



Química & Bioquímica de Alimentos

1ª Edição

Bruno Martins Dala Paula
(Organizador)

Alfenas-MG
2021



Organizador:

Bruno Martins Dala-Paula

Autores:

Bruno Martins Dala-Paula
William Permagnani Gozzi
Dianini Hüttner Kringel
Eduardo de Figueiredo Peloso
Flávia Beatriz Custódio

Química & Bioquímica de Alimentos

1ª Edição



Alfenas-MG
2021



© 2020 Direitos reservados aos autores. Direito de reprodução do livro é de acordo com a lei de Lei nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998. Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte.

Grupo de Pesquisa: Bioquímica e Alimentação (BIA)
Disponível em: <http://www.unifal-mg.edu.br/bibliotecas/ebooks>



Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG
Endereço: Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700 Centro – Alfenas – Minas Gerais – Brasil – CEP: 37.130-001

Reitor: Sandro Amadeu Cerveira
Vice-reitor: Alessandro Antônio Costa Pereira

Sistema de Bibliotecas da UNIFAL-MG / SIBI/UNIFAL-MG

Autores: Bruno Martins Dala-Paula
William Permagnani Gozzi
Dianini Hüttner Kringel
Eduardo de Figueiredo Peloso
Flávia Beatriz Custódio
Organizador: Bruno Martins Dala Paula
Editoração: Bruno Martins Dala Paula
Apoio à editoração: Marlom César da Silva
Capa e contracapa: William Permagnani Gozzi e Bruno Martins Dala Paula

Os organizadores agradecem ao apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento de algumas pesquisas citadas neste e-book e à Fundação Cargill, pelo apoio financeiro ao Projeto REPASSA-Sul de Minas.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central – Campus Sede

Dala-Paula, Bruno Martins
D136q **Química & Bioquímica de Alimentos / Bruno Martins Dala-Paula ... [et al]. – Alfenas – MG: Editora Universidade Federal de Alfenas, 2021.**
250 f.: il. –

ISBN: 978-65-86489-32-3. (e-book)
Inclui Bibliografia.

1. Química 2. Bioquímica. 3. Alimentos. 4. Nutrição. I. Gozzi, William Permagnani. II. Kringel, Dianini Hüttner. III. Peloso, Eduardo de Figueiredo. IV. Custódio, Flávia Beatriz. V. Título.

CDD- 664

Ficha Catalográfica elaborada por Marlom Cesar da Silva
Bibliotecário-Documentalista CRB6/2735

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edite Francisca Martins Dala Paula e Gilberto Dala Paula, familiares e amigos, por todo incentivo e apoio ao longo da minha vida.

Aos autores envolvidos nesta obra, por terem aceitado o convite e por enfrentarem o desafio de publicar este livro, com distribuição gratuita a todos que precisarem. Esperamos que esta obra contribua com a formação acadêmica e profissional de muitos estudantes e profissionais.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), responsável pela oferta do Curso de Pós-Graduação (*lato sensu*) em Tecnologia e Qualidade na Produção de Alimentos; do Curso de Pós-Graduação (*stricto sensu*) em Nutrição e Longevidade e dos Cursos de Graduação em Nutrição, Química e Farmácia, aos quais este livro poderá servir como referência bibliográfica em diferentes disciplinas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Grupo de Pesquisa (CNPq) Bioquímica de Alimentos (BIA) pelo suporte científico.



SUMÁRIO

PREFÁCIO.....	XI
---------------	----

CAPÍTULO 1 - ÁGUA

Bruno Martins Dala-Paula & William Permagnani Gozzi

1	ÁGUA.....	13
1.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS E PROPRIEDADES FÍSICAS	13
1.2	TEOR DE UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA	15
1.3	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	18
1.4	ESTABILIDADE DE ALIMENTOS E ATIVIDADE DE ÁGUA	22
1.5	EFEITOS DO CONGELAMENTO	24
	REFERÊNCIAS.....	28

CAPÍTULO 2 - CARBOIDRATOS

Bruno Martins Dala-Paula & Dianini Hüttner Kringel

2	CARBOIDRATOS.....	31
2.1	MONOSSACARÍDEOS	32
2.1.1	Isomerização dos monossacarídeos	35
2.1.2	Formas cíclicas dos monossacarídeos	36
2.2	OLIGOSSACARÍDEOS	38
2.2.1	Sacarose.....	40
2.2.2	Lactose	41
2.2.3	Maltose	42
2.2.4	Outros oligossacarídeos de interesse para a indústria de alimentos.....	42
2.3	POLISSACARÍDEOS	44
2.3.1	Amido.....	46
2.3.1.1	<i>Propriedades funcionais do amido:</i>	48
2.3.1.2	<i>Amido resistente</i>	54
2.3.2	Dextrinas e dextranas.....	58
2.3.3	Fibras dietéticas e carboidratos não disponíveis	58
2.3.3.1	<i>Celulose</i>	60
2.3.3.2	<i>Gomas</i>	62
2.3.3.3	<i>Pectinas</i>	64
	REFERÊNCIAS	65

CAPÍTULO 3 - LIPÍDEOS

Bruno Martins Dala-Paula

3	LIPÍDEOS	69
3.1	DEFINIÇÕES, FUNÇÕES E CLASSIFICAÇÕES.....	69
3.2	QUÍMICA DE ÁCIDOS GRAXOS E DE ACILGLICERÍDEOS.....	71
3.2.1	Propriedades físicas: ponto de fusão e polimorfismo	76
3.2.2	Hidrogenação de óleos	79
3.2.3	Interesterificação de óleos.....	82
3.3	OXIDAÇÃO LIPÍDICA	84
3.3.1	Definição.....	84

3.3.2	Agentes oxidantes	86
3.4	MECANISMOS DE OXIDAÇÃO	88
3.4.1	Autooxidação	88
3.4.2	Rota de autooxidação de um oleato	90
3.4.3	Ação dos metais	91
3.4.4	Fotooxidação	92
3.4.5	Oxidação e hidrólise enzimática	93
3.4.6	Termoxidação	95
3.5	FATORES QUE AFETAM A OXIDAÇÃO DE LIPÍDEOS	97
3.5.1	Composição das gorduras	97
3.5.2	Oxigênio	98
3.5.3	Temperatura	99
3.5.4	Luz	100
3.5.5	Atividade de água	101
3.6	ANTIOXIDANTES	102
3.6.1	Antioxidante do tipo 1: agentes que impedem a iniciação	102
3.6.1.1	<i>Quelantes de metais e formadores de complexos com metais</i>	102
3.6.1.2	<i>Removedores de oxigênio singlete</i>	102
3.6.2	Antioxidante do tipo 2: compostos que eliminam radicais	103
3.6.2.1	<i>Transferência de átomos de hidrogênio</i>	103
3.6.2.2	<i>Redução ou oxidação</i>	105
3.6.2.3	<i>Terminação de cadeias</i>	105
3.6.2.4	<i>Decomposição de radicais ou ROOH</i>	105
3.6.3	Antioxidante do tipo 3: fatores do ambiente e do processamento	105
	REFERÊNCIAS	106

CAPÍTULO 4 - PROTEÍNAS

Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi & Bruno Martins Dala-Paula

4	PROTEÍNAS	109
4.1	INTRODUÇÃO	109
4.2	AMINOÁCIDOS	110
4.2.1	Aminoácidos com cadeias laterais apolares, alifáticos	114
4.2.2	Aminoácidos com cadeias laterais polares, não carregados	114
4.2.3	Aminoácidos com cadeias laterais aromáticas	115
4.2.4	Aminoácidos com cadeias laterais carregadas positivamente (cadeias laterais básicas)	115
4.2.5	Aminoácidos com cadeias laterais carregadas negativamente (cadeias laterais ácidas)	116
4.2.6	Aminoácidos incomuns	116
4.2.7	Símbolos e abreviaturas dos aminoácidos	118
4.2.8	Propriedade acidobásica dos aminoácidos	120
4.3	PEPTÍDEOS E PROTEÍNAS	125
4.3.1	Peptídeos	125
4.3.2	Estrutura de proteínas	130
4.3.2.1	<i>Estrutura primária de proteína</i>	132
4.3.2.2	<i>Estrutura secundária de proteína</i>	134
4.3.2.3	<i>Estrutura terciária de uma proteína</i>	139
4.3.2.4	<i>Estrutura quaternária de uma proteína</i>	142

4.4	DESNATURAÇÃO	144
4.4.1	Desnaturantes	145
4.4.1.1	<i>Temperatura</i>	145
4.4.1.2	<i>Pressão hidrostática</i>	147
4.4.1.3	<i>Cisalhamento</i>	148
4.4.1.4	<i>pH</i>	148
4.4.1.5	<i>Solventes orgânicos</i>	149
4.4.1.6	<i>Aditivos de baixo peso molecular</i>	149
4.4.1.7	<i>Solutos orgânicos</i>	150
4.4.1.8	<i>Detergentes</i>	151
4.5	PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PROTEÍNAS	151
4.5.1	Emulsificação	152
4.5.2	Formação e estabilização de espuma	154
4.5.3	Agregação e gelificação	156
4.5.4	Texturização	157
4.5.5	Fixação de aroma	157
4.5.6	Outras propriedades funcionais	158
	REFERÊNCIAS	158

CAPÍTULO 5 - ENZIMAS

Bruno Martins Dala-Paula

5	ENZIMAS	161
5.1	NATUREZA PROTEICA E NÃO PROTEICA DAS ENZIMAS	163
5.2	ESPECIFICIDADE E SELETIVIDADE DA REAÇÃO ENZIMÁTICA	163
5.3	MECANISMOS DE AÇÃO CATALÍTICA DAS ENZIMAS	164
5.4	CLASSIFICAÇÃO	165
5.5	PRINCIPAIS ENZIMAS EXÓGENAS DE USO EM ALIMENTOS	166
5.5.1	Enzimas amilolíticas: α-amilase, β-amilase, glicoamilase, pululanase e ciclomaltodextrina glicanotransferase	167
5.5.2	Enzimas que provocam modificações de açúcares: Xilose (glicose) isomerase, glicose oxidase, invertase, β-D-galactosidase	170
5.5.3	Enzimas que promovem modificações de pectinas: poligalacturonase, pectinaesterase, pectato liase e pectina liase	171
5.5.4	Enzimas modificadoras de proteínas: serina proteases, proteases aspárticas, cisteína proteases, metaloproteases	172
5.5.5	Enzimas modificadoras de lipídeos: lipase	173
	REFERÊNCIAS	173

CAPÍTULO 6 - VITAMINAS

Bruno Martins Dala-Paula

6	VITAMINAS	176
6.1	CAUSAS DAS VARIAÇÕES DE VITAMINAS NOS ALIMENTOS	180
6.1.1	<i>Variações dos teores de vitaminas em alimentos de origem vegetal</i>	182
6.1.2	<i>Variações dos teores de vitaminas em alimentos de origem animal</i>	184
6.2	VITAMINAS LIPOSSOLÚVEIS	185
6.2.1	Vitamina A	185
6.2.2	Vitamina D	188

6.2.3	Vitamina E.....	189
6.2.4	VITAMINA K.....	190
6.3	VITAMINAS HIDROSSOLÚVEIS	190
6.3.1	Ácido ascórbico	191
6.3.2	Tiamina	193
6.3.3	Riboflavina.....	194
6.3.4	Niacina	195
6.3.5	Vitamina B ₆	196
6.3.6	Folato	198
6.3.7	Biotina.....	199
6.3.8	Ácido pantotênico.....	200
6.3.9	Vitamina B ₁₂	201
	REFERÊNCIAS	204

CAPÍTULO 7 - MINERAIS E CONTAMINANTES METÁLICOS EM ALIMENTOS

Flávia Beatriz Custódio

7	MINERAIS E CONTAMINANTES METÁLICOS EM ALIMENTOS	209
7.1	QUÍMICA DOS MINERAIS	209
7.2	BIODISPONIBILIDADE DOS MINERAIS.....	211
7.2.1	Fatores facilitadores da biodisponibilidade	214
7.2.2	Fatores inibidores da biodisponibilidade	214
7.3	ASPECTOS NUTRICIONAIS DOS MINERAIS	215
7.4	FATORES QUE INFLUENCIAM OS TEORES DE MINERAIS NOS ALIMENTOS	219
7.5	CONTAMINANTES INORGÂNICOS.....	221
7.5.1	Arsênio	221
7.5.2	Cádmio.....	222
7.5.3	Chumbo	223
7.5.4	Mercúrio.....	224
	REFERÊNCIAS.....	225

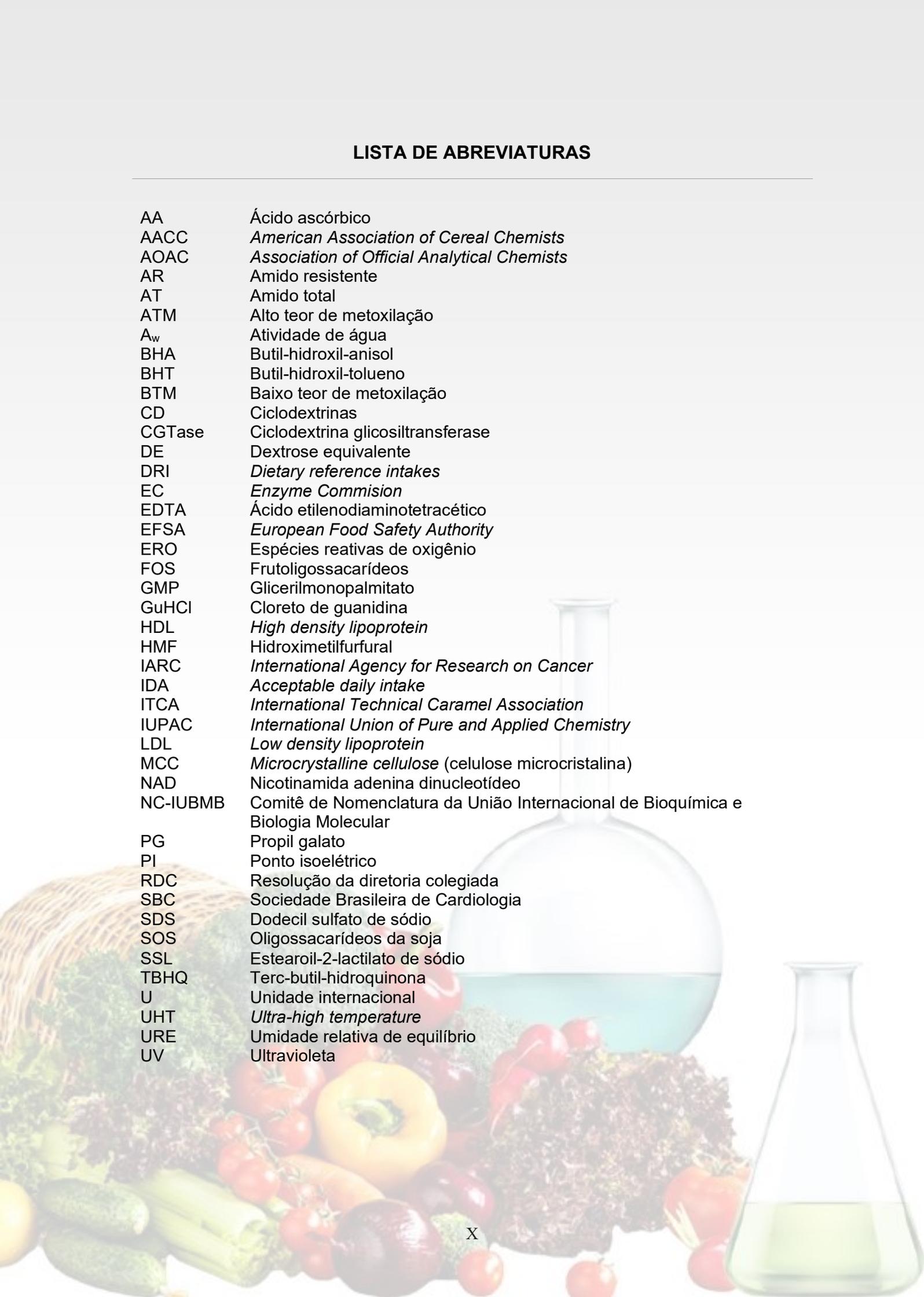
CAPÍTULO 8 - REAÇÕES DE ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO EM ALIMENTOS

Bruno Martins Dala-Paula

8	REAÇÕES DE ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO EM ALIMENTOS	228
8.1	REAÇÃO DE MAILLARD.....	228
8.1.1	Fatores que afetam a ocorrência da reação de Maillard	235
8.1.1.1	<i>pH</i>	236
8.1.1.2	<i>Temperatura</i>	236
8.1.1.3	<i>Conteúdo e atividade de água</i>	236
8.1.1.4	<i>Reatividade de seus reagentes</i>	236
8.1.1.5	<i>Metais</i>	237
8.1.1.6	<i>Alta pressão</i>	238
8.1.2	Formação de acrilamida.....	239
8.2	CAMELIZAÇÃO	240
8.3	ESCURECIMENTO POR OXIDAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO	243
8.4	MEDIDAS PARA REDUZIR A OCORRÊNCIA DO ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO.....	244

REFERÊNCIAS.....	246
SOBRE OS AUTORES	248
INSTITUIÇÕES E PROJETOS PARCEIROS.....	250

LISTA DE ABREVIATURAS



AA	Ácido ascórbico
AACC	<i>American Association of Cereal Chemists</i>
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AR	Amido resistente
AT	Amido total
ATM	Alto teor de metoxilação
A_w	Atividade de água
BHA	Butil-hidroxil-anisol
BHT	Butil-hidroxil-tolueno
BTM	Baixo teor de metoxilação
CD	Ciclodextrinas
CGTase	Ciclodextrina glicosiltransferase
DE	Dextrose equivalente
DRI	<i>Dietary reference intakes</i>
EC	<i>Enzyme Commission</i>
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FOS	Frutoligossacarídeos
GMP	Glicerilmonopalmitato
GuHCl	Cloreto de guanidina
HDL	<i>High density lipoprotein</i>
HMF	Hidroximetilfurfural
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IDA	<i>Acceptable daily intake</i>
ITCA	<i>International Technical Caramel Association</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDL	<i>Low density lipoprotein</i>
MCC	<i>Microcrystalline cellulose</i> (celulose microcristalina)
NAD	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NC-IUBMB	Comitê de Nomenclatura da União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular
PG	Propil galato
PI	Ponto isoelétrico
RDC	Resolução da diretoria colegiada
SBC	Sociedade Brasileira de Cardiologia
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SOS	Oligossacarídeos da soja
SSL	Estearoil-2-lactilato de sódio
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
U	Unidade internacional
UHT	<i>Ultra-high temperature</i>
URE	Umidade relativa de equilíbrio
UV	Ultravioleta

PREFÁCIO

Com muita honra recebi o convite para escrever o prefácio deste livro intitulado “Química & Bioquímica de Alimentos”. Só para lembrar, a palavra “prefácio” origina do latim e significa “dito (fatio) antes (prae)”. Então, serei fiel a minha missão de apresentar o autor, introduzir esta obra, contextualizando-a no cenário da ciência de alimentos e do nosso dia a dia.

O editor e autor principal deste livro, Dr. Bruno Martins Dala Paula nasceu em Nova Lima, Minas Gerais, onde realizou todo o ensino básico. Em 2004 veio para a capital mineira, onde obteve sua formação técnica (CEFET-MG, 2004-2008), graduação (Nutrição, UFMG, 2005-2009) e pós-graduação em nível de mestrado e doutorado (Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, UFMG, 2010-2017) com doutorado sanduiche no USDA, Fort Pierce, Florida, EUA. Tive o grande prazer de tê-lo no Laboratório de Bioquímica de Alimentos, Faculdade de Farmácia, UFMG, como orientado de iniciação científica, mestrado e doutorado). Assim sendo, sou testemunha de seu entusiasmo, amor, dedicação, e determinação em aprender e disseminar o conhecimento em ciência de alimentos e nutrição. Desde 2018, o Dr. Bruno é professor da UNIFAL-MG, Alfenas, MG, onde tem atuado na graduação e na pós-graduação *stricto e lato sensu*.

