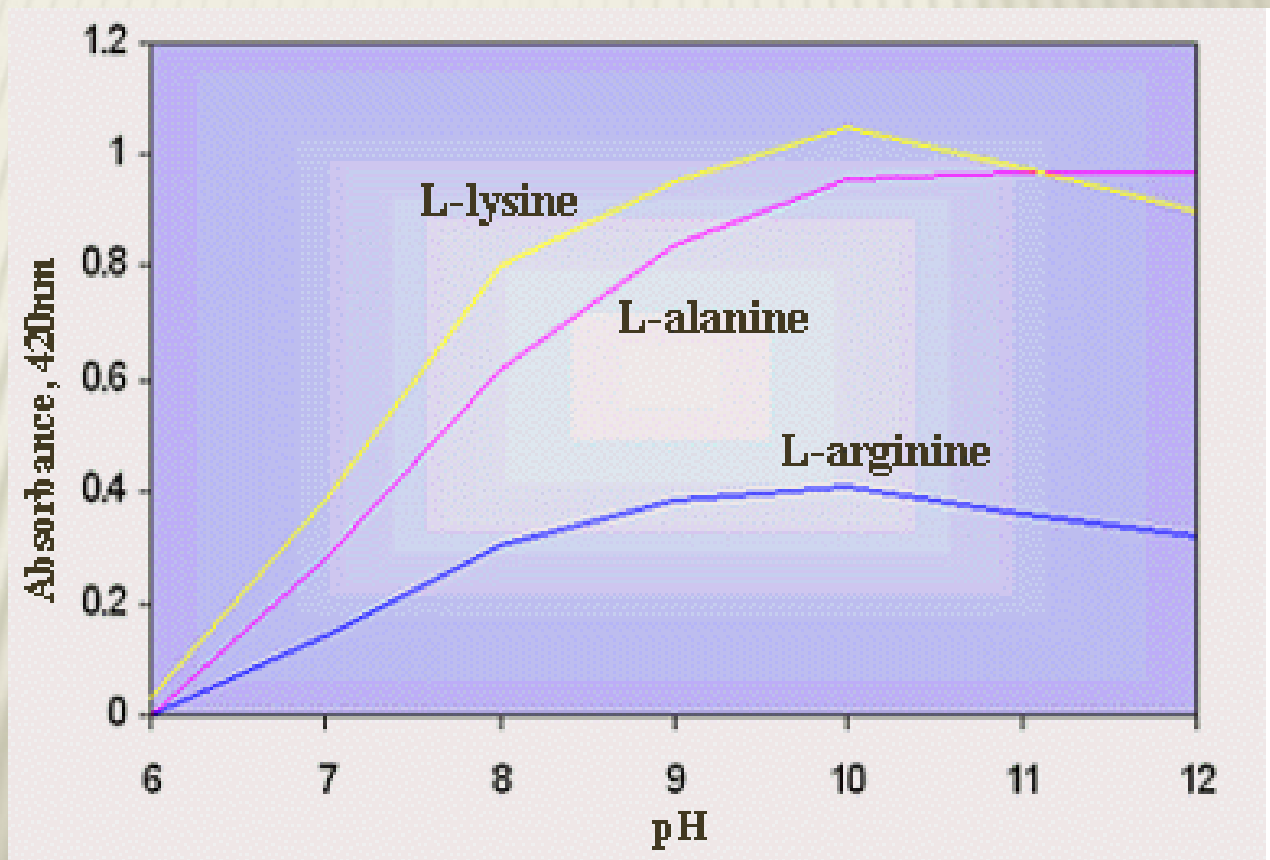
- + Açúcares redutores → pentoses possuem maior velocidade de reação



REAÇÃO DE MAILLARD

× Requisitos

+ Aminoácidos



REAÇÃO DE MAILLARD

× Requisitos

- + Temperaturas elevadas (acima de 40°C)
- + A_w 0,4 a 0,7
- + pH alcalino
- + Alta pressão
- + Cu e Fe aceleram a reação; Mn e Sn inibem

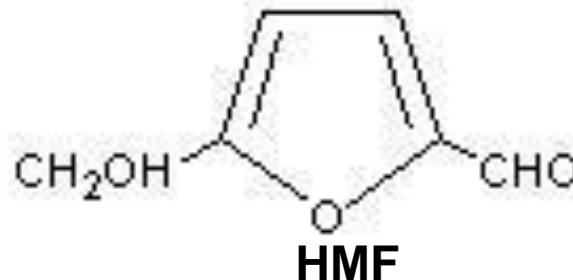
REAÇÃO DE MAILLARD

- ✖ Reação envolvendo o grupo carbonila de um açúcar redutor e grupos amino de aminoácidos.