O livro apresenta, com objetividade, riqueza de detalhes, clareza, e atualidade científica, os componentes majoritários dos alimentos, incluindo água, carboidratos, lipídeos, proteínas, enzimas, vitaminas e minerais. Além de detalhar a química básica de cada componente, destaca o papel de cada um no valor nutritivo e na qualidade do alimento. Aborda também as possíveis transformações ao longo da cadeia produtiva, os fatores que as afetam, assim como as alternativas para controlá-las de forma garantir a qualidade e estabilidade do alimento e maximizar a vida de prateleira. Como exemplos destas alterações dos alimentos, pode-se citar a oxidação lipídica, a desnaturação proteica, os escurecimentos não enzimáticos, dentre outros. Em cada um dos capítulos, são apresentadas também ‘curiosidades’ e informações para ‘facilitar o conhecimento’ incluindo, para tornar o aprendizado mais interessante e completo, vídeos ilustrativos da temática ou leituras complementares. Os ensinamentos repassados neste livro serão de extrema importância no dia a dia de estudantes e profissionais da área de alimentos, alimentação e saúde, assim como indivíduos de áreas afins.

Tenho certeza de que este livro despertará em vocês o interesse e a paixão pelos alimentos. Permitirá melhor compreensão dos alimentos na sua essência química, nas possíveis transformações ao longo de toda a cadeia produtiva (incluindo cozinha e indústria), e nos possíveis impactos na saúde humana e qualidade de vida.

Maria Beatriz de Abreu Gloria, PhD

Professora titular

Departamento de Ciências do Consumo, UFRPE



Autores: Bruno Martins Dala Paula & William Permagnani Gozzi

ÁGUA

A água é um componente presente nos alimentos que contribui diretamente com diferentes aspectos, incluindo as características sensoriais e a vida útil. O teor e a forma como as moléculas de água se encontram nos alimentos serão indicadores de técnicas de armazenamento e conservação, que deverão ser adotadas, a fim de se evitar a sua rápida deterioração.

Este capítulo aborda algumas características e propriedades físicas e químicas da água, importantes para a compreensão de alterações químicas e bioquímicas em alimentos. Também são discutidos os conceitos e relações do conteúdo e atividade de água dos alimentos e as alterações decorrentes do congelamento e descongelamento de alimentos.

O capítulo se propõe a apresentar ao leitor, termos, conceitos e efeitos decorrentes do teor de água e da forma, como ela se encontra nos alimentos.



1 ÁGUA

Muitos alimentos possuem a água como componente principal em função de seu teor, quando comparado aos demais. Essa substância é a mais abundante no planeta Terra, sendo essencial para a formação da vida. No corpo humano, a água desempenha inúmeras funções, como o controle da temperatura, solvente e meio reacional, meio de transporte de nutrientes e resíduos metabólicos, além de participar como reagente em reações hidrolíticas.

1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS E PROPRIEDADES FÍSICAS

A água contém dois átomos de hidrogênio, ligados de forma covalente com um átomo central de oxigênio. Os seis elétrons do átomo de oxigênio estão organizados em quatro orbitais sp^3 , gerando uma conformação tetraédrica. Desses orbitais, dois estão formando ligações com o hidrogênio, com um ângulo de $104,5^\circ$, enquanto os outros dois orbitais alojam os dois pares de elétrons não ligados. Essa angulação difere daquela encontrada em um tetraedro perfeito ($109,47^\circ$), uma vez que os dois pares de elétrons não ligados produzem efeito repulsivo entre si, reduzindo o ângulo de ligação entre os dois átomos de hidrogênio e oxigênio.

A diferença entre a eletronegatividade do oxigênio e do hidrogênio, faz com que os elétrons envolvidos na ligação covalente desses elementos estejam deslocados para o lado do oxigênio, gerando um momento dipolo negativo próximo ao oxigênio e positivo, próximo aos átomos de hidrogênio. A partir dessa configuração, uma molécula de água pode interagir com outras quatro moléculas de água, por meio de ligações de hidrogênio (interação intermolecular), sendo duas provenientes dos orbitais sp^3 não ligados e outras duas, envolvendo cada um dos hidrogênios, e os orbitais sp^3 não ligados de outra molécula de água.

A interação intermolecular do tipo “ligação de hidrogênio” possui baixo nível energético quando comparada a uma ligação covalente, no entanto, apresenta nível superior às interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e das Forças de Van der Waals. Os átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio, por apresentarem elevada eletronegatividade, respectivamente nesta ordem, possuem elevada afinidade com átomos de hidrogênio de outras moléculas, gerando uma interação intermolecular. Quanto maior a diferença de eletronegatividade do hidrogênio e do outro átomo, mais estável será a ligação e menor será a distância entre as moléculas.

Algumas propriedades físicas da água, tanto no estado líquido, quanto no sólido se distinguem consideravelmente, daquelas apresentadas por outras substâncias de tamanho

molecular similar. Essas diferenças são chamadas por alguns autores, como propriedades anômalas da água, sendo exemplificadas pelas seguintes características:

- O número de moléculas interagindo a partir de uma menor distância, aumenta com o aquecimento até 3,984 °C;
- A água possui mais que o dobro da capacidade térmica específica do gelo ou do vapor;
- A água reduz seu volume com a fusão.

Antes de considerar o último exemplo e baseado no comportamento de outras substâncias com estrutura química semelhante à da água, seria de se esperar que em sua estrutura sólida, as moléculas dessa substância estariam mais fortemente ligadas e, conseqüentemente, apresentaria maior densidade quando comparada ao seu estado líquido. No entanto, a prática demonstra o contrário, sendo que o gelo é menos denso que a água, devido à estrutura de rede aberta das ligações de hidrogênio. Nesse estado os átomos da molécula da água ocupam fisicamente 42% do volume total do gelo, enquanto o volume restante são meros espaços vazios. Além disso, ocorre uma reconformação das ligações intermoleculares à medida em que o gelo derrete, alcançando um valor de densidade máxima, quando no estado líquido, à temperatura de 4 °C. A elevação da temperatura a partir desse ponto, gera a expansão térmica, com as vibrações das ligações de hidrogênio (O-H) mais intensas, aumentando assim, a distância entre as moléculas de água. Em síntese, pode-se afirmar que a água possui moléculas vizinhas mais próximas do que quando no estado de gelo, sendo a principal razão para apresentar maior densidade que o gelo.

A água em seu estado líquido se encontra em constante formação e ruptura de ligações intermoleculares. Dessa forma, para que a água passe para o estado gasoso, é necessário fornecer energia suficiente para romper as ligações de hidrogênio, sendo essa energia correspondente ao calor latente de vaporização da água. No estado de vapor, as moléculas de água possuem maior liberdade de movimento, estando mais afastadas umas das outras e, conseqüentemente, ocupando maior volume.

Para a água passar para o seu estado sólido é necessário eliminar calor do sistema, causando assim, a diminuição de movimentação das moléculas, que passam a compor um sistema mais organizado, o retículo cristalino. No entanto, não se pode afirmar que a estrutura do gelo seja estática. Apesar da redução da formação e ruptura de interações intermoleculares do tipo “ligação de hidrogênio”, essas continuam a ocorrer, em constante fluxo como resultado da rotação/oscilação das moléculas de água na rede cristalina e da dissociação/associação de prótons, que resultam na formação de H_3O^+ e OH^- . Essas interações somente são consideradas estáticas, quando em temperatura inferior a -180 °C.

A partir disso, torna-se de extrema importância a manutenção da cadeia de frio para alimentos congelados, evitando assim, o aumento da ocorrência de reações indesejadas e a prolongação da vida útil do alimento. Consulte as referências a seguir, para outras informações sobre efeitos do congelamento e descongelamento nos alimentos: Soares *et al.* (2017); Elerate *et al.* (2017); Bedane *et al.* (2018) e Zhu *et al.* (2019).

A água pode ser encontrada em diferentes formas no alimento, apresentando livre mobilidade, também definida por alguns autores como “água livre” (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007): sendo inclusive capaz de se congelar, funcionar como meio reacional para reações químicas e enzimáticas, agir como reagente e possibilitar o crescimento de micro-organismos, ou se apresentar com a mobilidade impedida, também denominada por alguns autores como “água de solvatação” ou “água ligada” (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007): fazendo parte de ligações químicas com outros componentes do alimento ou interagindo fortemente com os mesmos. A água com mobilidade livre pode ser facilmente removida a partir do método de secagem do alimento em estufa aquecida com circulação de ar, ao contrário da água com mobilidade reduzida, que a depender da intensidade de sua interação ou ligação com outros componentes, não será removida por esse procedimento.

1.2 TEOR DE UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA

O teor de umidade de um alimento está diretamente relacionado com a tecnologia de alimentos, sendo responsável pelo fim que um alimento terá durante sua estocagem, determinando o tipo mais adequado de embalagem ou o processamento adotado. Esse termo faz menção a uma definição quantitativa, sem levar em consideração, as possíveis formas como a água está presente no alimento, seja em sua forma livre ou solvatando outros componentes.

Considerando a definição de “teor de umidade” de um alimento, obtém-se de forma complementar o conceito de “sólidos totais”. Para este último, é considerado a diferença do peso total de uma amostra pelo seu conteúdo de umidade. A conversão de um resultado analítico de um componente em uma amostra, é frequentemente apresentada em base seca (considerando que 100% da amostra analisada estava isenta de água) a fim de permitir comparações entre diferentes amostras que apresentem variações em seu conteúdo de água.

O teor de umidade de um alimento apresenta relação com sua tendência a deterioração, sendo a sua eliminação parcial, importante para a redução ou inibição do crescimento de micro-organismos e redução da ocorrência de reações enzimáticas. Da mesma forma, a adição de solutos à água, causa alterações das propriedades apresentadas pela água pura. Os solutos alteram a organização das moléculas de água,

que se orientam ao redor da molécula dissolvida, aumentando assim, a estabilidade da solução (Figura 1).

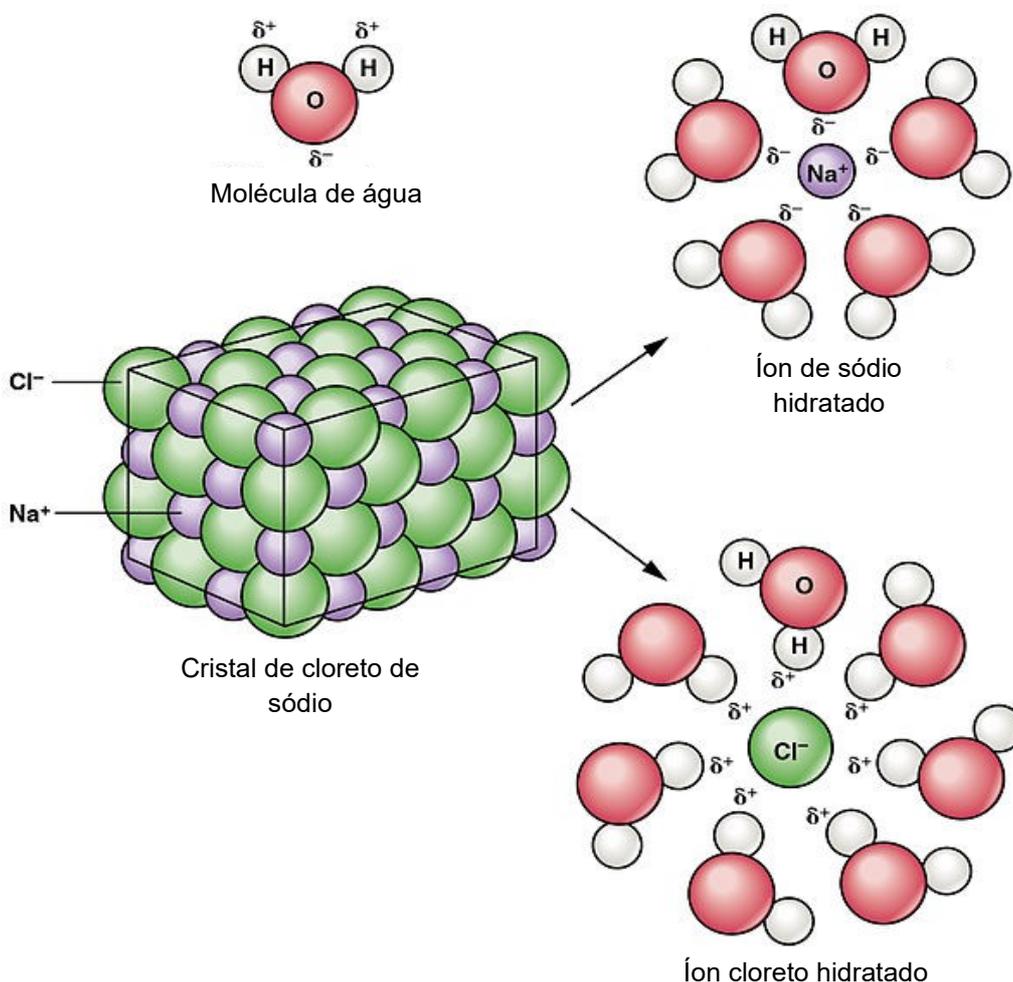


Figura 1 - Reorganização das moléculas de água na presença de um soluto iônico.

Fonte: OpenStax College (2013). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:214_Dissociation_of_Sodium_Chloride_in_Water-01.jpg?uselang=pt-br. Acesso em 06 abr. 2021.

Seria extremamente simplista atribuir a responsabilidade da perecibilidade de um alimento, unicamente ao seu teor de umidade. Fato que reforça essa afirmação, são as inúmeras observações feitas entre alimentos contendo o mesmo teor de água, mas que, no entanto, diferem significativamente em sua vida útil (também chamada de vida de prateleira). Como exemplo, pode-se comparar um pão francês com umidade média de 35% e uma geleia com o mesmo teor de umidade. Apesar dos valores idênticos de umidade, geralmente a geleia apresenta vida útil extremamente superior ao pão. Além do teor de umidade, é necessário compreender e reconhecer o “estado” ou a “atividade” termodinâmica da água em cada alimento.

Cap. 1 - ÁGUA

Autores: Bruno Martins Dala-Paula & William Permagnani Gozzi

A atividade termodinâmica da água em um alimento está relacionada com a composição da matriz alimentar, que interferirá na formação de um número maior ou menor de interações intermoleculares, assim como na sua intensidade e extensão. Em resumo, pode se afirmar que a atividade de água (A_w) de um alimento reflete a capacidade termodinâmica (estado energético) ou a concentração efetiva de água no alimento que, de fato, pode realmente participar como um agente nos mais diversos processos químicos e biológicos.

Considerando que uma substância volátil apresenta o mesmo potencial químico na fase gasosa que o potencial apresentado em solução, a atividade da água, pode ser determinada pela razão entre sua fugacidade quando numa mistura, pela fugacidade em um estado de referência. A referência considerada é a água líquida e pura, na mesma temperatura da mistura avaliada. A fugacidade está relacionada com a tendência de fuga de uma substância (no caso abordado, a água) do estado de solução, intimamente relacionada à pressão de vapor da água. Considerando-se o comportamento ideal do gás e a existência de um equilíbrio termodinâmico e, ainda, a pressão de vapor de água em um sistema fechado em equilíbrio, a A_w pode ser descrita como:

$$A_w = f^a / f_{a_0} = p / p_0$$

Onde: A_w corresponde a atividade de água

f_a = fugacidade de água no sistema

f_{a_0} = fugacidade de água pura

p = pressão de vapor da água no alimento

p_0 = pressão de vapor da água pura na mesma temperatura, devendo sempre ser especificada.

Pode-se ainda dizer que a A_w de um sistema aquoso está relacionada com a concentração efetiva do sistema, conforme a equação a seguir:

$$A_w = n_{H_2O} / (n_{H_2O} + n_{soluto})$$

Onde: n_{H_2O} = número de mols de água

n_{soluto} = número de mols de soluto dissolvido no sistema

Ambas as fórmulas previamente indicadas para A_w resultarão em valores sempre inferior a 1 para os alimentos, uma vez que seus constituintes diminuem a mobilidade da água. A água pura, no entanto, apresentaria A_w equivalente a 1.

Para se determinar a A_w de um alimento pode-se utilizar uma câmara fechada, com temperatura controlada e contendo material dessecante, conforme a equação a seguir:

$$A_w = URE/100$$

Onde: URE = umidade relativa de equilíbrio.

Quando a umidade relativa de equilíbrio (URE) é atingida no interior da câmara contendo a amostra de alimento, a A_w será cem vezes menor que a URE do ar (expressa em porcentagem).

1.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

O gráfico em curva que relaciona a quantidade de água de um alimento com a sua A_w , em uma temperatura constante, é considerado uma importante ferramenta de análise e compreensão dos diferentes comportamentos do alimento sob distintas condições experimentais, relacionando-as com alterações físicas e químicas. Esses gráficos demonstram importantes informações cujo conhecimento é necessário para o planejamento de inúmeras etapas do processamento de alimentos, como: concentração, secagem ou mesmo a hidratação. A isoterma de sorção informa a relativa facilidade ou não em se retirar ou adicionar água de um alimento, assim como possibilita a verificação da estabilidade de um alimento, diante de diferentes e possíveis reações e alterações indesejadas, durante o seu armazenamento.

As isotermas de sorção de umidade normalmente são elaboradas pelo método de reabsorção (ou adsorção), em que um alimento seco é mantido numa câmara com umidade controlada sob uma condição de temperatura constante. Esse alimento é mantido na câmara até se atingir um equilíbrio, isto é, peso constante (normalmente alcançado ao final de vários dias). Durante esse processo, o ganho líquido em peso do alimento em equilíbrio a uma dada A_w (ou umidade relativa do ar da câmara) representa o conteúdo de água da amostra (grama de água/grama amostra seca), considerando aquela A_w estabelecida. Após a plotagem do gráfico, tomando diferentes pontos do teor de água encontrados em diferentes valores de A_w (umidade relativa do ar do interior da câmara), é desvendado o comportamento da isoterma para aquele alimento específico.

Alguns autores classificam as isotermas a partir de três comportamentos gerais (DAMODARAN, 2019), embora outros autores (METER GROUP, 2014) estratifiquem os possíveis comportamentos das isotermas em cinco classificações. Os alimentos ricos em ingredientes cristalinos, a exemplo de açúcares, balas duras (ricas em sacarose cristalina) e outros ricos em fibras de celulose, apresentam isoterma do tipo "J". Nessa isoterma

(Figura 2a), esses produtos apresentam baixíssimo teor de umidade, enquanto a A_w aumenta consideravelmente até valores próximos de 0,8, sendo na sequência, o conteúdo de água incrementado consideravelmente, contudo, seguindo de pequeno incremento da A_w . Nesse tipo de isoterma, o momento de aumento expressivo do teor de água é caracterizado como o ponto onde o alimento começa a se dissolver em solução.

A grande maioria de alimentos que possuem elevados teores de componentes poliméricos, formados a partir de proteínas e polissacarídeos apresentam uma isoterma do tipo sigmoidal (Figura 2b), proveniente dos diferentes grupos de componentes químicos presentes no alimento (grupos iônicos e de ligação de hidrogênio), com variada afinidade com a água. Cereais prontos para consumo, alimentos fontes de goma xantana, proteínas de soro do leite e farelo de aveia exibem isotermas do tipo sigmoidal.