Proteína + Açúcar

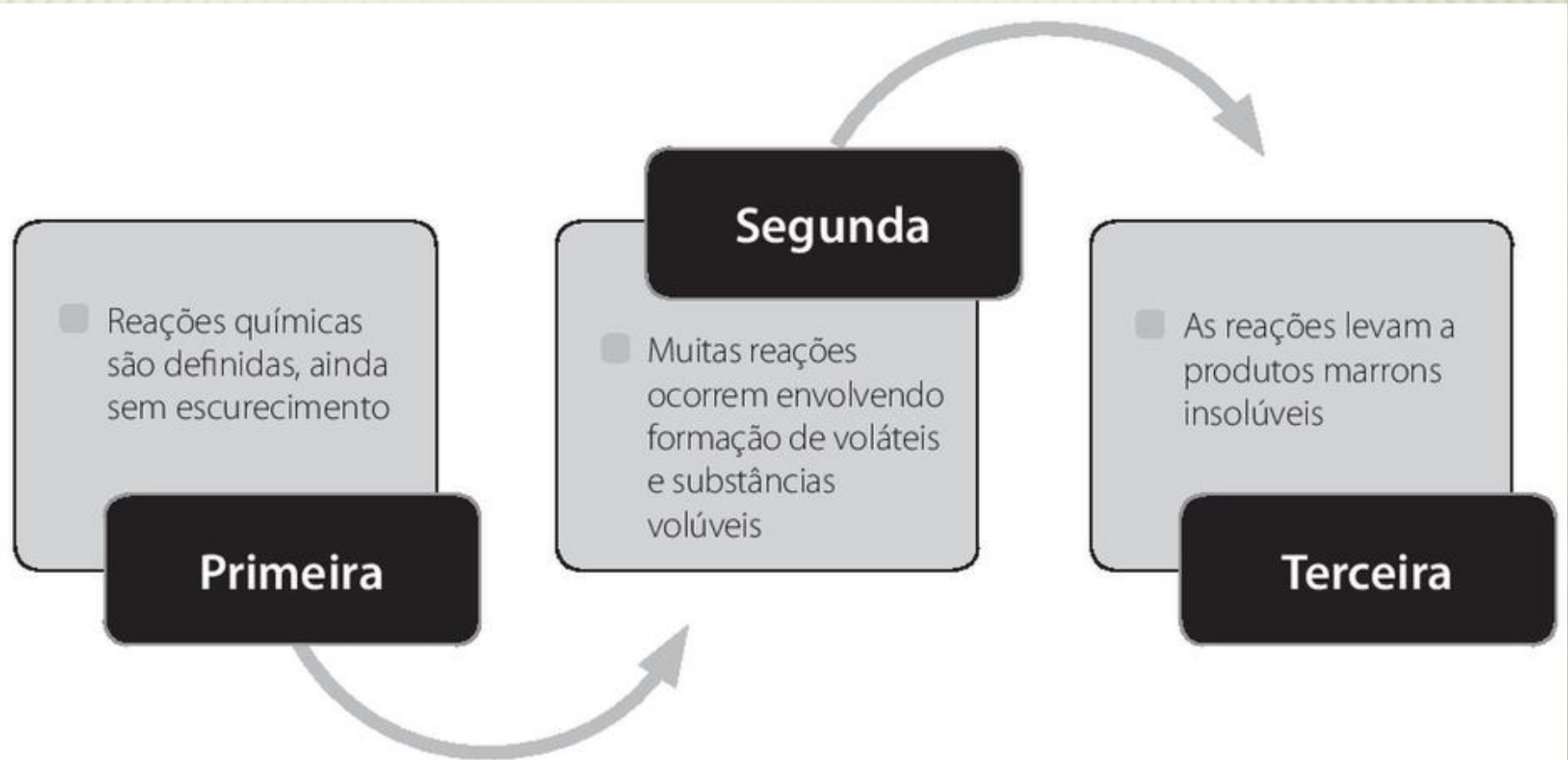


**Glicosilamina ou
frutosilamina**



**MELANOIDINA
(pigmento escuro)**

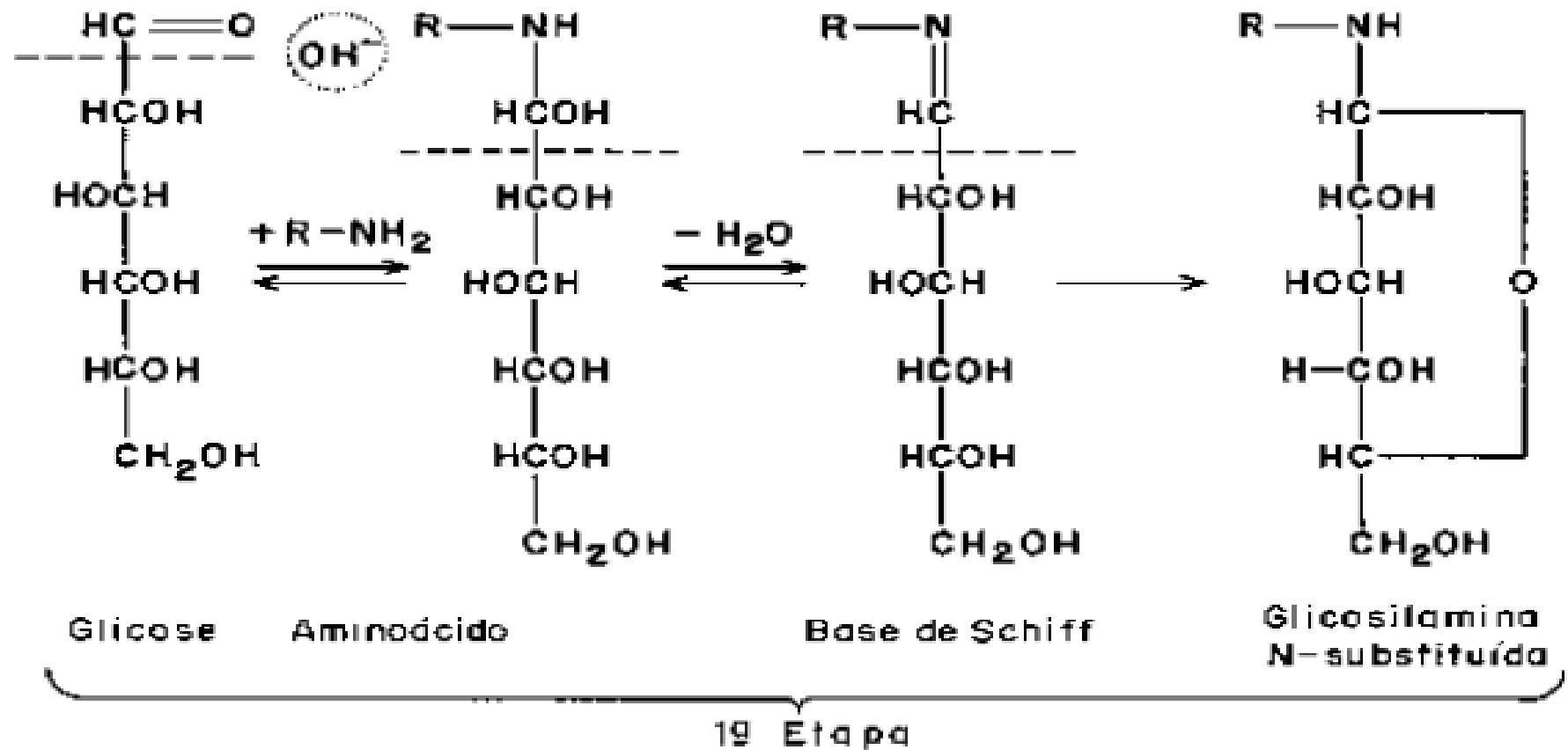
ETAPAS DE REAÇÃO DE MAILLARD



ETAPAS DE REAÇÃO DE MAILLARD

- × **1ª Etapa (inicial): Reação de carbonilamina**
 1. Condensação da carbonila do açúcar redutor (glicose) com o grupamento amino do aminoácido
 2. Desidratação formando uma Base de Schiff
 3. Rearranjo para a forma cíclica formando a glicosilamina ou frutossilamina N-substituída (altamente instáveis)

ETAPAS DE REACÇÃO DE MAILLARD



ETAPAS DE REAÇÃO DE MAILLARD

× 2ª Etapa (Intermediária: Reações de isomerização)

+**Rearranjo de Amadori** - Isomerização da glicosilamina N-substituída (aldosilamina) em frutosilamina (cetosilamina)

+**Rearranjo de Heyns** - Isomerização da frutosilamina N-substituída (cetosilamina) em glicosilamina (aldosilamina)

ETAPAS DE REACÇÃO DE MAILLARD

× 3ª Etapa (final)

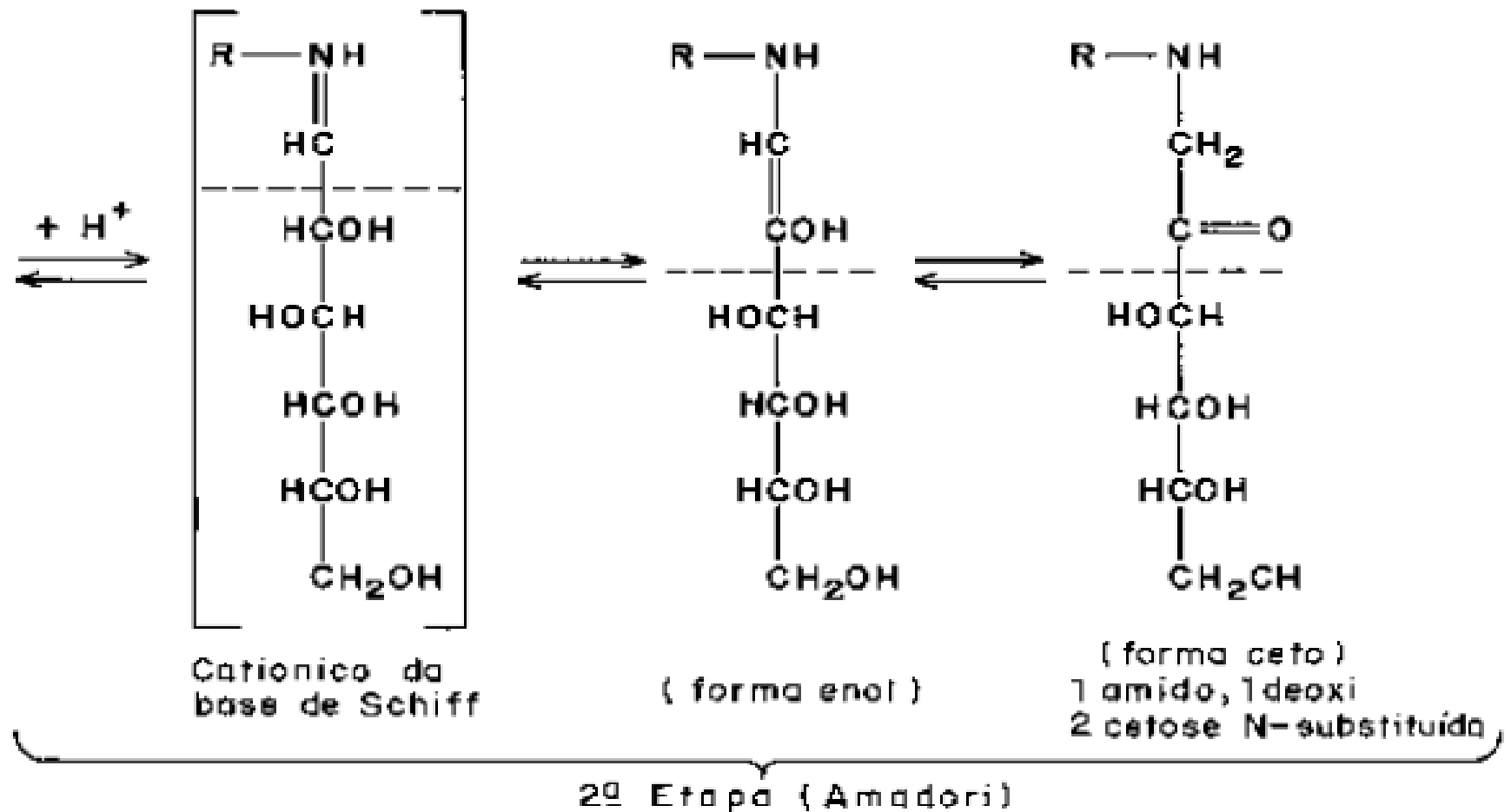
- Conversão das cetosilaminas/aldosilaminas em:

- Hidroximetilfurfural (pH mais baixo)

- Redutonas

- Produtos de cisão (acetois, diacetis etc)

} pH mais
alto



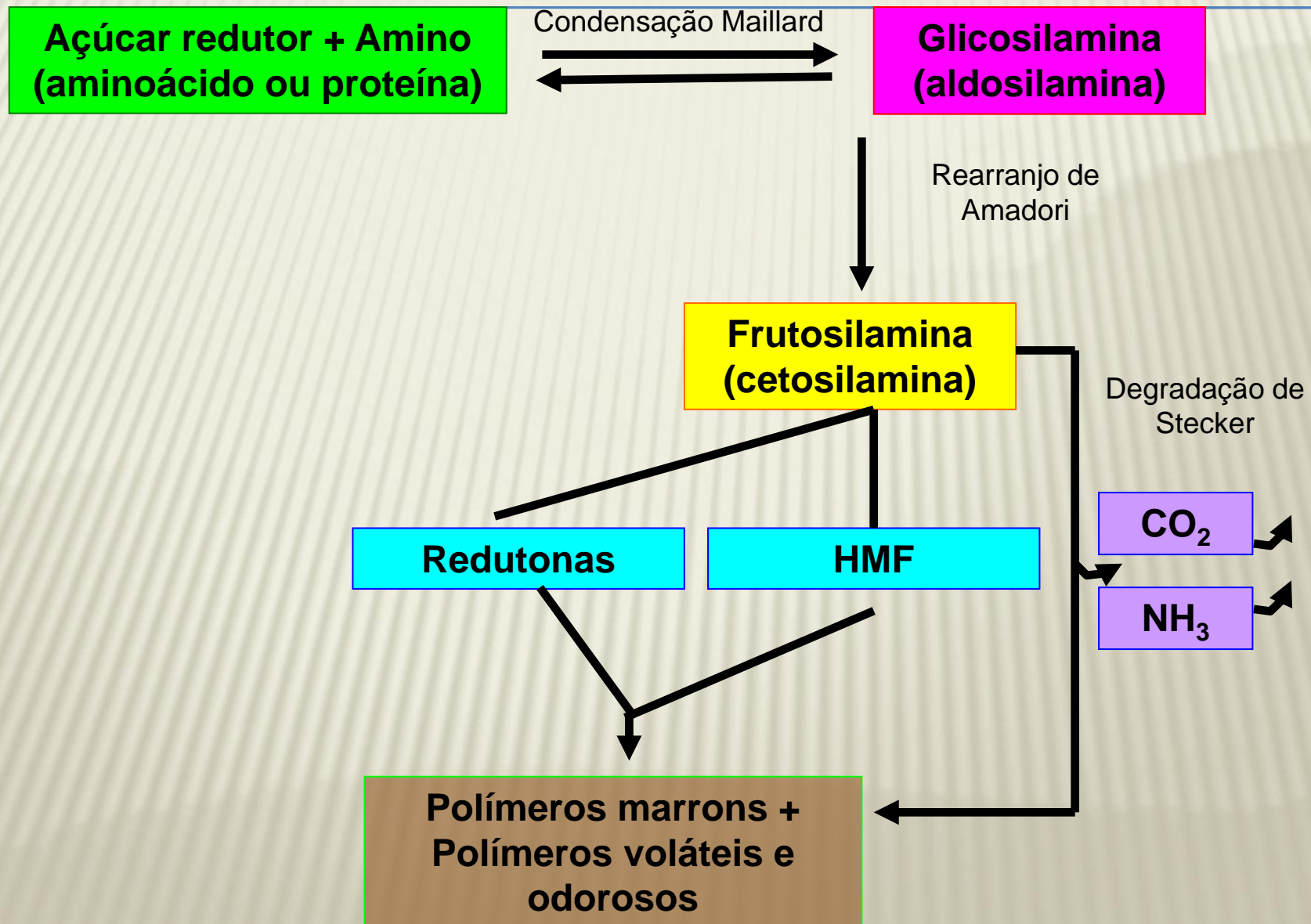
- Formação de redutonas
 - Formação de hidroximetilfurfural
 - Degradação de Strecker - perda de CO_2
- 3ª Etapa