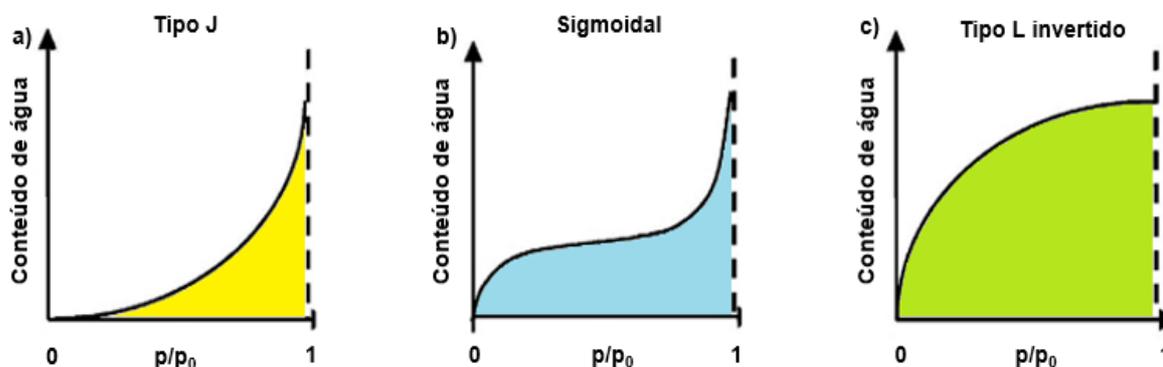


Figura 2 - Representação esquemática dos três tipos de isotermas de sorção de umidade, onde: a) do tipo em “J”; b) sigmoidal e; c) do tipo “L” invertido. Sendo p/p_0 igual a razão entre pressão de vapor da água no alimento e pressão de vapor da água pura, isto é, correspondendo a atividade de água.

Fonte: Adaptado de Amaral (2013) Disponível em:

https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Isotherms_types.jpg. Acesso em 06 apr. 2021.

Alimentos que são fontes de componentes altamente higroscópicos, a exemplo de antiaglutinantes e alguns sais (CaCl_2 , MgCl_2), exibem uma isoterma semelhante a um “L” invertido (Figura 2c), caracterizada pelo aumento acentuado do teor de água, com a manutenção de valores baixos de A_w . O aumento lento dos valores de A_w , quando comparado ao comportamento das demais isotermas, está relacionado com a propriedade higroscópica desses sais em se manter solvatados pela água adquirida, isto é, impedindo ou reduzindo a mobilidade da água adquirida.

Compreender o comportamento e os princípios físicos associados às mudanças do estado energético da água nos alimentos a partir de suas isotermas, é de grande importância, visto que reações químicas e físicas, assim como crescimento microbiano e a velocidade da ocorrência de reações enzimáticas estão atrelados a isso.

A relação não linear entre o teor de água de um alimento e a sua A_w , responsável pela origem sigmoide da isoterma, sugere a existência de diferentes estados da água, interagindo com componentes diversos, em diferentes intensidades. A isoterma sigmoide de sorção de umidade apresenta três regiões ou zonas (1, 2 e 3), que representam três diferentes formas ou estado da água em um alimento (Figura 3).

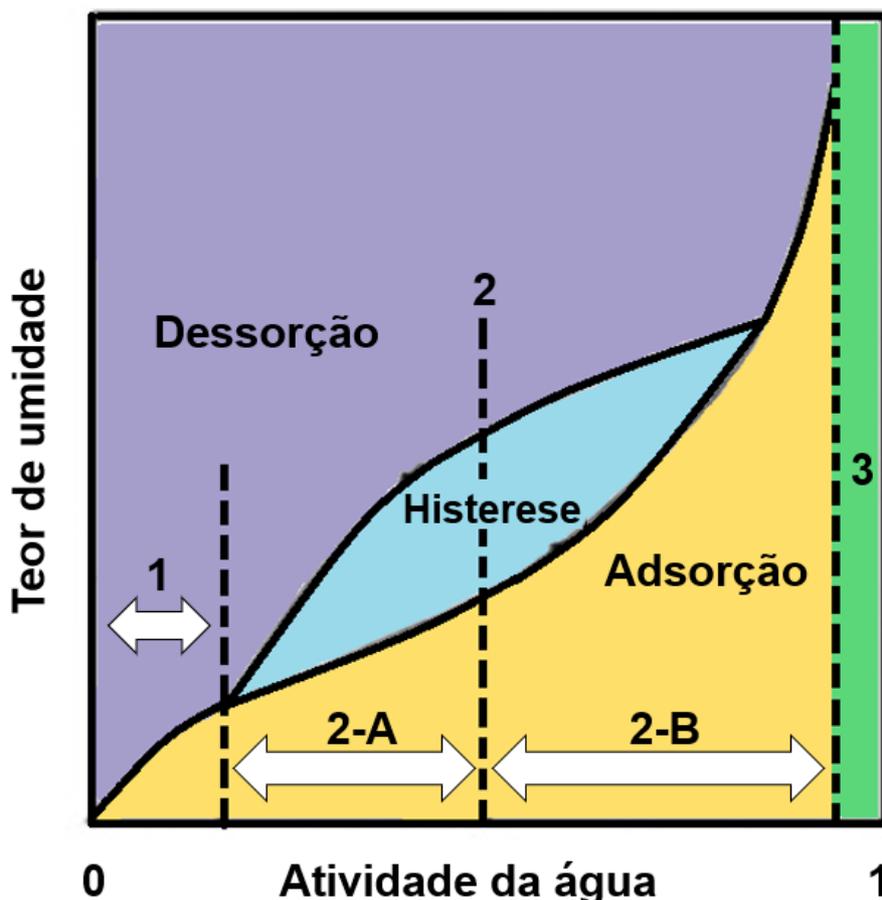


Figura 3 - Representação generalizada de uma isoterma de sorção de umidade, do tipo sigmoide, com destaque para as regiões que diferenciam o comportamento ou estado da água no alimento.

Fonte: Andrade (2011), disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Moisture_sorption_isotherm.jpg.

Acesso em 06 abr. 2021.

A região 1 é representada até o primeiro ponto de inflexão da curva, geralmente próximo à faixa de A_w equivalente a 0,2 – 0,25. Pode-se considerar que nessa região a água está fortemente ligada ao alimento, provavelmente por interações íon-dipolo, com grupos iônicos de componentes (especialmente a porção inferior da curva, isto é, extremidade esquerda dessa região) e por interações do tipo dipolo-dipolo com grupos polares (na porção superior dessa região, porção direita), sendo assim, suas moléculas podem apresentar diferentes níveis de energia. De forma geral, o conteúdo de água dos

alimentos na região 1, representa cerca de 7%, apresentando mobilidade reduzida, sendo dificilmente congelável, mesmo em temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. O conteúdo de água correspondente à região 1 é conhecido como “monocamada BET”, não estando disponível para reações químicas.

A região 2 ou zona 2 da isoterma de sorção representa o conteúdo de água que está hidratando a maioria dos componentes do alimento. Essa região é normalmente subdividida em duas áreas (2-A e 2-B), onde a região 2-A representa principalmente a porção de água que se interage por ligação de hidrogênio com as moléculas do alimento, enquanto a sub-região 2-B é representada pela água que interage mais fracamente com os componentes do alimento por interação do tipo dipolo-induzido-dipolo. Como as moléculas de água da região 2 estão mais fracamente ligadas aos componentes do alimento quando comparadas com aquelas, presentes na região 1, elas apresentam maior mobilidade, podendo atuar como um plastificante, diminuindo a temperatura de transição vítrea dos alimentos. A transição vítrea pode ser definida como uma faixa reversível, em materiais amorfos, entre um estado relativamente rígido para um estado mole ou “pastoso” (com elevada viscosidade). Esse fenômeno não é visto como uma mudança de fase (como fusão, solidificação), mas como uma extensão ao longo de uma faixa de temperatura, definida pela alteração de alguns critérios, a exemplo da viscosidade, expansão térmica e calor específico. A água presente nessa região da isoterma também não se congela, sendo, porém, mais móvel que a água da região 1.

À medida que se aproxima o limite entre as regiões 2 e 3, o conteúdo crítico de água no alimento apresenta início da transição vítrea à temperatura ambiente, isto é, há considerável redução da viscosidade e início da fluidez do alimento. Nessa região, a mobilidade molecular da água aumenta significativamente, correspondendo à faixa de A_w entre 0,75 e 0,85. Essa maior mobilidade de água também favorece o crescimento de micro-organismos na região 3. Conforme o teor de água aumenta para além da extremidade inferior dessa região, há a formação de multicamadas de água ao redor de outros componentes do alimento, a exemplo de proteínas, polissacarídeos, sendo que essas macromoléculas podem se apresentar dissolvidas em solução, conforme a A_w se aproxima de 1,0. A água da região 3 da isoterma de sorção, possibilita a ocorrência de mudanças físicas, químicas, enzimáticas e microbiológicas de um alimento.

As isotermas podem ser de dois tipos: de **adsorção** (quando construídas a partir da adição de água a um alimento seco), ou de **dessorção** (quando elaborada a partir da desidratação de um alimento fresco), visto com detalhes na Figura 3. De modo geral, as isotermas de adsorção são empregadas para avaliar o comportamento higroscópico de alimentos (capacidade de absorverem água), e as isotermas de dessorção, para acompanhar o processo de secagem.

Para um mesmo alimento, as isotermas de adsorção e dessorção obtidas experimentalmente, não se sobrepõe. Esse fenômeno é conhecido como **histerese**, sendo definido como a diferença entre as duas curvas (Figura 3). A partir desse fenômeno, em um dado valor de A_w , o conteúdo de umidade de um alimento será maior na dessorção, quando comparado com a adsorção. Alguns fatores podem influenciar na intensidade e na forma da histerese representada pela curva, como: composição química do alimento, mudanças físicas sofridas durante o processo de eliminação da água, temperatura, velocidade de dessorção e quantidade de água removida durante a dessorção.



Facilitando o entendimento!

Para informações complementares sobre os fundamentos de isotermas de sorção de água, a exemplo das metodologias de elaboração, não deixe de assistir ao vídeo: “Fundamentos de Isoterma de Sorção de Água”, disponível em:
<<https://www.youtube.com/watch?v=oAFE54qBeE4>>.

1.4 ESTABILIDADE DE ALIMENTOS E ATIVIDADE DE ÁGUA

Alguns autores classificam os alimentos em três categorias, baseado em seus valores de A_w . Sendo assim, os alimentos são divididos em três grupos: alimentos com baixa A_w e umidade (A_w inferior a 0,60); com umidade ou A_w intermediária (A_w entre 0,60 e 0,90) e com alta umidade ou A_w (apresentando valores de A_w superiores a 0,90).

A taxa de ocorrência de diferentes reações e crescimento de micro-organismos irão variar entre as três categorias apresentadas de alimentos, principalmente em função do valor de A_w (Figura 4).

De forma geral, pode-se dizer que as reações enzimáticas (hidrólise da lecitina, degradações hidrolíticas), cuja água é um dos reagentes, acontecem com maior intensidade entre as regiões 2 e 3 da isoterma de sorção de um alimento, uma vez que a água móvel está mais disponível no alimento. Nas reações de escurecimento não-enzimático, que é uma alteração química, a taxa de ocorrência tende a aumentar conforme se aumenta a A_w do alimento até um certo ponto, diminuindo quando há elevado teor de umidade, ocasionado pela diluição dos reagentes necessários à sua ocorrência.

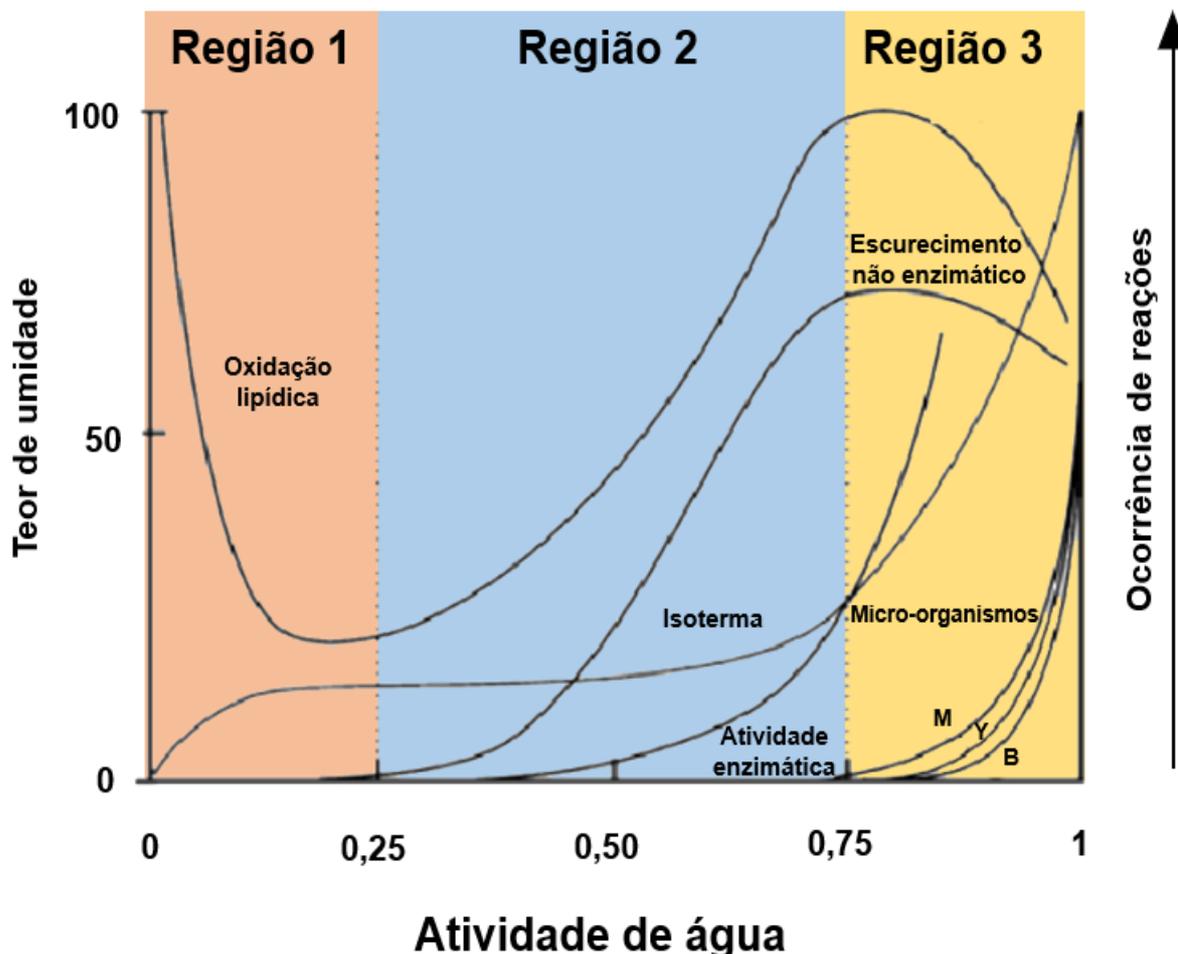


Figura 4 - Relação entre atividade de água e ocorrência de reações, alterações e crescimento de micro-organismos em alimentos. Onde M: bolores, Y: leveduras e B: bactérias.

Fonte: Adaptado de Labuza *et al.* (1972).

A oxidação lipídica apresenta comportamento distintos das alterações apresentadas anteriormente. A ocorrência dessa reação tem um pico em alimentos com baixos valores de A_w , uma vez que os lipídios presentes estarão susceptíveis ao contato direto com o oxigênio. A partir do ligeiro aumento da A_w , as moléculas de água passam a se organizar na forma de multicamadas, “protegendo” parcialmente os lipídios do contato direto com o oxigênio, resultando na significativa redução de velocidade da oxidação lipídica. Com o contínuo incremento da A_w , essas reações oxidativas voltam a aumentar, uma vez que o oxigênio (necessário à oxidação lipídica) passa a ser encontrado dissolvido na água. Em alimentos com elevados valores de água, a ocorrência dessa reação volta a diminuir levemente, a partir do efeito de diluição proporcionado pelo excessivo conteúdo de água livre presente no alimento.

Os micro-organismos apresentam exigências distintas de água livre para a sua proliferação nos alimentos, onde a ordem crescente de necessidade de água é observada

em bolores, fungos e bactérias, respectivamente. Para mais informações sobre a influência da A_w e a ocorrência de alterações nos alimentos, consulte as referências: Marques e Costa (2015) e Batista *et al.* (2014).

Durante o processamento de alimentos podem ser empregados diferentes métodos de conservação, cujo princípio se baseia na redução da A_w do alimento. Para tanto, deve-se aumentar a concentração de solutos na fase aquosa do alimento, tanto pela remoção de água do produto, a exemplo da desidratação em estufa e liofilização, pela adição de solutos, a exemplo do processo de salga, xaropeamento (adição de açúcares), cura ou por ambos, remoção de água e adição de solutos, a exemplo da desidratação hiperosmótica. Informações complementares sobre alguns métodos de conservação que interferem na atividade de água podem ser obtidas em Ambros *et al.* (2016); Medonça *et al.* (2016) e Fellows (2019).

1.5 EFEITOS DO CONGELAMENTO

A aplicação de baixas temperaturas durante o armazenamento de alimentos, resulta na redução de água livre e da velocidade de reações químicas e, conseqüentemente, aumento da vida útil do alimento. No entanto, o processo de congelamento e descongelamento está associado com alterações estruturais da matriz do alimento, o que compromete suas características sensoriais e a qualidade final.

Três etapas são importantes durante a conservação de alimentos congelados: I) congelamento; II) estocagem/armazenamento e; III) descongelamento.

1.5.1 Congelamento

O processo de congelamento de alimentos envolve, inicialmente, a remoção do calor sensível do alimento, a fim de reduzir a sua temperatura até aquela necessária para iniciar o congelamento. Valores de temperatura inferiores ao de congelamento da água pura, devem ser alcançados, uma vez que a água presente na matriz alimentícia, não se comporta como água pura, já que está presente em conjunto com outras substâncias: minerais, açúcares, proteínas, vitaminas, carboidratos etc., apresentando diferentes interações com esses componentes. Dessa forma, o soluto reduz a pressão de vapor da água, alterando suas propriedades coligativas (reduzindo sua temperatura de congelamento).

Com a redução da temperatura, a água inicia seu processo de cristalização, ou seja, a formação de uma fase sólida organizada em uma solução. Esse processo envolve,

basicamente, a etapa de nucleação e o crescimento dos cristais, a partir da incorporação de moléculas de água ao núcleo cristalizado. Considerando o congelamento lento da água pura, o número total de cristais hexagonais formados é menor, uma vez que os núcleos de cristais se fundem uns aos outros, aumentando o seu tamanho. Do contrário, o congelamento rápido da água pura, gera número maior de pequenos cristais, sem a organização dos cristais formados.

No alimento (a exemplo de um vegetal), quando se inicia o congelamento de forma lenta, parte da água livre, presente nos interstícios celulares se cristaliza, aumentando assim a concentração do restante da solução extracelular. Considerando a permeabilidade das células vegetais, a água disponível no interior das células, antes hipertônica em relação ao meio extracelular, se torna hipotônica a esse, devido à cristalização parcial da água externa. Então, o congelamento lento desse vegetal permitirá que o conteúdo líquido presente no interior das células tenha tempo para se deslocar por osmose para o meio extracelular, a fim de equilibrar a diferença de potencial químico existente. Parte do solvente (água) da solução extracelular se cristalizaria, aumentando ainda mais a concentração do meio e dando continuidade ao processo de osmose. A partir disso, as células vegetais, se tornarão plasmolizadas, perdendo sua turgidez. Esse fenômeno irá provocar alteração do pH, da concentração dos sais, podendo assim, desnaturar enzimas e demais proteínas, além de causar ruptura de membranas associadas pelo aumento da pressão osmótica e do crescimento de cristais de gelo extracelular. É importante lembrar que o volume do gelo é superior ao da água, sendo que o seu congelamento irá contribuir com o aumento da pressão interna no alimento, ocasionando a ruptura do tecido e facilitando assim, a exsudação (perda de líquido) durante o processo de descongelamento.