ETAPAS DE REAÇÃO DE MAILLARD

× 3ª Etapa (final)

- Conversão redutonas → aldóis e aldeídos
- Conversão hidrometilfurfural → aldóis
- Descarboxilação dos produtos da cisão → aldóis, aldeídos e compostos heterocíclicos voláteis aromáticos e flavorizantes (degradação de Strecker)
- Polimerização de aldóis e aldeídos com grupamento amino formando **melanoidinas**

PRINCIPAIS ESTÁGIOS DA REAÇÃO DE MAILLARD



REAÇÃO DE MAILLARD NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS



- **Reação entre a proteína e o carboidrato do leite sob aquecimento**
- **Diminuição do valor nutritivo das proteínas**

FORMAÇÃO DE ACRILAMIDA PELA ASPARAGINA ATRAVÉS DA REAÇÃO DE STRECKER



- Reação entre a asparagina da carne e carboidratos da carne sob aquecimento ($T > 120^{\circ}\text{C}$)
- Produto da reação \rightarrow acrilamida (crosta escurecida), que é neurotóxica, mutagênica e cancerígena

COMPOSTOS AROMÁTICOS E FLAVORIZANTES FORMADOS POR REAÇÃO DE STRECKER

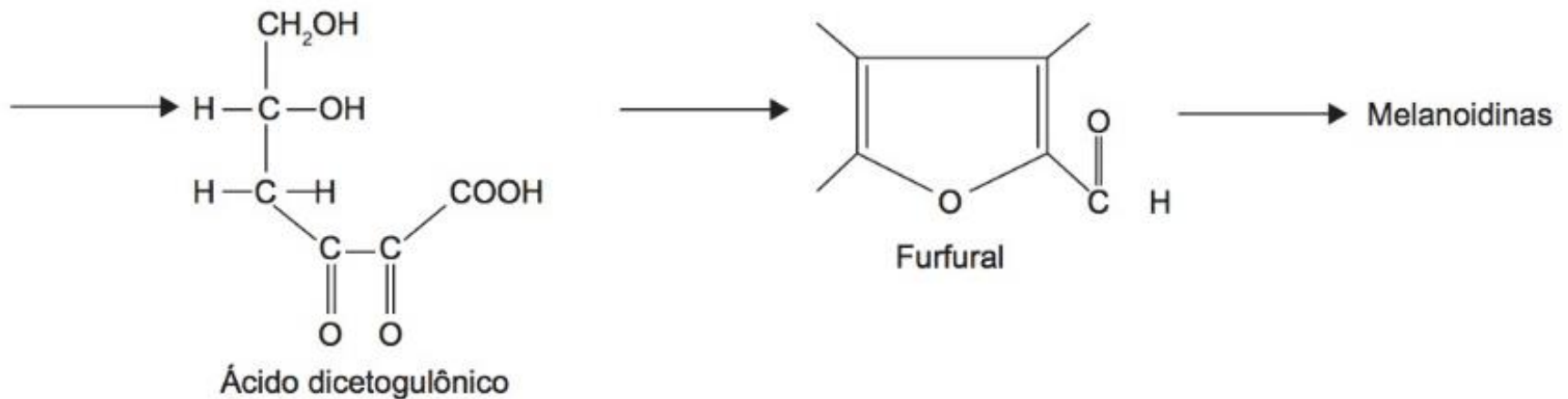
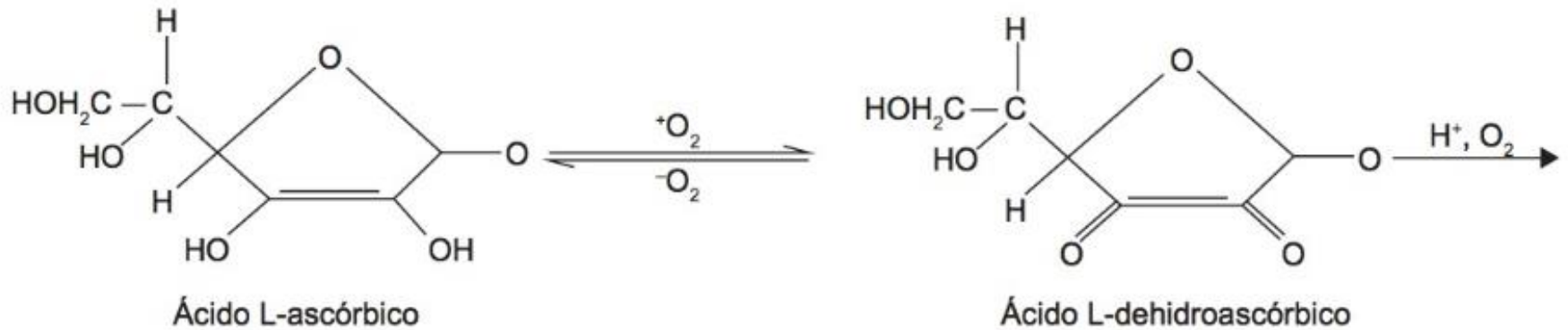


- Pirazinas
- Pirrois
- Oxazois e oxazolinias
- Tiazóis

OXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

- ✖ A vitamina C oxida rapidamente em solução aquosa (sucos de frutas como o limão, laranjas)
- ✖ Exposição ao ar, calor, luz e metais (cobre, ferro)
- ✖ Anaerobiose → velocidade <<< aerobiose

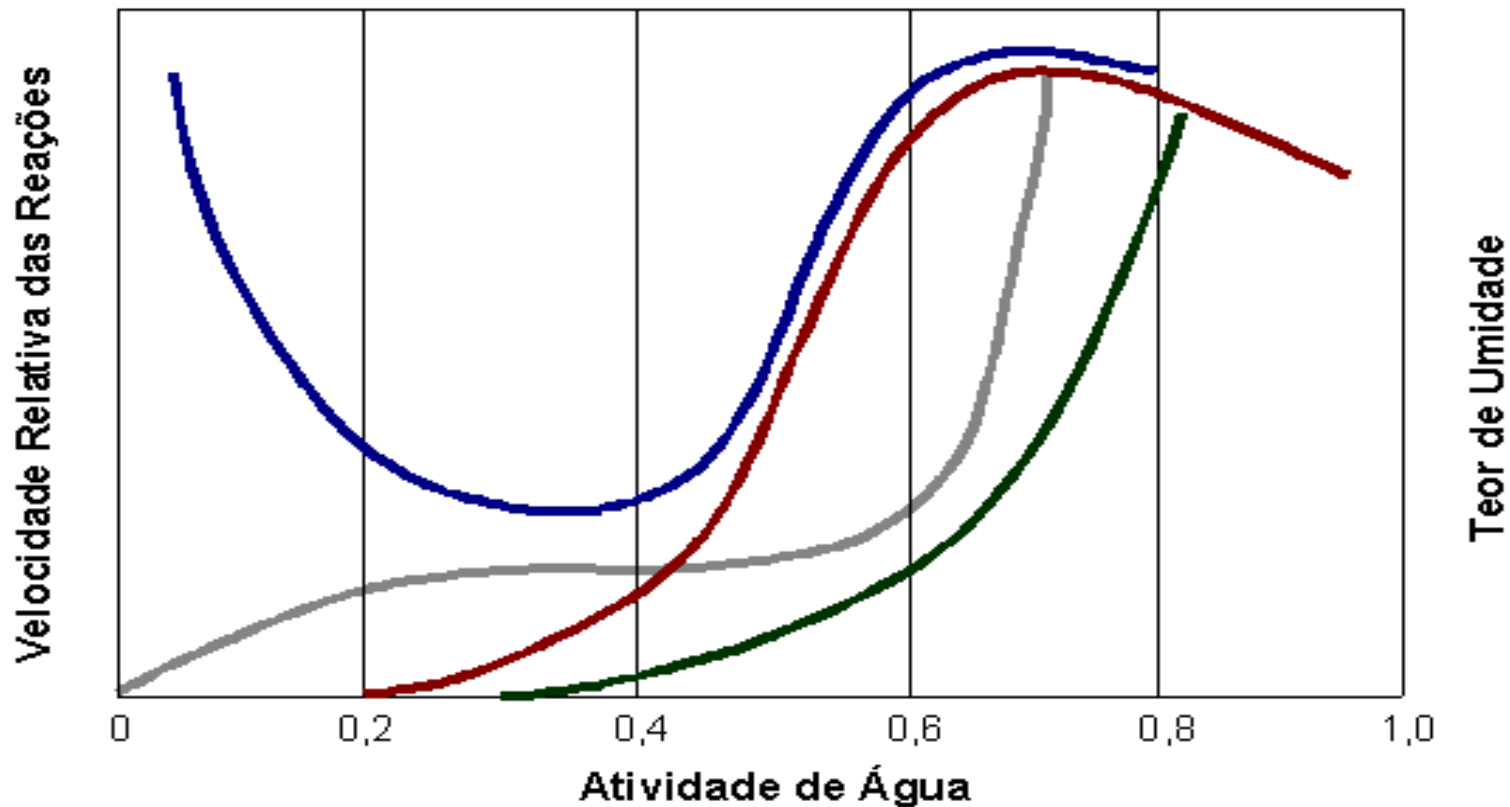
OXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO



CONTROLE DO ESCURECIMENTO NÃO ENZIMÁTICO

- × **Baixas temperaturas** – as reações se intensificam com o aumento da temperatura
- × **Baixa umidade** – as velocidade das reações aumentam com o aumento da umidade relativa e depois diminui
 - × Ex.: Leite em pó
 - × $A_w = 0,6$ (escurecimento mais intenso)
 - × $A_w < 0,4$ ou $A_w > 0,7$ (escurecimento não ocorre)

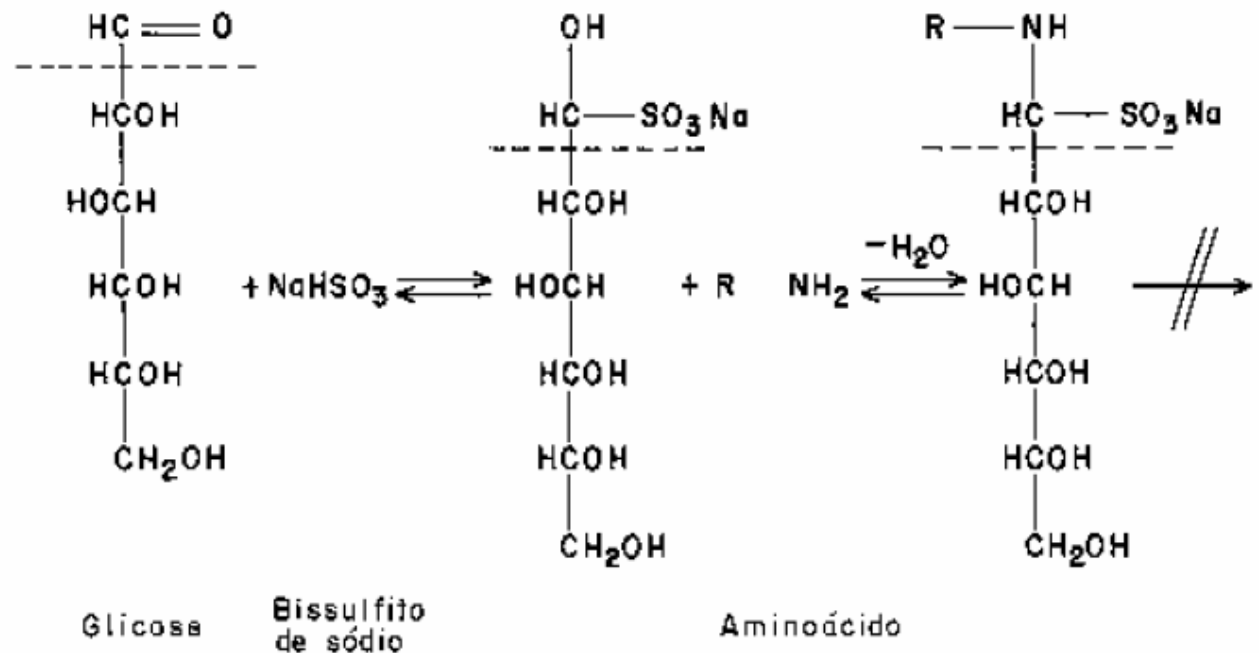
EFEITO DA UMIDADE NO ESCURECIMENTO NÃO ENZIMÁTICO



- Oxidação de lipídeos
- Escurecimento não enzimático
- Isotermas de adsorção de umidade
- Atividade enzimática