A partir do exposto, o congelamento de alimentos de forma lenta, geraria perdas consideráveis de exsudatos durante o descongelamento, afetando severamente a qualidade do alimento.

Considerando o processo de congelamento rápido, a queda brusca da temperatura no interior do alimento, reduziria o tempo de deslocamento da água intracelular para o meio extracelular e a formação regular de numerosos cristais de gelo, porém de pequeno tamanho, dentro e fora das células. Nesse caso, durante o descongelamento do alimento haveria menor exsudação resultante e, conseqüente, preservação da qualidade.

Em síntese, o congelamento lento geraria grande cristais de gelo no meio extracelular, enquanto o congelamento rápido produziria pequenos cristais de gelo em ambos os meios (intra e extracelular), com o mínimo de deslocamento de água e menor formação de exsudato.

1.5.2 Estocagem

Durante a estocagem, dois fenômenos podem acontecer, sendo eles: recristalização e a perda de peso. Na recristalização, os cristais de gelo já existentes podem sofrer aumento de tamanho a partir da incorporação de moléculas de água. A oscilação (aumento) da temperatura durante a estocagem acarretará o aumento da proporção de água descongelada no alimento, por exemplo: considere que a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, cerca de 95% da água presente no alimento esteja congelada, mas que a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, haja 90%, assim a proporção de água no estado líquido, ao entrar em contato com cristais de gelo durante nova oscilação da temperatura (redução), poderá incorporá-lo, aumentando seu tamanho.

As variações da temperatura superficial do alimento e da câmara de congelamento, também poderão contribuir com a sublimação de parte da água do alimento, reduzindo assim, o seu peso.

1.5.3 Descongelamento

O descongelamento pode causar modificações importantes para a qualidade dos alimentos, a exemplo da oxidação lipídica, favorecer o aumento do número de células de micro-organismo e alterações indesejadas na textura e organização estrutural, sobretudo, em vegetais. Considerando esses aspectos, cuidados especiais também devem ser adotados durante a etapa de descongelamento. Inicialmente, o profissional da área de alimentos precisa conhecer as características específicas dessa etapa e entender que o descongelamento não é simplesmente o inverso do congelamento dos alimentos, a exemplo do período necessário para a conclusão de cada uma das etapas.

Algumas propriedades da água, a exemplo: I) elevado calor latente de cristalização; II) menor condutividade térmica quando comparada ao gelo e; III) menor difusividade térmica da água quando comparado com a do gelo (sendo aproximadamente nove vezes superior à da água), auxiliam na compreensão do maior tempo necessário ao descongelamento quando comparado ao congelamento.

Considerando a transferência de energia durante os processos de congelamento e descongelamento por condução, a remoção do calor latente de cristalização, necessária para o congelamento da água, acontece por meio da camada de gelo, que durante o congelamento aumenta gradativamente. Sabendo que o gelo possui condutividade e difusividade térmica elevada, esse fenômeno acontecerá rapidamente. Em contrapartida, no descongelamento, a adição de calor latente de fusão acontecerá por meio da água, que

conforme mencionado, possui condutividade e difusidade térmica inferior ao gelo, aumentando assim, o tempo necessário ao descongelamento.

A qualidade final de um alimento descongelado pode ser influenciada consideravelmente a partir da velocidade de seu descongelamento, considerando descongelamento natural do alimento e aquele realizado sob temperatura de refrigeração. Isto, porque durante o descongelamento em elevadas temperaturas (ou em alta velocidade) os cristais de gelo formados no meio extracelular passarão para o estado líquido rapidamente, formando o exsudato liberado do alimento. Considerando, o descongelamento sob temperatura de refrigeração (4 °C), a água originada dos cristais de gelo poderá retornar ao tecido de origem por osmose, reduzindo o volume de exsudato formado.

Tecnologias emergentes estão sendo desenvolvidas e aprimoradas na área da ciência e tecnologia de alimentos, com objetivo de agilizar o processo de descongelamento de carnes e produtos cárneos e, assim, minimizar a redução da qualidade sensorial e nutricional desses alimentos. O uso de tecnologias de descongelamento por rádio frequência proporciona a redução do período de 18 h, necessário ao descongelamento convencional (manutenção sob temperatura de refrigeração a 4 °C) para 40 min, reduzindo também as perdas por gotejamento de 4,84% para 0,31% (BEDANE *et al.*, 2018). Informações complementares podem ser obtidas em Zhu *et al.* (2019).

Para a manutenção da qualidade sensorial e nutricional de carnes é altamente aconselhado que o seu congelamento aconteça rapidamente (elevada taxa de congelamento). No âmbito doméstico e em unidades de alimentação e nutrição, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) recomenda que o descongelamento seja realizado de forma lenta, em temperatura de refrigeração (inferior a 5 °C) ou em forno de micro-ondas quando o alimento for submetido imediatamente à cocção (ANVISA, 2004). Esse processo diminuirá o aumento do número de células de micro-organismos, e o volume de exsudato, além do menor comprometimento da textura do alimento.

REFERÊNCIAS

AMBROS, S.; BAUER, S.A.W.; SHYLKINA, L.; FOERST, P.; KULOZIK, U. Microwave-vacuum drying of lactic acid bacteria: influence of process parameters on survival and acidification activity. **Food and Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 9, p. 1901-1911, 2016.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução – RDC N° 216, de 15 de setembro de 2004. Estabelece os procedimentos de boas práticas para serviços de alimentação a fim de garantir as condições higiênico-sanitárias do alimento preparado. **Diário Oficial da União**.

BATISTA, D.V.S.; CARDOSO, R.L.; GODOY, R.C.B.; EVANGELISTA-BARRETO, N.S. Estabilidade físico-química e microbiológica de banana passa orgânica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 10, p. 1886-1892, 2014.

BEDANE, T.F.; ALTIN, O.; EROL, B.; MARRA, F.; ERDOGDU, F. Thawing of frozen food products in a staggered through-field electrode radio frequency system: A case study for frozen chicken breast meat with effects on drip loss and texture. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s.l.], v. 50, p. 139-147, 2018.

COLLA, L.M.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – sua influência sobre os alimentos. **Vetor**, Rio Grande, v. 13, p. 53-66, 2003. Disponível em: <https://periodicos.furg.br/vetor/article/view/428>. Acesso em: 06 abr. 2020.

DAMODARAN, S. Relações entre água e gelo nos alimentos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Artmed, 2019, p.19-89.

ELERATE, J.; BADARÓ, A.T.; FONTES, E.A.F. Efeitos de diferentes tipos de congelamento e descongelamento de molho madeira. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [s.l.], v. 3, n.7, p. 863-875, 2017. doi: 10.18540/jcecv13iss7pp0863-0875.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos** – princípios e prática. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2019. 922p.

LABUZA, T.P.; MCNALLY, L.; GALLAGHER, D.; HAWKES, J.; HURTADO, F. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 37, p. 154-159, 1972.

MARQUES, E.C.; COSTA, S.R.R. Estudo da liofilização pela engenharia de produto ao processamento industrial de alimentos. **Acta Tecnológica**, São Luís - MA, v. 10, n. 1, p. 44-52, 2015.

MENDONÇA, K.; CORREA, J.; JUNQUEIRA, J.; ANGELIS-PEREIRA, M.; CIRILLO, M. Mass transfer kinetics of the osmotic dehydration of yacon slices with polyols. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s.l.], v. 41, n. 1, p.1-8, 2016.

METER GROUP LATAM, Fundamentos de isoterma de sorção de água. 2014. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=oAFE54qBeE4>. Acesso em: 10 mar. 2020.

SOARES, G.L.; VIETES, R.L.; DAIUTO, E.R.; FURNALETO, K.A. RAMOS, J.A. Avaliação sensorial e microbiológica de polpa de coco verde submetida ao congelamento rápido e lento. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu – SP, v. 32, n. 1, p.104-110, 2017.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, 2 ed. Revista, São Paulo: Editora Blucher, 2007, 184 p.

TADINI, C. Água, p. 1-35. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v. 2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, 420 p.

WIKIMEDIA COMMONS, the free media repository. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page. Acesso em: 15 mar. 2020.

Cap. 1 - ÁGUA

Autores: Bruno Martins Dala-Paula & William Permagnani Gozzi

ZHU, Y.; LI, F.; TANG, J.; WANG, T.-T.; JIAO, Y. Effects of radio frequency, air and water tempering, and different end-point tempering temperatures on pork quality. **Journal of Food Process Engineering**, [s.l.], v. 42, n. 4, e13026, 2019.
<https://doi.org/10.1111/jfpe.13026>.



Autores: Bruno Martins Dala Paula &
Dianini Hüttner Kringel

CARBOIDRATOS

Os carboidratos são encontrados em inúmeros alimentos de origem animal, mas sobretudo, nos alimentos vegetais. Essas macromoléculas desempenham importantes funções para os alimentos, quanto para a saúde humana.

Este capítulo aborda sobre as características físicas, sensoriais, diferentes classificações, exemplificando os principais carboidratos encontrados em alimentos. Além disso, importantes conceitos e definições em química de carboidratos são apresentados e discutidos, a fim de proporcionar ampla compreensão de reações de alterações de escurecimento, que envolvam os carboidratos (assunto abordado com detalhes no Capítulo 8).

Espera-se que após o estudo desse material, o leitor seja capaz de identificar e caracterizar os principais carboidratos encontrados em alimentos, além de compreender a sua participação em inúmeras



2 CARBOIDRATOS

Os carboidratos representam aproximadamente 90% da matéria seca dos vegetais (isto é, considerando o somatório de seus constituintes com exceção da água). Esse grupo compreende inúmeros compostos que se diferenciam em relação à estrutura, tamanho e configuração das moléculas, além das propriedades físicas e químicas particulares, dentre as quais podem ser citados: os diferentes graus de solubilidade em água, poder de doçura, capacidade de atuar como agente redutor e de reagir com aminoácidos, peptídeos e proteínas em reações de escurecimento (*ver Reação de Maillard no Capítulo 8: “Reações de escurecimento não-enzimático em alimentos”*); além dos efeitos fisiológico no corpo humano, podendo atuar como substrato energético (em geral, fornecendo aproximadamente 4 Kcal/g), estrutural, fibra alimentar, e possível ação prebiótica.

Quimicamente, carboidratos são compostos orgânicos que contêm carbono, hidrogênio e oxigênio, e podem ser encontrados como moléculas simples ou complexas. Os carboidratos podem ser definidos como poli-hidroxialdeídos, poli-hidroxicetonas (ou seja, aldeídos ou cetonas com múltiplas hidroxilas), poli-hidroxiálcoois (polióis), poli-hidroxiácidos, seus derivados, desoxi-açúcares e amino-açúcares, além dos polímeros desses compostos unidos por ligações glicosídicas. Historicamente, os carboidratos eram definidos como hidratos de carbono, a partir de uma fórmula elementar geral $C_n(H_2O)_n$, sendo então de se esperar uma proporção fixa de ocorrência entre átomos de carbono e moléculas de água. No entanto, a maioria daqueles sintetizados biologicamente não seguem essa fórmula empírica, colocando em questão a utilização desta fórmula geral (CORDENUNSI-LYSENKO, 2018).

Importantes carboidratos alimentares incluem açúcares simples, dextrinas, amidos, celulosas, hemicelulosas, pectinas e gomas. Os carboidratos representam uma fonte importante de energia ou fibra na dieta e são considerados constituintes importantes dos alimentos devido às suas mais diversas propriedades funcionais, podendo ser usados como adoçantes (edulcorantes), espessantes, estabilizadores, gelificantes e substitutos de gordura.

Os carboidratos podem ser divididos em grupos em função de sua complexidade estrutural, envolvendo o tamanho e peso molecular, sendo classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Outra possível forma de classificação, diz respeito aos efeitos fisiológicos do consumo dessas substâncias no corpo humano, sendo então classificadas em carboidratos disponíveis (aqueles carboidratos que quando consumidos, são digeridos e absorvidos pelo trato gastrointestinal) e carboidratos indisponíveis (quando não sofrem ação das enzimas digestivas humanas e passam

basicamente intactos pelo trato gastrointestinal, desempenhando função de fibra alimentar e podendo ser metabolizados/fermentados pela microbiota intestinal).

2.1 MONOSSACARÍDEOS

Os monossacarídeos são os carboidratos mais simples, apresentando as menores estruturas entre os carboidratos. Seus representantes podem se ligar a outros monossacarídeos de modo a gerar oligossacarídeos e até mesmo polissacarídeos. Geralmente são sólidos cristalinos e solúveis em água. Seu menor representante apresenta três átomos de carbono na molécula (gliceraldeído), existindo monossacarídeos de até nove átomos de carbono (2-nonulose, de ocorrência em abacates), no entanto, os mais comuns apresentam seis átomos de carbono (glicose, frutose e galactose).

Quando um composto possui em sua cadeia carbônica, um átomo de carbono ligado a quatro diferentes ligantes (átomos ou grupos químicos), esse composto originará dois arranjos espaciais de átomos ao redor de seu **centro quiral** (também chamado de **carbono assimétrico**). Essa molécula poderá apresentar duas configurações distintas dos quatro ligantes que não podem ser sobrepostas (imagens espelhadas), uma será o reflexo da outra (Figura 1).

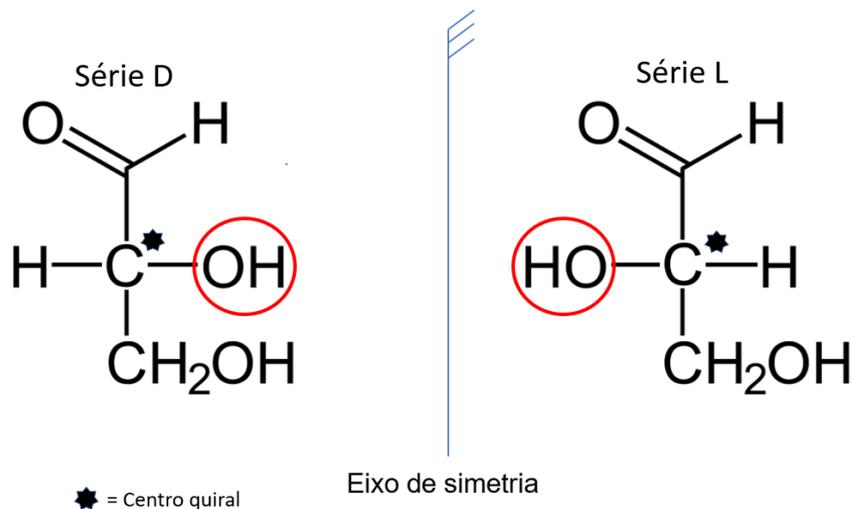


Figura 1 - Representação de isômeros ópticos do gliceraldeído, menor entre os monossacarídeos.

Fonte: Adaptado de: Neurotiker (2007). Disponível em:

<https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:DL-Glycerinaldehyd.svg>. Acesso em 06 abr. 2021.

Quando se representa a estrutura de um carboidrato sob a forma aberta (estrutura acíclica), na vertical (chamada de Projeção de Fischer), o carbono da extremidade da

molécula mais próxima do grupo funcional é representado na parte superior da estrutura, sendo numerado como “C-1”. Caso o grupo funcional seja um aldeído, o carboidrato será classificado como **aldose** “ald = aldeído + ose = carboidrato”; se cetona, **cetose** “cet = cetona + ose = carboidrato” (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Na extremidade inferior será representado o carbono terminal, ligado a uma hidroxila primária, como pode ser visualizado em diferentes monossacarídeos representados na Figura 2.

Considerando que os carbonos 2, 3, 4 e 5 possuem quatro ligantes diferentes, cada um deles poderá gerar um **isômero óptico**. Sendo assim, aplica-se a fórmula geral 2^n , sendo n igual ao número de carbonos quirais ou assimétricos, para se calcular o total de possíveis isômeros ópticos dos carboidratos. Neste sentido, uma molécula de glicose, poderia apresentar 16 (2^4) arranjos diferentes dos grupos hidroxilas.

Definiu-se arbitrariamente como carboidratos da **série D**, aqueles em que o carbono quiral de maior número (o carbono 5, no exemplo da glicose, uma vez que o carbono 6 não apresenta quatro ligantes diferentes, sendo assim um carbono não quiral ou não assimétrico) apresenta o grupo hidroxila voltado para a direita em sua representação estrutural acíclica (Projeção de Fischer). Quando o grupo hidroxila deste carbono está voltado para o lado esquerdo, os carboidratos são classificados como representantes da **série L**. A D-glicose, por exemplo, é a forma geralmente encontrada na natureza. Essa classificação (série “D” e “L”) tem relevância fisiológica pelo fato dos transportadores proteicos e algumas enzimas humanas reconhecerem esta especificidade molecular (Figura 1).

A nomenclatura genérica de monossacarídeos informa o número de átomos de carbono presentes na molécula e o tipo de grupo carbonila (aldeído: terminação “ose” ou cetose: terminação “ulose”). Sendo assim, os monossacarídeos que apresentam três átomos de carbono em sua molécula recebem o prefixo “tri”, quatro, “tetr”; cinco, “pent”; e seis, “hex”, que são ligados ao sufixo “ose” quando na presença de grupamento aldeído ou ao sufixo “ulose” quando na presença de grupamento cetônico (Figura 2).

Cap. 2 - CARBOIDRATOS

Autores: Bruno Martins Dala-Paula & Dianini Hüttner Kringel

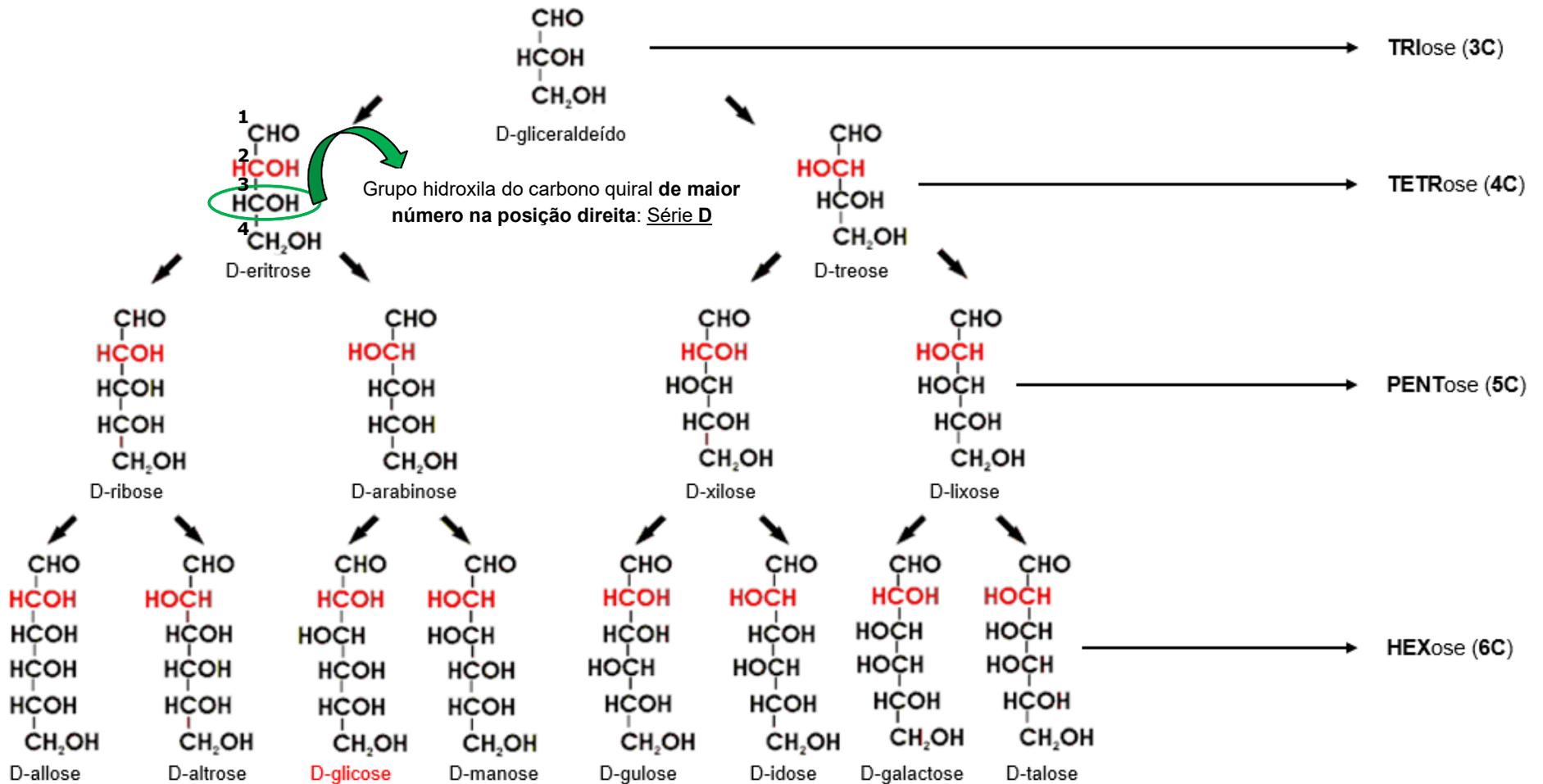


Figura 2 - Representação das estruturas, configurações e nomenclatura de monossacarídeos da série D. Destaque em **vermelho** para as isomerias ópticas nos carbonos quirais de menor número. Série D definida pela posição do grupo hidroxila de maior número.

Fonte: Adaptado de: <http://www.guidobauersachs.de/oc/zucker.html>. Acesso em 06 abr. 2021.

Os monossacarídeos também são classificados em **dextrógiros**, quando desviarem o sentido da luz polarizada para a direita, também representado pelo sinal “+”, ou **levógiros**, quando desviarem o sentido da luz polarizada para a esquerda, também representado pelo sinal “-“ (percebam que essa classificação se difere daquela apresentada anteriormente, em “D” ou “L”). O sentido resultante do desvio da luz polarizada está relacionado com a configuração de toda a molécula do carboidrato, e não apenas com a configuração do carbono quiral de maior número. Sendo assim, uma molécula classificada como D, poderia também ser levógira, caso a combinação da conformação de seus carbonos, alterem o sentido da luz polarizada para a esquerda (CORDENUNSI-LYSENKO, 2018).

Curiosidade: O açúcar invertido, xarope resultante da hidrólise da sacarose (dissacarídeo) em dois açúcares simples (D-glicose + D-frutose) recebeu esse nome, uma vez que a mistura resultante altera o sentido da luz polarizada para esquerda (-), diferente da sacarose que altera para a direita (+). Esse xarope é muito utilizado pela indústria alimentícia, pelo seu potencial de doçura superior ao da sacarose e principalmente, por reunir a elevada solubilidade da frutose e à difícil cristalização da glicose. Dessa forma, em preparações açucaradas, como geleias, parte da sacarose utilizada é substituída pelo açúcar invertido, visando a prevenção de sua cristalização e redução da qualidade sensorial do produto final.

2.1.1 Isomerização dos monossacarídeos

Uma molécula de glicose pode sofrer isomerização em frutose ou no seu isômero óptico correspondente ao C-2. Essa reação pode ser catalisada a partir de uma base ou por enzimas isomerases. As aldoses e cetoses que possuem o mesmo número de carbonos são isômeros, como a hexose e hexulose (Figura 3) (HUBER; BEMILLER, 2019).

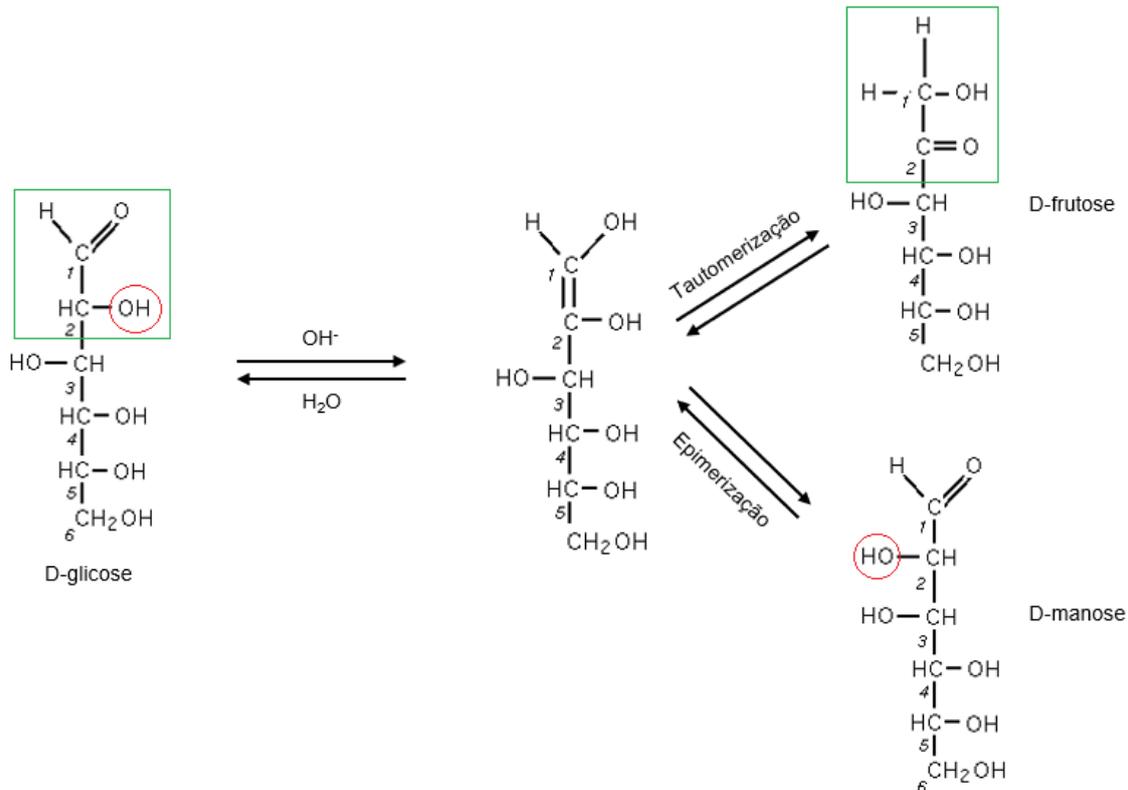


Figura 3 - Representação de isomerização entre D-glicose, D-manose e D-frutose. Fonte: Adaptado de: NicolasGrandjean (2005). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Glucose_milieu_alcalin_dilue.png. Acesso em 06 abr. 2021.

2.1.2 Formas cíclicas dos monossacarídeos

Em meio aquoso, monossacarídeos com cadeias maiores de quatro átomos de carbonos não são naturalmente encontrados em sua estrutura aberta, mas sim, em sua forma cíclica ou hemiacetálica. Isto é, o grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de uma aldose ou cetose se combina com uma das hidroxilas de sua própria molécula, numa reação intramolecular, gerando uma estrutura cíclica. No exemplo da D-glicose, a carbonila do carbono C-1 sofrerá ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila do carbono C-5, resultando uma piranose cíclica (cadeia fechada com seis membros).

É importante notar que o carbono C-5 gira fazendo com que o átomo de oxigênio se volte para cima, essa rotação por sua vez, leva o grupo hidroximetila (HOCH_2 : carbono C-6) para fora do plano do anel. A figura 4 apresenta a reação hemiacetálica da glicose, sendo esta apresentação denominada de Projeção de Haworth.

Na nomenclatura científica, os monossacarídeos formados por estrutura cíclica de seis elementos, receberão o sufixo “**piranose**” ligado ao prefixo do monossacarídeo

correspondente, enquanto aqueles formados por estrutura cíclica de cinco elementos, receberão o sufixo “furanose”.

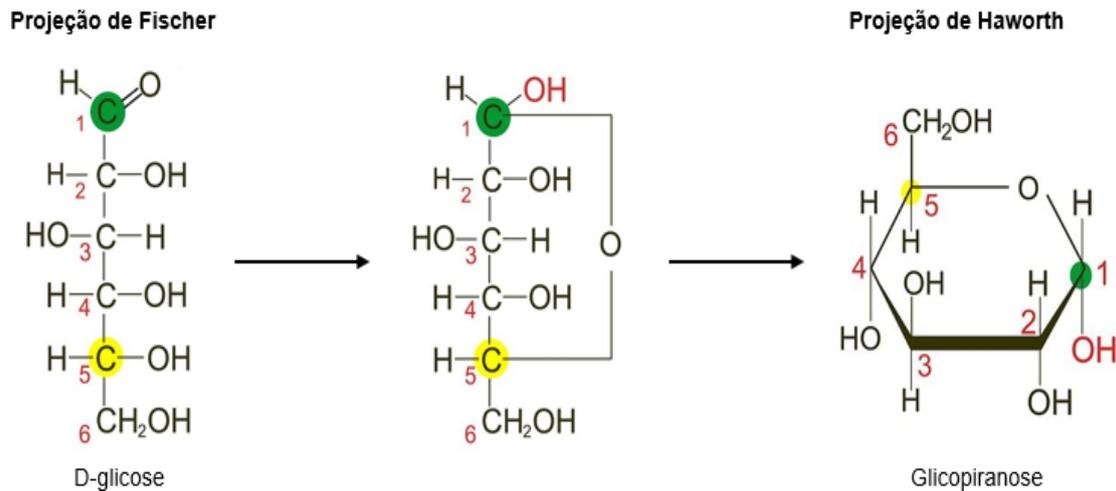


Figura 4 - Representação da ciclização da glicose por meio do hemiacetal, com destaque nas diferentes representações: Projeção de Fischer e Projeção de Haworth.

Fonte: Adaptado de Miguilferig (2011). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Glucose_anomer_miguelferig.jpg. Acesso em 06 abr. 2021.

O grupo hidroxila formado a partir da ligação hemiacetálica é denominado de grupo **hidroxila anomérico** (Figura 4). Este grupo hidroxila está ligado ao carbono anomérico de menor número (geralmente C-1 ou C-2, no caso da frutose). Esse grupo é extremamente reativo e confere ao monossacarídeo a capacidade de reduzir outras moléculas. No entanto, um carboidrato é considerado redutor, apenas quando o grupo hidroxila do carbono anomérico de menor número não se encontrar envolvido em outras reações químicas, isto é, apresentar-se livre na molécula. Quando o grupo hidroxila anomérico, gerado na piranose ou na furanose, se apresentar voltado para a posição abaixo do anel na Projeção de Haworth, será denominada de forma **alfa (α)**, do contrário (posição acima do anel) será denominada de forma **beta (β)** (Figura 5).

As configurações, alfa (α) e beta (β) dos monossacarídeos ocorrem em estado de equilíbrio quando em solução, a depender da conformação cíclica adquirida pelo carboidrato (pirano ou furano, por exemplo). A D-glicose em solução apresenta equilíbrio aproximado para a forma piranose, com 36% de conformação α e 64% do anômero β , enquanto a sua forma furanose (menos estável) representa menos de 1%.

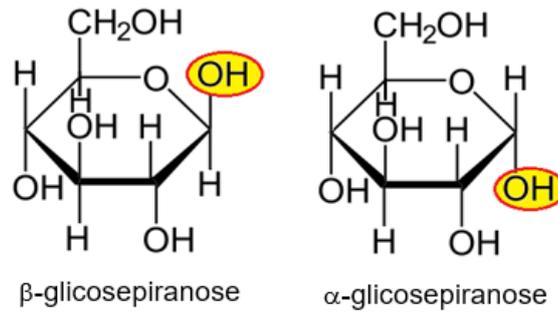


Figura 5 - Representação das formas alfa e beta da glicopirranose.
 Fonte: Adaptado de Neurotiker (2007). Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Beta-D-Glucopyranose.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

Os anômeros α e β apresentam diferenças significativas nas propriedades físico-químicas, a exemplo da solubilidade da α e β -lactose, desvio da luz polarizada, em alguns casos, nas propriedades sensoriais, como o grau de doçura, também relacionado ao grau de solubilidade do carboidrato.

2.2 OLIGOSSACARÍDEOS

Um oligossacarídeo contém entre 2 e 20 unidades de monossacarídeos unidas por ligações glicosídicas, quando um carboidrato apresenta acima de 20 unidades de monossacarídeos, é então classificado como polissacarídeo.

A ligação glicosídica é formada pela ligação (ataque nucleofílico) de um grupo hidroxila livre qualquer de um carboidrato ao grupo hidroxila do carbono anomérico (carbono ligado ao átomo de oxigênio componente do anel da molécula) de menor número de outro carboidrato. Durante a polimerização de n moléculas de carboidratos, é(são) liberada(s) $n - 1$ molécula(s) de água, formadas a partir da condensação do grupo hidroxila anomérico de um carboidrato com uma das hidroxilas da unidade adjacente (Figura 6). A configuração de um monossacarídeo determina a formação de um tipo de ligação glicosídica a partir da posição α ou β do grupo carbonil envolvido. Portanto, é necessário especificar se a ligação glicosídica é do tipo α ou β . Por exemplo, quando duas moléculas de glicose são unidas para originar uma molécula de maltose, a ligação glicosídica ocorre entre o carbono-1 da primeira molécula de glicose e o carbono-4 da segunda. A configuração da primeira molécula de glicose é fixada na posição α , sendo a maltose, duas unidades de glicose ligadas por uma ligação α -1,4-glicosídica.

As ligações glicosídicas são consideradas estáveis em condições normais, mas podem ser hidrolisadas por soluções ácidas fortes, altas temperaturas ou por enzimas,

como sacarase, invertase ou amilases. Esse comportamento é fundamental para algumas transformações decorrentes do processamento de alimentos. A exemplo da inversão da sacarose, transformando um dissacarídeo não redutor, em duas unidades de monossacarídeos redutores, e com isso, favorecendo a ocorrência de determinadas reações.

Um carboidrato terá poder redutor, quando a hidroxila do carbono anomérico de menor número, estiver livre na molécula. Dessa forma, os monossacarídeos são açúcares redutores e os oligossacarídeos também poderão ser agentes redutores, desde que atendam a condição apresentada. Lembrando-se que na ligação glicosídica entre dois monossacarídeos, a hidroxila anomérica do carbono de menor número de uma unidade estará necessariamente envolvida com esta ligação, havendo assim, a possibilidade da hidroxila anomérica do outro monossacarídeo estar livre, para fornecer a capacidade de agente redutor a este dissacarídeo (CORDENUNSI-LYSENKO, 2018).

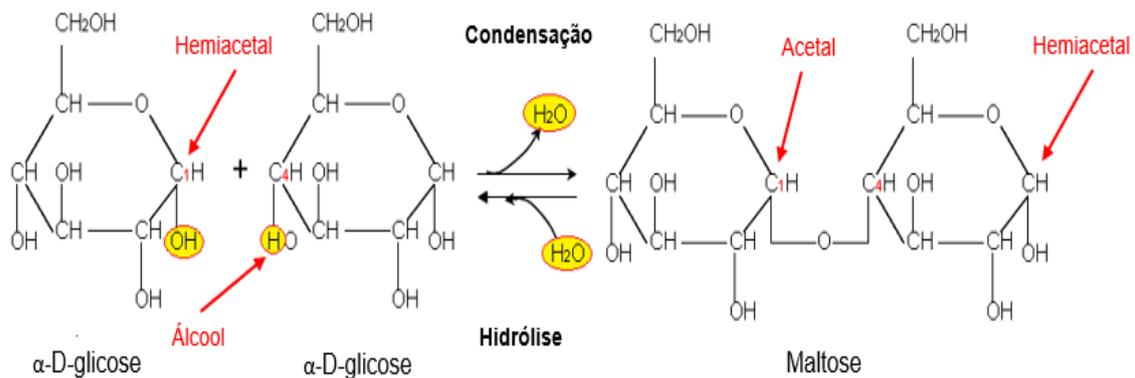


Figura 6 - Representação da ligação glicosídica por condensação entre duas unidades de glicopiranoses (α -D-glicosepiranose e β -D-glicosepiranose) para a formação de uma molécula de maltose e sua hidrólise nos dois monossacarídeos.

Fonte: Adaptado de:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/89/Formation_du_maltose.PNG

Acesso em 07 abr. 2021.

Curiosidade: A nomenclatura de um dissacarídeo se baseia no nome dos monossacarídeos cíclicos (terminação “piranose” ou “furanose”) que o constituem. O açúcar cujo grupo redutor esteja envolvido na ligação glicosídica, receberá a terminação “osil”. Na fórmula estrutural, esse carboidrato geralmente é representado à esquerda. O açúcar com grupo redutor livre (não envolvido na ligação glicosídica), receberá a terminação “ose”. No caso de dissacarídeos que apresentem os dois grupos redutores envolvidos na ligação glicosídica, receberão as terminações “osil” e “osídeo”. Assim, a sacarose (nomenclatura popular) é quimicamente denominada como: α -D-

glicopiranosil-(1-2) β -D-frutofuranosideo a lactose (nomenclatura popular) é denominada, como: β -D-galactopiranosil-(1-4) α -D-glicopiranosose.

Na área de alimentos, a sacarose, um dissacarídeo com ampla utilização na produção de alimentos é um exemplo de dissacarídeo não redutor, sendo a maltose e lactose, exemplos de redutores. Essa característica (poder redutor) é primordial para a ocorrência de uma das reações mais importantes na tecnologia de alimentos: a Reação de Maillard (esse conteúdo é abordado com mais detalhes no capítulo 8).

Dentro do grupo dos oligossacarídeos, estão incluídos alguns de grande importância para a área das ciências de alimentos, dentre eles, alguns di-, tri- e tetrassacarídeos. Alguns deles terão suas principais características apresentadas a seguir. Os dissacarídeos são oligossacarídeos de grande importância para a ciência de alimentos devido sua elevada ocorrência em inúmeros alimentos, além de apresentarem características peculiares, valendo sua apresentação com mais detalhes.

2.2.1 Sacarose

A sacarose é o dissacarídeo mais comumente encontrado, composto por moléculas de glicose e frutose unidas por ligação glicosídica α -1,2. No Brasil, a sacarose é produzida para fins comerciais, principalmente, a partir de cana-de-açúcar, mas também pode ser obtida de beterraba.

A sacarose pode ser encontrada sob a forma de diferentes produtos: açúcar cristal, açúcar mascavo, açúcar refinado, açúcar de confeitiro, nos quais o açúcar recebe em diferentes graus, ou não, os tratamentos de clarificação e refino. Esse dissacarídeo é altamente solúvel em água (apresentando solubilidade de 197 g/100 mL de água a 20 °C), sendo também comercializado, sob a forma de xaropes (solução altamente concentrada). O xarope de bordô, também conhecido como *maple syrup*, nos EUA, possui concentração de sacarose de aproximadamente 65%, além de pequenos teores de glicose e frutose.

A molécula da sacarose é formada por uma unidade de glicose unida a uma unidade de frutose, a partir de uma ligação glicosídica do tipo: α (1-2), isto é, a hidroxila do carbono anomérico de menor número (C-1) da molécula de glicose, está voltada para a direção abaixo do plano geométrico (posição α) e ligada ao carbono anomérico de menor número, correspondente ao C-2 na molécula de frutose. O grupo hidroxila do

carbono anomérico da frutose integrante da sacarose, está voltado na direção acima do plano geométrico (posição β), dessa forma, a nomenclatura química completa seria: α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 2) β -D-frutofuranosídeo.



Facilitando o entendimento!