CONTROLE DO ESCURECIMENTO NÃO ENZIMÁTICO

- × Adição de aditivos (metabissulfito de sódio) – sulfitos bloqueiam o grupo carbonila de açúcares redutores e impede a condensação com os aminoácidos



CONTROLE DO ESCURECIMENTO NÃO ENZIMÁTICO

× Ácidos aspártico e glutâmico

Table I. Hunter *L* Values of Control and Treated Potato Chips^a

replicate	control	dipped in aspartic acid	dipped in glutamic acid
1	39.0 ^b	47.6	44.2
2	38.3	44.6	44.7
3	38.2	45.3	43.0
4	39.0	47.0	43.0
5	37.9	46.8	43.7
6	36.7	46.6	43.9
7	39.5	47.2	43.6
mean	38.4 ± 0.57 ^c	46.4 ± 1.00	43.7 ± 0.57

- Quanto maior o valor *L* menor o escurecimento
- Inibição da reação de Maillard (reações ocorrem em pH alcalino)

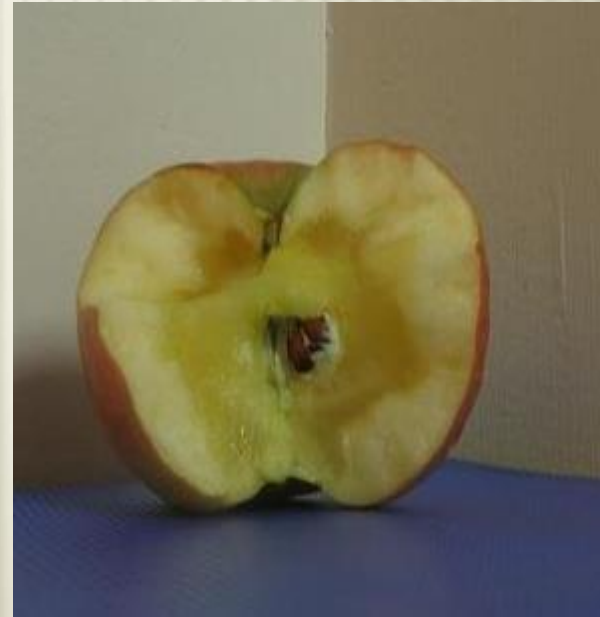
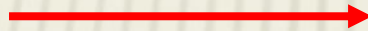


**Por que produtos fermentados
sofrem menos reações de
escurecimento não enzimático?**



- Degradação dos açúcares
durante a fermentação**
- Redução do pH inibe as reações
de Maillard**

ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO



ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- ✖ Escurecimento oriundo de reações catalisadas por enzimas genericamente conhecidas como polifenoloxidasas (PPOs) presentes nas células do vegetal.
- ✖ As PPO encontram-se nos plastídeos e os substratos fenólicos estão nos vacúolos.
- ✖ Durante o esmagamento, ambos os compartimentos são destruídos e as enzimas são ativadas oxidando os compostos fenólicos rapidamente
- ✖ Durante o estresse → maior produção de compostos fenólicos

ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- ✖ A ação desta enzima resulta na formação de pigmentos escuros (benzoquinona), frequentemente acompanhados de mudanças indesejáveis na aparência e nas propriedades organolépticas do produto, resultando em diminuição da vida útil e do valor de mercado.

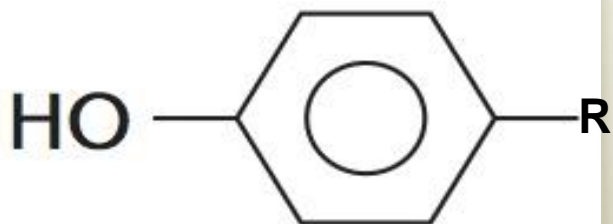
ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- × Grupos de compostos fenólicos em vegetais

- + Fenois simples

- × Monofenois – tirosina, dopamina

- × Difenois – catecol



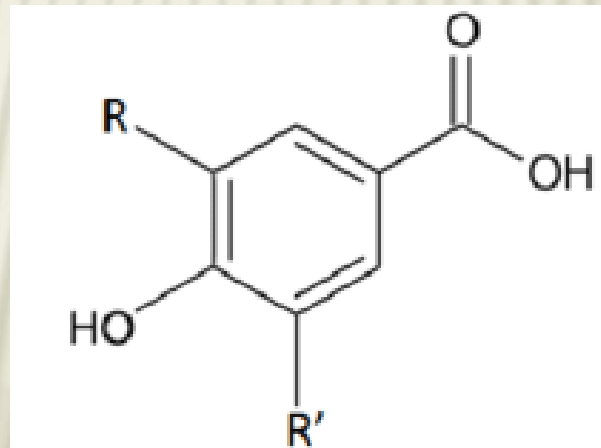
ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- × Grupos de compostos fenólicos em vegetais

- + Ácidos fenólicos

- × Ácidos sintetizados a partir do ácido benzoico

- × Ex.: ácido gálico, ácido protocatecuico, vanílico, sirínico



Ácidos benzoicos

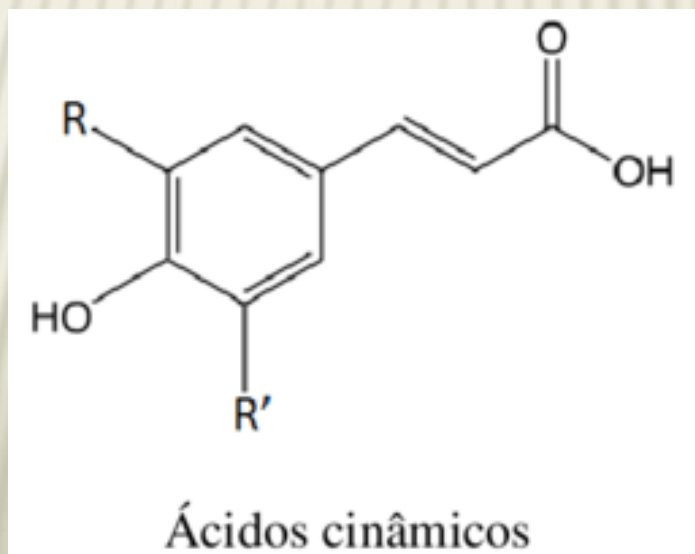
ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- × Grupos de compostos fenólicos em vegetais

- + Derivados do ácido cinâmico

- × Ácidos sintetizados a partir do ácido benzoico

- × Ex.: ácido clorogênico, ácido cafeico



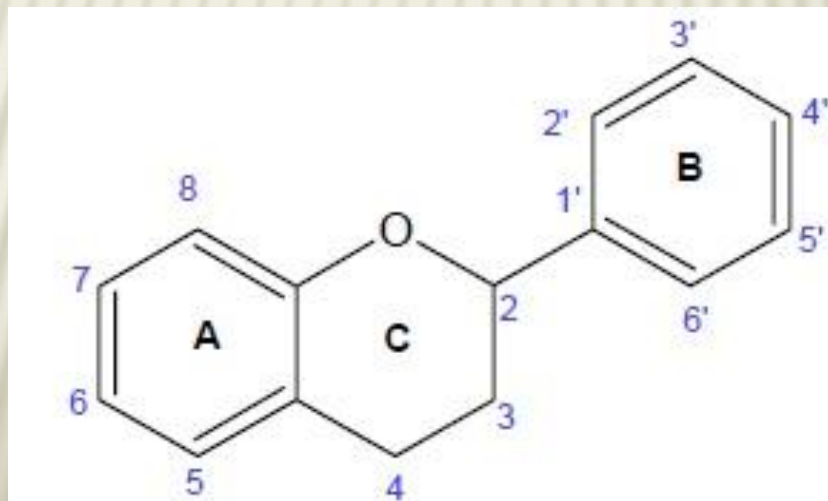
ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Grupos de compostos fenólicos em vegetais

+ Flavonoides

× Derivados da flavona

× Ex.: catequinas, antocianinas, flavonois (canferol, quercetina)

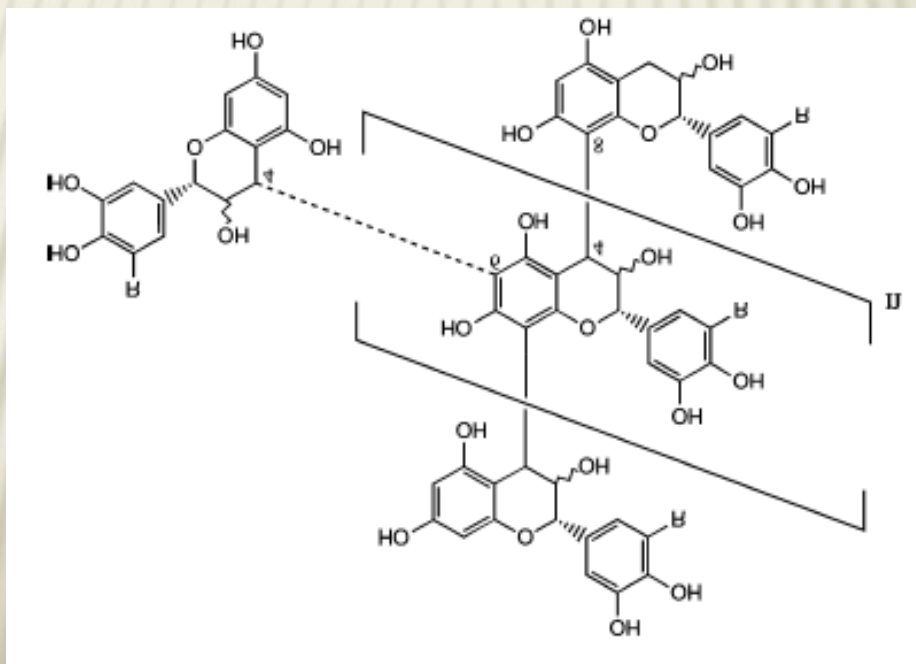


ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Grupos de compostos fenólicos em vegetais

+ Taninos

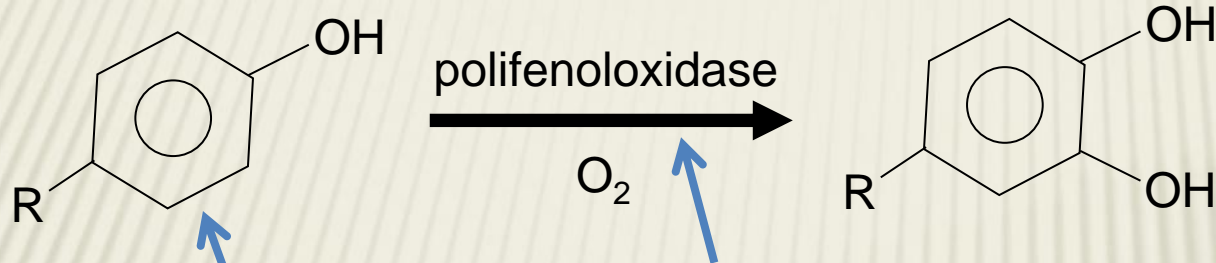
× Ésteres de ácidos fenólicos



SUBSTRATOS DAS PPO

Produto	Substrato
Banana	Dopamina
Maçã	Ácido clorogênico
Cacau	Catequinas
Café	Ácido clorogênico, ácido caféico
Berinjela	Ácido caféico, ácido cinâmico
Alface	Tirosina
Cogumelo	Tirosina
Batata	Tirosina, ácido clorogênico, ácido caféico
Chá	Flavonóides, catequinas, taninos
Pêssego	Taninos
Pêra	Ácido clorogênico

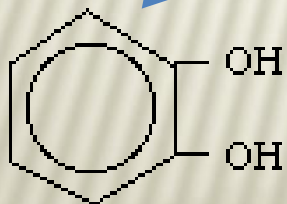
MECANISMO DE REAÇÃO DAS PPO



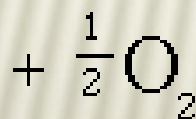
Compostos fenólicos

pH alcalino

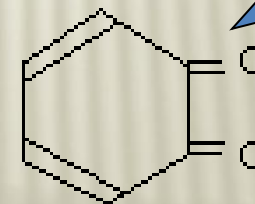
Produtos altamente reativos
que combinam-se entre si
para gerar produtos de cor
escura