Materiais complementares: – I. vídeo “processo industrial de açúcar e etanol”

<https://www.youtube.com/watch?v=Ghr98yLVoiY>;

II. vídeo “Como é produzido o açúcar https://www.youtube.com/watch?v=IJrvA_voWrU;

III. Vídeo “Açúcar mascavo” <https://www.youtube.com/watch?v=xFod3cAE6Xq>).

A sacarose não é um açúcar redutor, por não possuir nenhum dos grupos hidroxilas dos carbonos anoméricos de menor número de ambas as unidades (glicopiranosose e frutofuranose), livres de ligações químicas. Esse dissacarídeo possui diversas aplicações na tecnologia de alimentos, sendo empregado como umectante (devido ao seu caráter higroscópico) ou conservante (em geleias, doces de frutas açucarados etc.), para alterar propriedades físicas de alimentos (aumentar o ponto de ebulição ou reduzir o ponto de congelamento) e como adoçante.

2.2.2 Lactose

A lactose é o principal açúcar encontrado no leite, sendo um dissacarídeo formado por uma unidade de glicose ligada a uma molécula de galactose, sendo considerado um açúcar redutor. Os teores de lactose variam de 2,0 a 8,5% no leite, dependendo da espécie do mamífero. Para a sua absorção e utilização como substrato energético no corpo humano, é necessária sua hidrólise nos monossacarídeos que o constituem. Essa hidrólise só é possível no organismo pela ação da enzima lactase. A intolerância a lactose é uma síndrome clínica que ocorre quando há deficiência na produção endógena de lactase, comprometendo a hidrólise da lactose presente nos alimentos consumidos. A intolerância a lactose pode ser clinicamente classificada em diferentes níveis de comprometimento da digestão deste dissacarídeo, sendo classificada em intolerância leve, moderada ou severa.

O leite também contém oligossacarídeos (em torno de 0,3 a 0,6%), que possuem a lactose em sua estrutura, tendo função prebiótica (são fontes de energia para espécies de *Lactobacillus bifidus*). Esse dissacarídeo está presente nos derivados de leite, em especial, aqueles em que o produto não passa por processo de fermentação, a exemplo do sorvete, pudim e outras sobremesas lácteas. Durante a produção de queijos e iogurtes, os teores de lactose são reduzidos à medida que o produto passa pelos processos fermentativos.

2.2.3 Maltose

Conforme mencionado anteriormente, a maltose é um dissacarídeo formado por duas unidades de glicose unidas por ligação glicosídica α -1,4. A maltose contém uma extremidade redutora, formado por duas unidades de glicopirranose. Sua produção é proveniente, principalmente, da hidrólise de amido por enzimas amilolíticas, do tipo β -amilase, sendo raramente encontrada na natureza, presente apenas em plantas ou em sementes a partir do processo de germinação. Esse carboidrato pode ser reduzido (conversão dos grupos carboxílicos em hidroxilas) em alditol e/ou maltitol, podendo ser usados em doces, chocolates e bolos sem açúcar.

2.2.4 Outros oligossacarídeos de interesse para a indústria de alimentos

Além dos dissacarídeos apresentados, outros oligossacarídeos são encontrados em muitos alimentos. Os frutoligossacarídeos (FOS), os oligossacarídeos da soja (SOS), a rafinose, a estaquinose são alguns exemplos de oligossacarídeos usados como prebióticos.

FOS são considerados açúcares não convencionais não metabolizados pelo organismo humano. Estes oligossacarídeos ocorrem naturalmente, principalmente em produtos de origem vegetal. São considerados prebióticos uma vez que estimulam seletivamente o crescimento de micro-organismos probióticos, principalmente dos gêneros *Acidophilus* e *Bifidus*. Devido à suas propriedades funcionais, estes açúcares são mais conhecidos por seus efeitos prebióticos do que propriamente pela sua doçura. FOS são conhecidos por contribuir com a promoção de diversos benefícios à saúde humana, desde a redução de colesterol sérico e do teor de glicose sanguínea até o auxílio na prevenção de alguns tipos de câncer.

Comercialmente, os FOS podem ser divididos em dois grupos: o primeiro grupo consiste nos FOS preparados através da hidrólise enzimática de inulina, por meio das enzimas inulinases. Estes FOS são constituídos por unidades lineares de frutose com ou sem uma unidade final de glicose. Por sua vez, o segundo grupo é preparado a partir da síntese da sacarose, através de reação enzimática de transfrutoseilação em resíduos de sacarose, consistindo tanto em cadeias lineares como de cadeias ramificadas de oligossacarídeos (MACEDO; VIMERCATI; ARAÚJO, 2020). O FOS pode ser encontrado em quantidades significativas em alimentos como aspargos, cebola, beterraba, banana, alcachofra, alho, chicória, mel, açúcar mascavo, e em tubérculos, como a batata yacon.

A rafinose é formada por três unidades de monossacarídeos: galactose, glicose e frutose. A estaquiose é um tetrassacarídeo, formado por duas moléculas de galactose, uma de glicose e uma de frutose. Esses carboidratos são metabolizados pela enzima α -galactosidase, não disponível no sistema digestivo humano, sendo necessária para a hidrólise de α -galactosídeos. Esta enzima não atua em ligações do tipo β , a exemplo da lactose.

As ciclodextrinas (CD), oligossacarídeos de grande importância para a indústria de alimentos, são produzidas a partir de amido ou derivados de amido por meio de hidrólise enzimática, catalisada por enzimas da classe das transferases, como a ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase) também conhecida como ciclomaltodextrina glicosiltransferase.

As transferases são enzimas que quebram ligações glicosídicas α -1,4 da molécula doadora e transferem parte do doador a um aceptor glicosídico com a formação de uma nova ligação glicosídica. A CGTase catalisa, principalmente, três reações de transglicosilação: ciclização, acoplamento e desproporcionalização. Na reação de desproporcionalização ocorre a clivagem de um oligossacarídeo linear, sendo uma das partes transferida para outro aceptor, também linear. Na ciclização ocorre a ligação da extremidade não redutora de um oligossacarídeo linear em sua própria estrutura, dando origem às CDs. Já a reação de acoplamento é uma reação inversa a ciclização, ocorrendo a abertura de um anel de CD seguida pela transferência para outro oligossacarídeo linear (DURA; ROSELL, 2016).

As CD são oligossacarídeos cíclicos não redutores compostos por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, sendo as principais e mais comuns CDs aquelas compostas de seis, sete e oito unidades de glicose, denominadas α , β e γ - CDs, respectivamente. As CDs possuem uma estrutura característica particular, com

cavidades internas hidrofóbicas, devido aos átomos de hidrogênios e estrutura carbônica, e extremidades essencialmente hidrofílicas (alta polaridade devido aos grupamentos hidroxilas de suas moléculas). Essa característica estrutural das CDs é responsável pela formação de complexos de inclusão com substâncias orgânicas e inorgânicas, alterando as suas características físicas e químicas o que torna esses compostos extremamente interessantes para aplicações na indústria de alimentos.

Atualmente, as CDs têm sido utilizadas para formar complexos com pigmentos, compostos aromáticos, lipídeos e outras substâncias de interesse. conferindo a estes compostos maior solubilidade em soluções aquosas e fornecendo estabilização e proteção para moléculas instáveis, frente a reações de oxidação e degradação. A formação e a estabilidade do complexo de inclusão são dependentes da compatibilidade entre a CDs e a molécula hóspede. As CDs também podem ser empregadas para formar complexos de inclusão com compostos indesejados, facilitando sua remoção ou amenização de suas propriedades, a exemplo de compostos que fornecem sabor amargo, odor desagradável, assim como o colesterol e ácidos graxos livres. Outras informações referentes a produção e aplicação das CDs para estabilização de óleos essenciais podem ser conferidas em Kringel *et al.* (2017) e Kringel *et al.* (2019).

2.3 POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são formados por várias unidades de monossacarídeos, são raros os exemplos de polissacarídeos com grau de polimerização inferior a 100. Sendo assim, esses carboidratos possuem número de unidade muito superior ao limite dos oligossacarídeos: 20 unidades ou 10 unidades para alguns autores (FELLOWS, 2019).

Os polissacarídeos alimentares mais importantes incluem o amido, pectinas e gomas. Todos são caracterizados como polímeros de carboidratos complexos com distintas propriedades, as quais são dependentes das unidades de açúcar que compõem a molécula, do tipo de ligações glicosídicas e do grau de ramificação das moléculas.

Devido ao elevado número de grupos hidroxilas existentes nos polissacarídeos, a maioria desses compostos possuem a tendência de se dissolverem parcialmente e formar géis em presença de água, a partir de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. A partir dessa característica, esses compostos são frequentemente utilizados para alterar a viscosidade e outras propriedades físicas e funcionais de alimentos, a exemplo das pectinas, amido e gomas.

Os polissacarídeos podem ser classificados a partir do número de diferentes unidades de monossacarídeos presentes em sua molécula, sendo considerados como **homoglicanos** (Figura 7A e 7B) quando são formados por apenas um tipo de monossacarídeo, a exemplo do amido e da celulose. São chamados de **heteroglicanos** quando possuem dois ou mais tipos de monossacarídeos formando sua molécula (Figura 7C e 7D).

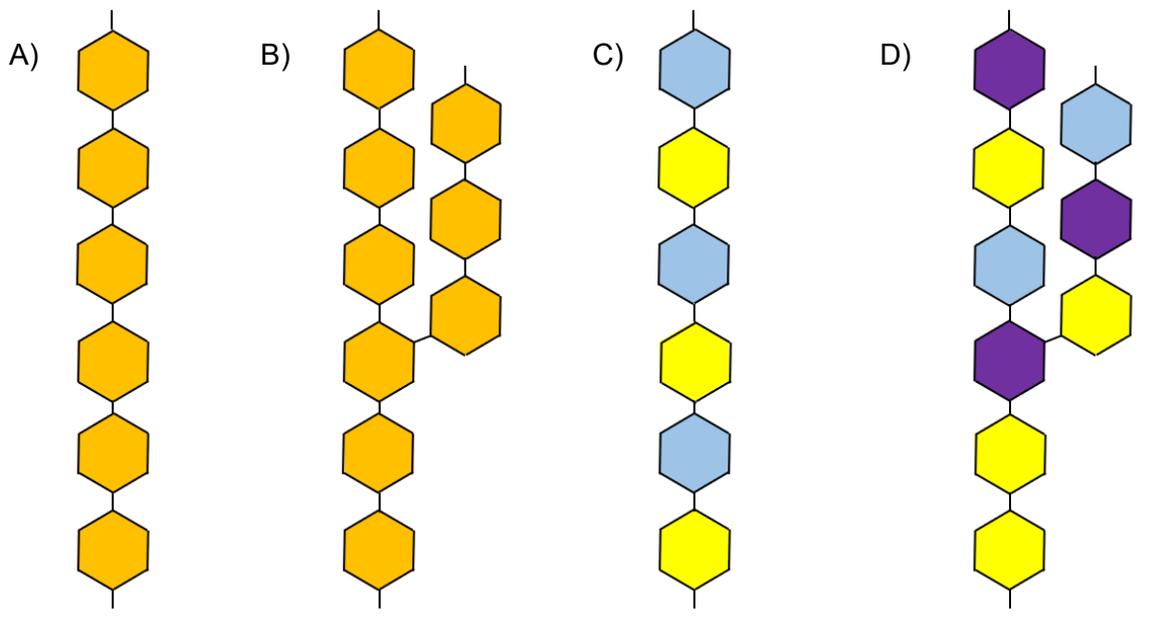


Figura 7 - Esquema de polissacarídeos. A) um homopolissacarídeo não ramificado; B) um homopolissacarídeo ramificado; C) Um heteropolissacarídeo (di-heteroglicano) não ramificado; e D) Um tri-heteroglicano ramificado.

Fonte: Elaborado por William Permagnani Gozzi (2020).

Quando possuem dois diferentes monossacarídeos, são chamados de di-heteroglicanos, a exemplo do alginato, três monossacarídeos: tri-heteroglicanos, a exemplo da goma guar e goma locusta.

Esses carboidratos são, em geral, **crioestabilizadores**, isto é, produzem uma matriz congelada-concentrada que limita intensamente a mobilidade molecular. Além disso, reduzem a faixa de temperatura na qual o produto congelado vítreo (estável) caracterizado por textura dura, passa para o estado parcialmente derretido, de textura suave (geralmente desejável para ser consumido, a exemplo de sorvetes e cremes gelados). Eles não aumentam consideravelmente a osmolalidade, nem diminuem o ponto de congelamento da água significativamente, em virtude de sua elevada massa molecular. De um modo geral, esses polissacarídeos também podem apresentar propriedade **crioprotetora**, isto é, reduzem o crescimento de cristais de gelo formado,

sendo assim, reduzem o rompimento da membrana celular pelos cristais de gelo e exsudação (PINEDO, 2007; HUBER; BEMILLER, 2019).

2.3.1 Amido

Considerado como o principal carboidrato presente nas sementes e nos tubérculos, sendo o milho, trigo, batata, tapioca e arroz, as principais fontes comerciais. Esse polissacarídeo está estruturado na forma de grânulos, contendo milhões de moléculas de glicose. Os grânulos de amido podem variar em tamanho, forma, estrutura e composição química, dependendo de sua origem botânica (Tabela 1).

Tabela 1 - Características dos grânulos de amido de diferentes espécies vegetais

Origem botânica	% amido (base seca)	Forma	Tamanho (µm)
Amaranto	55,0-60,0	Esférico poligonal	0,5– 3,0
Arroz	76,0-90,0	Poliédrico	3,0 – 8,0
Aveia	56,0-60,0	Poligonal	18,0-29,0
Batata	10,0-25,0	Lenticular	10,0 – 110,0
Cevada	62-77	Lenticular e esférico	1,0-10,0/1,0-40,0*
Mandioca	25,0-30,0	Oval	3,0-43,0
Manga	21,0 – 60,0	Elipsoidal	8,0 – 20,0
Milho	70,0-73,0	Poliédrico e esférico	7,0-25,0
Sagu	65,0	Ovalado	20,0 – 40,0
Sorgo	57,0-77,0	Esférico	4,0-35,0
Trigo	65,0-77,0	Lenticular e esférico	2,0-10,0/10,0-35,0

Fonte: Adaptado de: El Halal *et al.* (2019) e Kringel *et al.* (2020).

Leg.: *Distribuição bimodal: grânulos pequenos/grânulos grandes.

Além de amido, os grânulos contêm diferentes teores de proteína, minerais, umidade e lipídeos. Embora o teor de minerais seja relativamente baixo, esses componentes contribuem para as propriedades funcionais do amido. Os teores de proteínas encontrados nos grânulos de amido de amaranto, por exemplo, também são reduzidos, variando de 0,02 a 0,9 g/100 g, no entanto, uma variedade de sorgo apresenta teores elevados (2,11 g/100 g) de proteína nos grânulos de amido, contribuindo significativamente com as propriedades funcionais deste amido.

A molécula do amido é formada por dois tipos distintos de polímeros, a **amilose** e a **amilopectina**. Ambas são caracterizadas como longas cadeias de moléculas de glicose unidas por ligações α -1,4-glicosídicas; no entanto, a amilose é conhecida como uma cadeia linear, enquanto a amilopectina como uma cadeia altamente ramificada.

Cap. 2 - CARBOIDRATOS

Autores: Bruno Martins Dala-Paula & Dianini Hüttner Kringel

Estima-se que a cada 15-30 resíduos de glicose exista uma ramificação, unida à cadeia principal por uma ligação glicosídica α -1,6. A presença de ramificações torna a amilopectina menos solúvel em água que a amilose. A funcionalidade do amido depende principalmente da maneira pela qual estas duas frações estão organizadas dentro da estrutura granular.

Baseado no teor de amilose, os amidos podem ser classificados em amidos cerosos, cujo teor de amilose é extremamente baixo, ao redor de 1%, a exemplo do amido de amaranto; amido normal, cujo teor de amilose varia entre 17% e 24%; e amido com elevado teor de amilose, ao redor de 70% ou mais (vendido comercialmente).

A amilose é uma cadeia essencialmente linear formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, apresentando grau de polimerização entre 500 e 2000 unidades de glicose (Figura 8a), podendo ser hidrolisada pela enzima β -amilase. As ligações presentes na amilose conferem à molécula uma forma helicoidal ou espiral. Esse arranjo se comporta de forma muito similar ao das CD (ciclodextrinas): interior hidrofóbico e exterior hidrofílico.

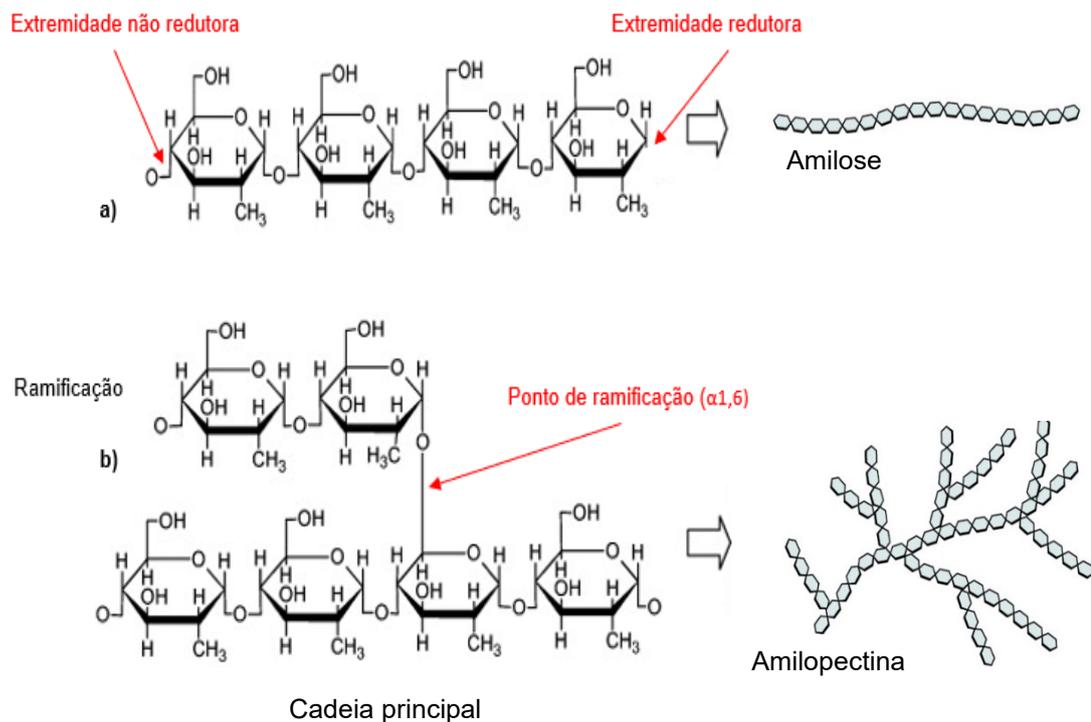


Figura 8 - Estrutura do amido. Recorte do polímero linear de amilose (a) e ramificado de amilopectina (b). Destaque para as extremidades não-redutora (hidroxila do carbono anomérico ligada) e redutora (hidroxila do carbono anomérico livre).

Fonte: Adaptado de: OpenStax College (2013). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:219_Three_Important_Polysaccharides-01.jpg

Acesso em 07 abr. 2021.

A amilopectina é caracterizada pelo seu alto grau de ramificação, sendo a sua estrutura formada por unidades de glicose unidas por ligações do tipo α -1,4 na cadeia principal, mas com cerca de 5 a 6% de ligações α -1,6 nos seus pontos de ramificação (Figura 8b). A amilopectina constitui cerca de 75% da maioria dos amidos comuns. A amilopectina pode ser hidrolisada pela enzima β -amilase em sua porção linear, produzindo dextrinas limites (cadeias residuais que contêm pontos de ramificações), sendo que seus pontos de ramificações (ligações α -(1-6)) podem ser hidrolisados pelas enzimas: pululanase ou isoamilase, produzindo maltose. Alguns amidos formados exclusivamente por amilopectina, são denominados de cerosos (do inglês: *waxy*) ou amidos de amilopectina.

2.3.1.1 Propriedades funcionais do amido:

Os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, e estas regiões são dependentes da presença de macromoléculas lineares e ramificadas. As regiões cristalinas, consideradas as mais ordenadas, são formadas pela fração linear das moléculas de amilopectina e são responsáveis por manter a estrutura do grânulo, controlar seu comportamento na presença de água e sua resistência química e enzimática. A região amorfa é constituída pelas cadeias de amilose e pelas regiões ramificadas da amilopectina.

Algumas características dos grânulos de amido estão diretamente relacionadas com as propriedades funcionais e tecnológicas do amido, sendo extremamente importantes para a área de alimentos. Dentre essas características, o tamanho e a forma dos grânulos, a relação de amilose/amilopectina, a quantidade e a natureza de seus outros componentes, podem alterar significativamente alguns importantes atributos, como a viscosidade, clareza da pasta, solubilidade, capacidade de retenção de água, inchamento, gelatinização e retrogradação, com impacto direto em suas aplicações na indústria de alimentos.

A **viscosidade** é uma propriedade do amido obtida após a formação de pastas de amido, formadas pelo aquecimento de dispersões de amido em água até atingir a temperatura de gelatinização. O aquecimento de uma suspensão aquosa de amido provoca a quebra de pontes de hidrogênio que mantêm coesos os grânulos, com isso os grupos hidroxilas das unidades de glicoses das áreas cristalinas são hidratados e o grânulo começa então a inchar. Ao atingir a temperatura de gelatinização, as pontes de H continuam a ser rompidas e o intumescimento dos grânulos continua até completo

rompimento dos grânulos, com conseqüente perda da estrutura granular, observado pela perda da birrefringência. Com este processo ocorre um aumento significativo da viscosidade. Amidos de diferentes fontes apresentam viscosidade diferentes, assim como temperatura inicial de formação da pasta. O amido de batata, por exemplo, necessita atingir temperatura inicial à formação da pasta, inferior àquela observada no amido de trigo (maior temperatura) e no milho.

A capacidade de hidratação e intumescimento dos grânulos de amido permite alterações na viscosidade das pastas de amido. As propriedades de viscosidade estão relacionadas às características físico-químicas dos amidos e, também, estão associadas à concentração de amido na solução. Além disso, outros fatores podem afetar o parâmetro viscosidade; os fosfolipídeos nos grânulos de amido podem estar complexados com a amilose, o que impede a ligação da água, resultando em menor poder de intumescimento e baixa viscosidade a altas temperaturas. Em amidos com alto teor de amilose, o complexo lipídeo-amilose e o baixo teor de amilopectina induzem um poder de intumescimento muito baixo e baixa viscosidade, mesmo em altas temperaturas. Por outro lado, o alto teor de amilopectina está envolvido em maior poder de intumescimento e maior viscosidade em baixa temperatura.

A **clareza** de uma pasta de amido é outro atributo de grande importância para a aceitabilidade de um determinado produto pelo consumidor, sendo a característica de opacidade interessante para alguns alimentos e a translucidez para outros. Por exemplo, para aplicação em recheios de bolos e tortas deseja-se que a pasta formada de amido seja transparente, enquanto aquelas empregadas em molhos de salada e pudins devem ser opacas. De forma geral, este parâmetro está relacionado com a retrogradação do amido, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas. Como a tendência à retrogradação é diretamente relacionada ao teor de amilose dos amidos, este parâmetro também afeta significativamente a clareza das pastas. Pastas obtidas de amido de milho, trigo ou arroz, que apresentam elevados teores de amilose, são geralmente opacas e formam géis após o resfriamento, em contrapartida, os amidos de batata ou de mandioca, permanecem claros (menos opacos) e, apesar do aumento da viscosidade constatado com o resfriamento, não chegam a formar géis opacos. Pastas obtidas de amido ceroso, se comportam de forma semelhante aos de batata e mandioca, apresentando ainda, menor tendência à retrogradação (propriedade apresentada adiante, ainda nesta seção). A adição de sacarose e glicose às pastas de amido de amaranto, milho ceroso, milho normal e pastas de amilopectina contribuem com a redução de sua opacidade, tornando as pastas mais transparentes. Este efeito é mais significativo conforme se aumenta a

concentração de glicose. Situação inversa foi observada com a adição de cloreto de sódio em amido de batata e, pela presença de lipídeos, devido à redução do intumescimento do amido provocado pelos lipídeos.

O **inchamento** e **solubilidade** do amido em água são propriedades que estão ligadas ao tamanho dos grânulos de amido, onde os grânulos de menores tamanho (a exemplo do amido de amaranto), geralmente apresentam menor capacidade de inchamento e de solubilidade. O amido de milho, banana e mesmo o de trigo, apresentam maior solubilidade em água a 95 °C, quando comparados ao de quinoa, amaranto e painço.

Os grânulos de amidos nativos são considerados insolúveis em água fria. Contudo, quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura semicristalina é quebrada e as moléculas de água se associam por ligações de hidrogênio a grupos hidroxila expostos nas moléculas de amilose e amilopectina. Essa associação causa o intumescimento e aumenta o tamanho e a solubilidade dos grânulos. A capacidade de inchamento e a solubilidade do amido são dependentes da estrutura cristalina do grânulo, que por sua vez depende do grau de associação e arranjo molecular da amilose e da amilopectina. A extensão dessa associação é influenciada pela proporção de amilose-amilopectina, sendo característica de cada molécula, a depender do grau de polimerização, comprimento e grau de ramificação da cadeia, peso molecular e conformação molecular. Neste sentido, a capacidade de inchamento do amido está mais associada ao conteúdo de amilopectina, uma vez que a amilose atua como um diluente e inibidor do inchamento, devido à sua estrutura essencialmente linear. O intumescimento do grânulo de amido durante o aquecimento da solução leva ao desdobramento da estrutura de dupla hélice, a partir da ruptura das ligações de hidrogênio que mantinham esta conformação. Durante esse processo, há a lixiviação de parte da amilose.

Quando aquecido na presença de excesso de água, o amido sofre uma fase de transição conhecida como **gelatinização**. A gelatinização ocorre quando a água se difunde no grânulo, que então incha substancialmente devido à hidratação da fase amorfa, causando perda de cristalinidade e ordem molecular. As moléculas de água envolvem as cadeias de amido, promovendo uma “plastificação”, de modo que elas se apresentam completamente solvatadas, com a formação de ligações intermoleculares do tipo: ligação de hidrogênio entre grupos hidroxilas do amido e moléculas de água. A **propriedade de gelatinização** afeta as características reológicas e a viscosidade da pasta, tornando o grânulo de amido mais susceptível à ação enzimática. Na indústria de alimentos, parâmetros como a faixa de temperatura de gelatinização, a viscosidade

adquirida e a estabilidade da pasta são de grande importância para determinar a utilização do amido. Por exemplo, em produtos cárneos embutidos, o amido é aplicado à formulação com o propósito de estabilizar a emulsão. Esta propriedade de estabilizante de emulsão, atribuída ao amido, ocorre devido à gelatinização, e por isso, é indispensável que o amido gelatinize antes da cocção do produto. Nos processos de hidrólise enzimática, a suscetibilidade do grão aumenta consideravelmente com a gelatinização. Portanto, deve-se levar em consideração parâmetros como temperaturas de gelatinização do amido e desnaturação da enzima.

A gelatinização dos grânulos de amido pode ser causada por muitos processos ou pela fabricação de produtos a partir de matérias-primas à base de amido, especialmente cereais. O processo de gelatinização é determinado pelas propriedades físico-químicas do amido, presença de outros ingredientes, disponibilidade de água e parâmetros do processo aplicados (ou seja, temperatura, tempo e energia mecânica).

O processo de gelatinização é representado por temperaturas de transição e entalpias de gelatinização. Altas temperaturas de transição correspondem a um alto grau de cristalinidade, alta estabilidade e resistência da estrutura do grânulo à gelatinização. Existe um intervalo de temperatura de gelatinização específica para cada fonte de amido, bem como demais características de gelatinização, incluindo a temperatura inicial, de pico e final de gelatinização, bem como a entalpia¹ do processo de gelatinização, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperatura inicial (T_0), de pico (T_P) e final (T_F) de gelatinização de diferentes fontes de amido.

Origem botânica	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_F (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	Referência
Amaranto	67,7	72,6	78,1	13,4	Pérez <i>et al.</i> (1998)
Milho ceroso	64,9	71,7	77,8	16,8	Yuan <i>et al.</i> , (1993)
Milho	65,5	71,1	76,4	13,2	Yuan <i>et al.</i> , (1993)
Milho com alto teor de amilose	67,6	74,6	105,7	8,2	Yuan <i>et al.</i> , (1993)
Batata	60,0	69,0	80,0	4,6	Pérez <i>et al.</i> (1998)
Trigo (ANAHUAC)	53,5	58,1	63,0	8,1	Yonemoto <i>et al.</i> (2007)
Trigo (IAC17)	53,8	60,1	66,3	10,7	Yonemoto <i>et al.</i> (2007)
Trigo (BH1146)	55,0	60,7	67,0	12,3	Yonemoto <i>et al.</i> (2007)
Trigo (IAC24)	55,3	60,0	64,7	12,2	Yonemoto <i>et al.</i> (2007)

Fonte: autoria própria.

¹ A entalpia de gelatinização é indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo, elevado valor desse parâmetro pode sugerir maior porcentagem de arranjos organizados ou maior estabilidade dos cristais.

Em alguns casos, as propriedades térmicas demonstram um padrão definido, a exemplo do amido de milho, cujo tipo com elevado teor de amilose apresentam elevadas temperaturas iniciais, de pico e final de gelatinização, diferindo do extremo oposto, o amido de milho do tipo ceroso. No entanto, a entalpia de gelatinização não segue o padrão esperado, considerando apenas o teor de amilose. É importante destacar que além da proporção de amilose/amilopectina, o tamanho do grânulo, a distribuição e tamanho das moléculas de amido também desempenham importante interferência nas propriedades térmicas de amido.

Durante o resfriamento e armazenamento das pastas de amido gelatinizado inicia-se o fenômeno denominado de **retrogradação**, caracterizado pelo enfraquecimento das interações entre o amido e a água e reaproximação das moléculas que compõem o amido, por meio da formação de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares. Basicamente a retrogradação é um processo de cristalização das moléculas de amido, que ocorre pela forte tendência a formação de pontes de hidrogênio. Durante a retrogradação, as moléculas de amilose se associam a outras unidades de glicose para formar uma dupla hélice, enquanto as moléculas de amilopectina recristalizam através da associação de suas pequenas cadeias. Inicialmente, o conteúdo de amilose exerce uma forte influência sobre o processo de retrogradação; o teor de amilose está associado a uma forte tendência à retrogradação, enquanto a amilopectina e outros materiais intermediários influenciam o processo de retrogradação durante o armazenamento sob refrigeração. A retrogradação envolve a mudança da estrutural do amido, passando de um estado inicial amorfo ou desordenado para um estado mais cristalino e ordenado. Esta mudança reflete no aumento da firmeza e opacidade das pastas, resistência a hidrólise e baixa solubilidade em água. Na prática, esta característica é indesejável em produtos como pães, molhos, pudins, enquanto na superfície de batatas e em papéis de parede este processo torna-se desejável.

A reestruturação das moléculas promovida pelo processo de retrogradação conduz ao fenômeno da diminuição no volume e expulsão da água ligada às moléculas, ocorrendo o fenômeno conhecido como **sinérese**. É importante mencionar que o armazenamento em baixas temperaturas estimula a ocorrência dos fenômenos apresentados.

A amilose se retrograda muito mais rapidamente que a amilopectina, em função de sua estrutura linear, que tende a se realinhar, formando interações intermoleculares mais fortes entre si, expulsando dessa forma as moléculas de água. O amido com elevado teor de amilopectina, tende a se retrogradar mais lentamente, em decorrência das ramificações, que diminuem as interações intermoleculares proporcionadas pela

reacomodação de suas moléculas. A presença de lipídeos polares com propriedades surfactantes auxilia na redução da velocidade de ocorrência da retrogradação em produtos de panificação, assim como glicerilmonopalmitato (GMP), monoacilgliceróis e seus derivados e o estearoil-2-lactilato de sódio (SSL). Esses compostos são geralmente adicionados em produtos de panificação para aumentar a vida útil, prolongando o frescor e a maciez, características que são comprometidas pela retrogradação do amido.



Facilitando o entendimento!

O vídeo IV. “*Learning about starch textures: cook-up and retrogradation*” disponível gratuitamente no link (<https://www.youtube.com/watch?v=PvT4G-p9DmQ>), demonstra as diferenças entre os diferentes tipos de amido.

O vídeo apresenta o cozimento (95% água e 5% amido) até fervura de diferentes fontes de amido (sendo o processo exibido com amido nativo de milho), ilustrando o processo de geleificação deste amido. Na sequência são demonstradas as características (textura, viscosidade, características do gel, aparência) de diferentes fontes de amido, a saber: 1. Amido de batata (Penpure 10) “alta viscosidade, relativa transparência, gel forte e maior capacidade de retenção de água entre os demais amidos”; 2. Amido de arroz (Penpure 30), “coloração branca e opaca, *flavor* característico de batata, formação de gel fraco”. 3. Amido ceroso de arroz (Penpure 37) “coloração branca menos acentuada, textura de gel longo, pouco pegajoso”. 4. Amido de tapioca (Penpure 50) “gel fino e longo, apresenta coloração amarelada”. 5. Amido de milho *dent* (Penpure 66) “muito opaco, possui textura mediana entre os demais, apresenta certa viscosidade, apresenta *flavor* de milho”. 6. Amido de milho ceroso (Penpure 70) “apresenta *flavor* de milho, menos opaco e forma gel mais longo que o Penpure 66”. Na sequência os géis são transferidos para o refrigerador durante 24h para avaliação das características de retrogradação de cada um (observar as diferentes características apresentadas por cada um dos amidos).

Resumidamente, os diferentes tipos de amido de milho (ceroso, normal e com alto teor de amilose) apresentam distintas propriedades dos géis e, conseqüentemente, diferentes aplicações na indústria de alimentos. O amido normal, forma um gel consistente, bastante utilizado em sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade a quente. No entanto, esse tipo de amido não é indicado para produtos que necessitam de armazenamento refrigerado, devido a sua expressiva sinérese e

retrogradação. Considerando esses casos, o amido mais adequado para ser utilizado é o de milho ceroso, que apresenta maior estabilidade a baixas temperaturas, por praticamente não possuir amilose. O gel formado por esse amido é fraco, altamente viscoso no cozimento, claro e coesivo (pegajoso).

O amido com elevado teor de amilose, geralmente é empregado em produtos cárneos reestruturados, a exemplo dos *nuggets*, por gelificar, formando filme com facilidade devido ao alto teor de amilose. Essa característica confere crocância e previne a penetração excessiva de óleo durante a fritura. Também são bastante utilizados na produção de balas de goma (WEBER; COLAARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

Além dessas, outras medidas são empregadas na indústria de alimento, visando a redução da ocorrência da retrogradação e sinérese, a saber: adição de k-carragena, alginato, goma xantana ou açúcares de baixa massa molecular.

2.3.1.2 Amido resistente

Além da classificação em função da sua estrutura físico-química, o amido também pode ser classificado de acordo com a sua susceptibilidade à hidrólise enzimática, mais precisamente, de acordo com a velocidade com a qual o alimento é digerido. Desta forma, o amido pode ser classificado em: rapidamente digerível, quando, ao ser submetido à incubação com amilase pancreática e amiloglicosidase em uma temperatura de 37°C, converte-se em glicose em 20 minutos; lentamente digerível, se, nas condições descritas acima, é convertido em glicose em 120 minutos; e **amido resistente (AR)**, que resiste à ação das enzimas digestivas.

Apesar do organismo humano produzir enzimas digestivas capazes de hidrolisar as ligações do tipo α -(1-4) e α -(1-6) presentes no amido, uma fração desse polissacarídeo não é digerido e absorvido pelo trato gastrointestinal de indivíduos saudáveis, chegando intacto no intestino grosso, onde é fermentada pela microbiota intestinal, produzindo gases e ácidos graxos de cadeia curta (ácido butírico). O AR apresenta comportamento similar ao da fibra alimentar, tendo sido amplamente relacionada a efeitos benéficos locais e sistêmicos, através de uma série de mecanismos. Estes efeitos incluem o auxílio na regulação do peso corporal, além de servir como substrato para a microflora durante a fermentação intestinal.

Diversos são os fatores que contribuem ou influenciam a digestibilidade do amido, e conseqüentemente, no teor de amido resistente em um alimento. O teor de amido resistente formado a partir do processo de cocção está fortemente relacionado

com a proporção de amilose/amilopectina e com a extensão dessas cadeias no polímero. Cadeias extensas de amilose e amilopectina favorecem a formação de complexos com outras moléculas ou mesmo entre suas cadeias, favorecendo o fenômeno de retrogradação, estado físico em que o amido é menos suscetível ao ataque de enzimas digestivas.

A estrutura dos grânulos pode ser considerada outro fator, visto que grânulos menores de amido possuem maior superfície de contato, facilitando assim, o acesso às enzimas digestivas e sua conseqüente hidrólise, quando comparado aos grânulos maiores. De forma análoga, pode ser mencionada o tamanho do alimento, assim como a eficiência do processo de mastigação. Sendo o teor de amido resistente de um alimento, condicionado às características fisiológicas de um indivíduo (tempo e eficiência do processo de mastigação; velocidade do trânsito gastrointestinal; hábitos alimentares, já que o consumo de determinados alimentos pode influenciar na velocidade do trânsito gastrointestinal; estado de saúde do indivíduo e; quantidade de enzimas produzidas e secretadas).

A presença de determinados lipídeos pode levar a formação de complexos com as unidades monoméricas que compõem o amido, assim como determinadas proteínas que são encontradas ao redor dos grânulos de amido. A sugestão de que essas proteínas contribuem com o aumento dos teores de amido resistente estão relacionadas à constatação do aumento da digestibilidade *in vitro* do amido, após ser submetido a um tratamento com proteases.

Além disso, durante o processamento e armazenamento de determinados alimentos, as mudanças ocorridas na estrutura do amido influenciam profundamente as suas propriedades funcionais e fisiológicas. A quantidade de água, o tempo e a temperatura de armazenamento são parâmetros que exercem influência direta no processo de cristalização e, desta forma, afetam diretamente o teor de amido resistente. Neste sentido, ciclos de aquecimento, seguido de resfriamento que são etapas inerentes do processamento industrial, ou mesmo doméstico de um alimento, contribui com o aumento dos teores de amido resistente e conseqüente diminuem a digestibilidade do amido, uma vez que são fatores favoráveis à ocorrência da retrogradação. A presença de parede celular vegetal no amido, é outro fator que dificulta a sua hidrólise, aumentando assim, os teores de amido resistente.

A partir do aumento de evidências científicas de que a presença de ácido butírico no intestino grosso contribui com a redução da incidência de câncer colorretal, o amido resistente passou a ser considerado um componente de grande interesse para a

indústria de alimentos e pesquisadores. O amido resistente pode ser classificado em cinco categorias, quatro tradicionalmente estabelecidas e uma quinta, mais recentemente adicionada, são elas:

AR1: Essa categoria engloba o amido fisicamente inacessível à α -amilase salivar e pancreática na matriz do alimento. Esse tipo de amido é inacessível devido à presença de barreiras físicas da própria matriz do alimento, tais como as paredes celulares e proteínas, permanecendo não disponíveis mesmo após serem submetidos a diferentes processamentos. Pertencem a este grupo grãos inteiros ou parcialmente moídos de cereais, leguminosas e outros materiais contendo amido, onde o seu tamanho ou a sua composição impedem ou retardam a ação das enzimas digestivas.