Catechol



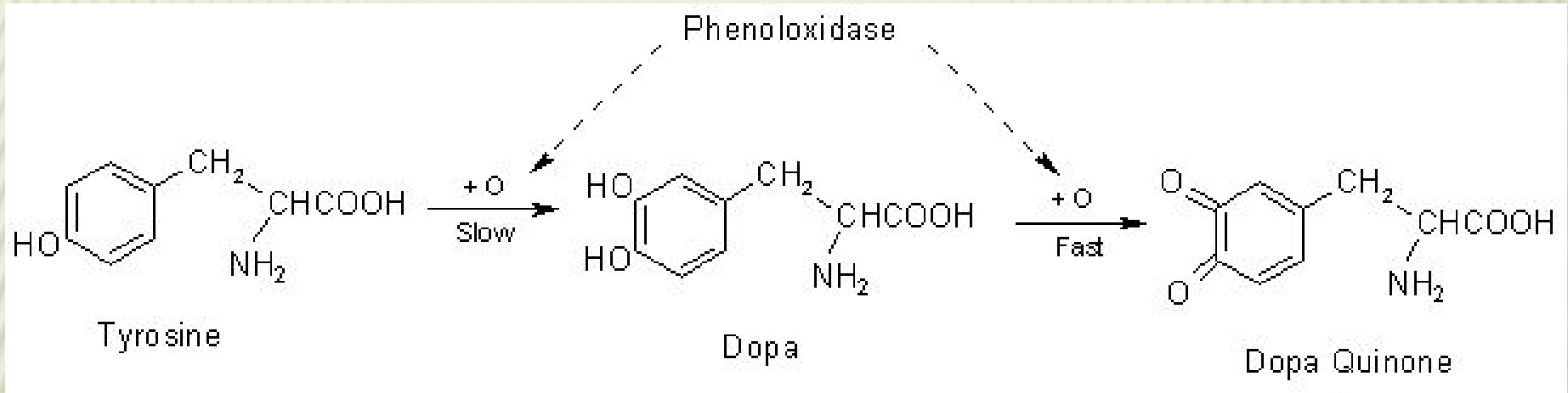
polyphenoloxidase



o-quinone



MECANISMO DE REAÇÃO DAS PPO



CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Reações ocorrem apenas na presença de:

ENZIMA + SUBSTRATO + OXIGÊNIO



Controle

- Ação do calor
- Exclusão ou remoção dos substratos
- Redução do pH
- Adição de substâncias redutoras

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Ação do calor

- + Exposição por curto período de tempo do tecido à temperatura de 70 a 90° C
- + Branqueamento: utilizado em pré-tratamentos de frutas e vegetais para enlatamento, congelamento e desidratação

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

- × Exclusão ou remoção de substratos ou cofatores

- + O_2 : Atmosfera controlada e embalagens adequadas (à vácuo, impermeáveis, troca pelo N_2)

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

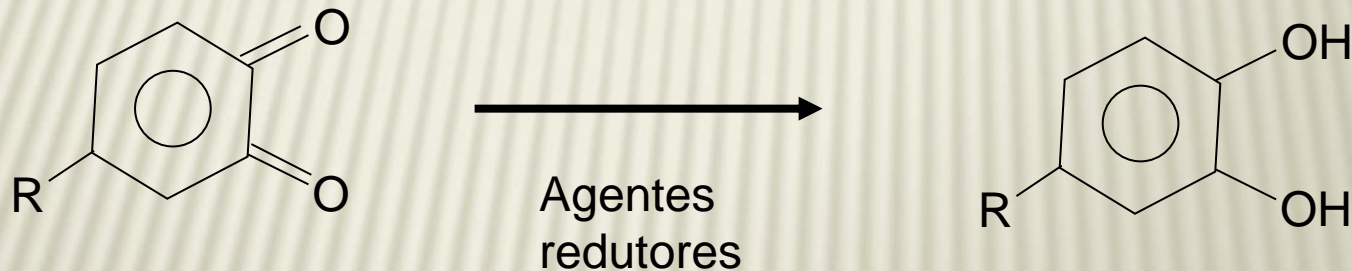
× Inibidores da PPO

- + Complexação de metais que se ligam ao grupo prostético e sítio ativo da enzima (dietilditiocarbamato de sódio, etilxanato de potássio, EDTA)
- + Inibição competitiva (resorcinol – difenol estruturalmente semelhante aos substratos da PPO)

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Emprego de acidulantes

- + Alteração química do sítio ativo enzimático
- + PPO atuam em pH 4,0-7,0 (pouca atividade em pH<3,0)
- + Agentes redutores (redução das benzoquinonas em difenois)



- + Ex: ácido cítrico, málico, fosfórico, ascórbico

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Emprego de ácidos

- + Inibição pelo substrato
- + Emprego de ácidos fenólicos (ácidos cinâmicos, ácidos benzoicos)

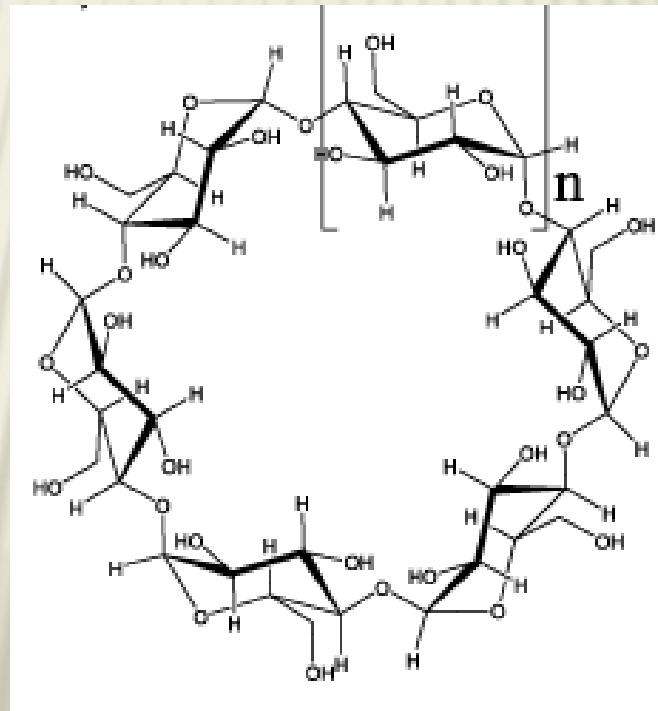
× Compostos a base de enxofre

- + Atuam como agentes redutores (ex.: sulfitos, cisteína)
- + Combinam-se quimicamente com o-quinonas formando produtos estáveis e incolores (ex.: cisteína)

CONTROLE DO ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

× Emprego de ciclodextrina

+ Estrutura química forma uma malha que aprisiona as benzoquinonas



ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO DESEJÁVEL