AR2: Esse tipo de amido resistente consiste nos grânulos de amido nativo, encontrados no interior da célula vegetal. Este tipo de amido apresenta lenta digestibilidade devido às características intrínsecas da estrutura cristalina dos seus grânulos, e desta forma, não é gelatinizado, mesmo quando submetido a temperaturas típicas de cozimento (ao redor de 100 °C). A estrutura mais rígida, e menos susceptível a hidrólise enzimática observada neste tipo de amido se deve a maior proporção de ramificações e cadeias longas das moléculas de amilopectina presentes. O amido de milho rico em amilose é geralmente comercializado como fonte de amido resistente e fibra dietética, por serem fontes do AR2.

AR3: Esse tipo de amido resistente consiste em polímeros de amido retrogradado, produzidos quando o amido é resfriado após a gelatinização. Este tipo de amido pode ser encontrado em batatas que foram cozidas e resfriadas para consumo em saladas, pães e produtos relacionados

AR4: este tipo de amido tem sido evidenciado quando o amido sofre modificações em sua estrutura química. Amidos AR4 são aqueles modificados por métodos químicos, visando à formação de interações existentes entre seus componentes ou à presença de algumas substituições dos grupos hidroxila no anel de glicose. Um exemplo consiste na formação de ligações cruzadas tornando este amido, mais resistente à digestão.

AR5: O último tipo, é caracterizado pela formação de complexos entre lipídeos e a estrutura helicoidal presente na amilose, formando um complexo amilose-lipídeo e desta maneira, apresentando uma estrutura resistente à digestão (HUBER; BEMILLER, 2019).

O processamento doméstico pode alterar o conteúdo de amido resistente, a exemplo do cozimento doméstico do feijão e armazenamento sob temperatura de

refrigeração (4 °C), responsáveis por conteúdos de amido resistente entre 2,3 e 8,4%, os quais aumentaram no decorrer do tempo de armazenamento. As variedades de um determinado alimento também podem interferir sob o seu conteúdo de amido resistente, sendo o conteúdo de amido resistente superior na cultivar de feijão “Preto” quando comparado com a cultivar “Flor de Maio”. A Tabela 3, apresenta o teor de amido total e resistente em diferentes alimentos.

Tabela 3 - Teor de amido total (AT%) e de amido resistente (AR%) em alguns produtos alimentícios (em base seca).

Alimento	Amido Resistente (%)	Amido total (%)
Pão branco	1	77
Farinha de trigo refinada	2	81
Feijão preto (farinha)	3	36
Mingau de aveia	3,1	65
Batata cozida (quente)	5	74
Espaguete (recém cozido)	5	79
Amido de batata crua	75	99
Lentilhas (cozidas 20 min)	9	54
Farinha de banana verde	57	75

Fonte: Adaptado de Tovar *et al.* (2006); Englyst *et al.* (1992).

A indústria de alimentos tem focado em pesquisas que visam a elaboração de amido resistente para comercialização e o enriquecimento de outros produtos alimentícios. Para isso, desenvolveram amido resistente na forma de pó, mediante a aplicação de inúmeros ciclos de aquecimento em autoclave, seguidos de resfriamento em temperaturas próximas a 4 °C. Além desses procedimentos, também são empregadas a desramificação do amido para obtenção de cadeias de polissacarídeos mais curtas, apresentando assim, maior tendência à retrogradação e favorecendo a obtenção de maior conteúdo de amido resistente. Contudo, esse último processo deve ser rigorosamente controlado, visto que pesquisas demonstram que cadeias de amido demasiadas curtas, gera lentidão no processo de retrogradação, ocasionado pela reorganização mais lenta dessas moléculas, necessária à conclusão dessa propriedade do amido.

O processamento por extrusão também tem sido empregado para gerar amido resistente, sendo considerado mais barato, rápido e possível de ser aplicado na produção em larga escala.

2.3.2 Dextrinas e dextranas

As dextrinas são polímeros de glicose de cadeia intermediária obtidas através da quebra ou hidrólise de amido. São consideradas maiores que os oligossacarídeos e consideravelmente mais curtas que as moléculas de amido. As dextrinas são polímeros lineares compostas por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo α -1,4. São encontradas em produtos como xaropes de milho, produzidos através da hidrólise do amido. A extensão da hidrólise para a obtenção da dextrina é comumente expressa em termos de DE (dextrose equivalente) sendo uma medida do poder redutor total. Dextrinas com mesmo DE podem apresentar diferentes características de higroscopicidade, doçura, gelatinização, viscosidade, estabilidade, solubilidade e biodisponibilidade, atribuídas às diferentes estruturas. De acordo com as condições de hidrólise e com a fonte de amido utilizada no processo, diferentes tipos de dextrina podem ser obtidos; estas, podem ser utilizadas em diferentes aplicações, tanto no setor alimentício, têxtil ou cosmético.

As dextranas também são polímeros de glicose de cadeia intermediária, contudo diferem das dextrinas por serem compostas por ligações glicosídicas do tipo α -1,6. As dextrinas são produzidas por ação de algumas bactérias e leveduras. Esta classe apresenta grande diversidade, devido à variedade de micro-organismos capazes de produzir dextranas, sendo que sua propriedade e estrutura são determinadas pela espécie que a produz. Na indústria de alimentos, estes polissacarídeos podem ser aplicados em produtos como sorvetes, doces e xaropes, devido a sua capacidade espessante e inibidor de cristalização.

2.3.3 Fibras dietéticas e carboidratos não disponíveis

Ainda hoje, existem controvérsias sobre a definição de fibras dietética, publicada pela primeira vez em 1953 por Hispley, referindo-se aos componentes alimentares provenientes da parede celular vegetal, considerando a hemicelulose, celulose e lignina. Em 1972, Trowell a definiu como remanescentes das paredes celulares de plantas que não são hidrolisados pelas enzimas digestivas produzidas pelo ser humano, introduzindo a questão fisiológica para a definição das fibras e restringindo, de certa forma, a sua origem (vegetal). A *American Association of Cereal Chemists* (AACC) propôs duas definições: a primeira em 1999 e a segunda em 2001. A diferença entre elas é identificada na segunda definição que inclui os aspectos fisiológicos, mas não menciona a origem das fibras dietéticas, ampliando assim, o enquadramento de outras substâncias como fibras.

Atualmente, as fibras dietéticas têm recebido definições mais amplas, que incluem os polissacarídeos distintos do amido, amido resistente, oligossacarídeos, mas também substâncias não-carboidratos, a exemplo da lignina, e que não são digeridas pelas enzimas do trato gastrointestinal humano, mas podem ser parcialmente ou completamente fermentadas pela microbiota intestinal, obtendo uma variedade de produtos da fermentação, com potencial de apresentarem efeitos sobre o cólon (TOVAR *et al.*, 2006). Ainda assim, a depender do local (diferentes países), o entendimento de fibra alimentar pode apresentar diferenças. Nos Estados Unidos, a definição desses componentes alimentares é fundamentada a partir de alguns métodos analíticos das mesmas, propostos pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). Essa definição leva em consideração fibras de origem vegetal e animal, enquanto no Canadá, a definição exclui os componentes de origem animal. Seguindo a linha de raciocínio até aqui apresentada, aqueles carboidratos que se comportam como fibras dietéticas, são também denominados de carboidratos não disponíveis.

Na tentativa de mediar o impasse conceitual e estabelecer um padrão sobre esses componentes, o *National Academy of Sciences*, o mesmo comitê responsável pela elaboração das tabelas de ingestão diária de referência (do inglês, *dietary reference intakes* – DRI), propôs a seguinte definição e divisão das fibras:

- **Fibras dietéticas:** compreendem os carboidratos não disponíveis ou não digeríveis, além da lignina (polímero polifenólico, não sendo classificado como um carboidrato), presentes nos vegetais.
- **Fibras funcionais:** são os carboidratos não disponíveis ou não digeríveis que são extraídos, isto é, isolados, de alguma matriz, e que exercem efeitos fisiológicos favoráveis à saúde.
- **Fibras totais:** compreendem o total de fibras dietéticas e fibras funcionais.

No Brasil, o termo “fibras funcionais” não é tão difundido como em outros países, a exemplo dos Estados Unidos e dentre os profissionais da área da saúde, que lidam com a alimentação e nutrição.

Outra subdivisão de fibra alimentar muito difundida no Brasil, se refere à solubilidade desses componentes. A partir dessa característica, as fibras são classificadas em **Fibras Solúveis** e **Fibras Insolúveis**. As fibras mais solúveis, a exemplo das gomas, pectina e alguns tipos de hemicelulose, proporcionam a formação de gel, diminuindo o esvaziamento gástrico e, conseqüentemente, tornando o processo digestório mais lento. De modo geral, essas fibras podem proporcionar redução da absorção de alguns componentes da dieta, como minerais e lipídeos e, também, dos

ácidos biliares. A menor absorção de lipídeos e menor reabsorção dos ácidos biliares, pode proporcionar redução do colesterol sérico, uma vez que o colesterol é matéria-prima para a formação de novos ácidos biliares.

As fibras insolúveis, a exemplo da celulose, maioria das hemiceluloses e lignina, possuem capacidade de retenção de água e, assim, aumentam o volume e o peso do bolo fecal. Dessa forma, esse tipo de fibra contribui com a aceleração do trânsito intestinal. Essas fibras são comumente prescritas aos indivíduos que apresentam quadro clínico de constipação intestinal.

A hemicelulose é uma fibra com solubilidade variável por ser um polímero heteropolissacarídeo, em que a glicose é substituída por outros açúcares. Cada açúcar substituinte possui diferente solubilidade, o que refletirá no comportamento de todo o polímero. Além disso, o açúcar predominante será utilizado para nomear a hemicelulose, que se divide em subtipos, a saber: xilana, galactana, manana entre outros (GALLAGHER, 2018).

2.3.3.1 Celulose

Esse polissacarídeo não disponível é a substância orgânica mais abundante da natureza, sendo o principal constituinte da parede celular vegetal. Diferentemente do amido, a celulose não é digerida pelas enzimas produzidas no trato gastrointestinal humano, possibilitando assim, sua atuação como fibra alimentar ou fibra dietética. As fibras são extremamente importantes para o bem-estar humano, por auxiliarem na regulação da motilidade do trânsito gastrointestinal, além de contribuir com outros efeitos funcionais, relacionados a uma dieta saudável e equilibrada.

A celulose é um homoglicano, formado por unidades de D-glicopirranose, unidos por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$. Esse tipo de ligação química possibilita uma conformação estrutural linear, onde as moléculas desse polímero se organizam de forma paralela entre si. Esse rearranjo da celulose acontece por interações intermoleculares, do tipo ligação de hidrogênio, formadas entre as hidroxilas dos carbonos (C-3) e do oxigênio do anel. A forte interação entre suas moléculas é a principal responsável pela sua insolubilidade em água, além de conferir maior resistência à ação enzimática, alcalina e ácida diluída.

As moléculas de celulose formam as microfibrilas, cujo conjunto dá origem às fibrilas que, juntamente com outros polissacarídeos, como a pectina, constituem a parede celular dos vegetais (Figura 9). Esse polissacarídeo é muito utilizado pela

indústria de alimentos como ingrediente alimentar, a exemplo dos produtos de panificações, a fim de conferir corpo ao produto, sem aumentar seu teor calórico.

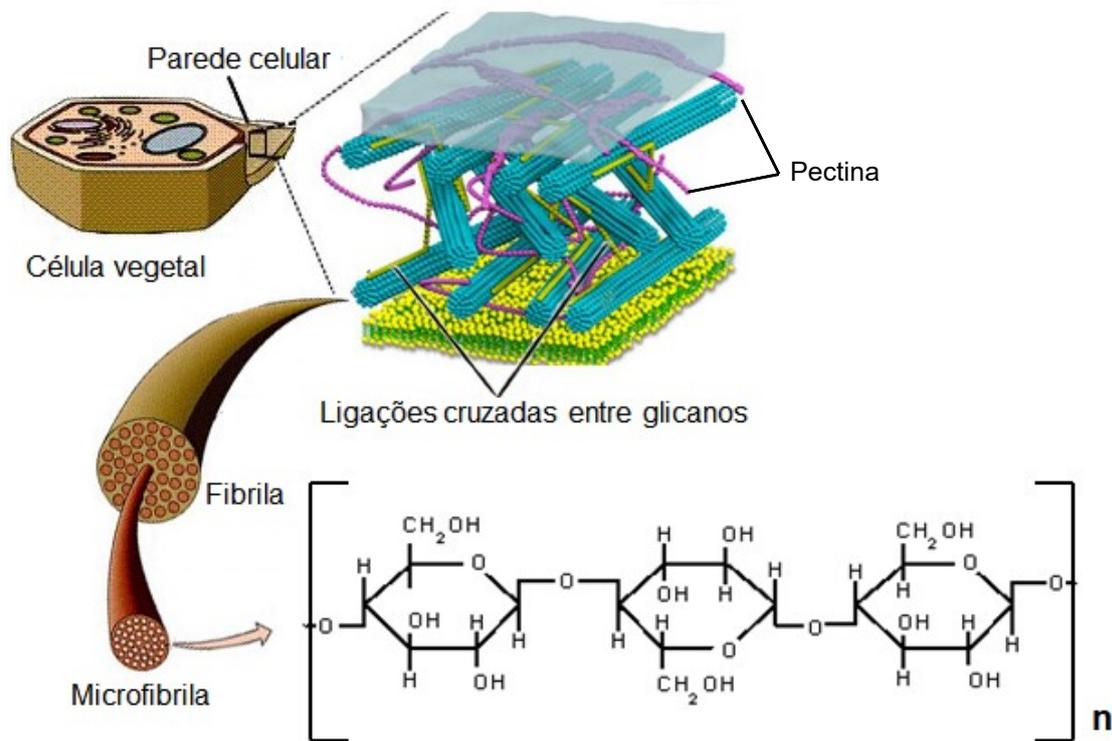


Figura 9 - Representação da molécula de celulose na composição da parede celular vegetal.

Fonte: Adaptado de Alexander Silberman Institute of Life Sciences (2015). Disponível em: <http://teachline.ls.huji.ac.il/72346/PlantCell/cellwall.html>. Acesso em 07 abr. 2021.

A celulose microcristalina (MCC, do inglês *microcrystalline cellulose*) é produzida a partir da hidrólise ácida parcial da celulose purificada de madeira, seguida da separação dos microcristais liberados. A estrutura das moléculas de celulose são longas cadeias lineares, apresentando certa rigidez, contendo aproximadamente 3 mil unidades de β-D-glicopiranosose. A partir da hidrólise ácida ocorrida nas regiões de baixa densidade da celulose, há liberação de porções cristalinas individuais das extremidades.

Esse processo de produção pode resultar em dois tipos de MCC, ambos estáveis ao calor e ao meio ácido. O primeiro é produto da transformação da MCC em pó, a partir da atomização dos cristais, sendo utilizada como transportador de aromas e como agente antiendurecimento de queijo ralado. O segundo tipo de MCC pode gerar suspensão em água e apresenta propriedades funcionais semelhantes às das gomas. Essa MCC é resultado da aplicação de energia mecânica após a hidrólise inicial com o objetivo de separar as microfibrilas, gerando elevada proporção de agregados coloidais, com tamanho inferior a 0,2 μm de diâmetro. Com o objetivo de se evitar a reassociação

desses agregados, é realizado um pré-tratamento com adição de xantana, alginato de sódio ou carboximetilcelulose de sódio. As gomas aniônicas auxiliam na redispersão do MCC, interagindo diretamente com os agregados e conseqüentemente atuando como uma barreira contra a sua reassociação.

A MCC coloidal possui inúmeras aplicações na indústria de alimentos, como: estabilização de emulsões e espumas, em especial em processamento sob elevada temperatura.

2.3.3.2 Gomas

As gomas são um grupo de carboidratos hidrofílicos complexos compostos por milhares de unidades de monossacarídeos. A galactose é o monossacarídeo mais comumente encontrado nas gomas. As gomas são usualmente chamadas de hidrocoloides, devido à sua afinidade com a água. Quando adicionados à água, formam dispersões coloidais aquosas estáveis. Estas moléculas se caracterizam por serem altamente ramificadas e, como resultado, a maioria das gomas é incapaz de formar géis; contudo, elas são capazes de se ligar ou reter grandes quantidades de água em suas ramificações.

As gomas são tradicionalmente classificadas como fibras solúveis, pois não completamente digeridas e absorvidas no organismo. Desta forma, elas fornecem poucas calorias à dieta, quando comparadas aos carboidratos digeríveis, como o amido. Na área de alimentos, destaca-se a aplicação das gomas em produtos como molhos para salada, sopas, iogurtes, sorvete e outros produtos lácteos, além de produtos de panificação e alguns produtos cárneos. Nestes produtos elas atuam como agentes espessantes, substituindo outros ingredientes dessa classe, como o amido, por exemplo. As gomas são também utilizadas para auxiliar na estabilização de emulsões e para manter a textura suave de sorvete e outras sobremesas congeladas. Além disso, as gomas são comumente adicionadas em produtos com pouca quantidade de gordura, uma vez que são capazes de aumentar a viscosidade do produto e desta forma, substituir a textura e a sensação bucal atribuídas à gordura.

As gomas são obtidas das plantas e podem ser classificadas em cinco categorias: gomas de sementes, exsudatos de plantas, exsudatos microbianos, extratos de algas marinhas e gomas sintéticas derivadas de celulose. Como exemplo de cada categoria, podemos citar: gomas obtidas de sementes, como a goma guar, goma locusta (ou goma jataí); gomas obtidas de exsudatos de plantas, como a goma arábica; gomas obtidas de exsudatos microbianos, incluindo gomas xantana, gelana e dextranas;

gomas de extratos marinhos, como alginatos, carragenas e ágar e por fim, gomas sintéticas como a celulose microcristalina, carboximetil celulose, e metil celulose.

As gomas guar e locusta, obtidas pelo processamento do endosperma de sementes, possuem como principal componente uma galactomanana, isto é, uma cadeia principal de unidades de β -D-manopiranosil, unidas por ligações (1-4), podendo apresentar ramificação a partir de uma unidade de α -D-galactopiranosil, ligada na posição (1-6).

A goma xantana, produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*, muito encontrada nas folhas das plantas da família da couve. Essa goma é também produzida industrialmente, em grandes fermentadores, sendo empregada como ingrediente alimentar. Sua cadeia principal é idêntica à da celulose, acrescida de um trissacarídeo a cada duas unidades de β -D-glicopiranosil. Essas cadeias laterais de trissacarídeos interagem com a cadeia principal, tornando-a rígida. Essa goma, interage de forma sinérgica com a goma guar, aumentando sua viscosidade em solução, sendo a mistura empregada quando se deseja essas características.

A estrutura rígida das cadeias lineares da goma xantana, conferem inúmeras características desejáveis e com excelentes aplicações pela indústria de alimentos, dentre elas: solubilidade tanto em água quente como fria, produz alta viscosidade mesmo presente em pequenas concentrações, não gera mudanças perceptíveis na viscosidade obtida com oscilação da temperatura entre 0 e 100 °C, é solúvel e estável em sistemas ácidos, apresenta ótima compatibilidade com sal, ótima atividade estabilizante de emulsões, estabilidade a produtos submetidos a congelamento e descongelamento.

As carragenas são as gomas extraídas de algas vermelhas a partir de soluções alcalinas. Essas são misturas de várias galactanas sulfatadas, apresentando cadeias lineares de unidades de D-galactopiranosil. Os produtos de carragenas se dissociam em água e formam soluções bastante viscosas, relativamente estável em ampla faixa de pH. No entanto, as carragenas podem despolimerizar-se em soluções ácidas aquecidas. Assim, esse tipo de goma tem aplicação limitada em geleias e outros produtos ácidos que passam por brusco processamento térmico.

Os alginatos comerciais são sais, sendo frequentemente constituídos de sais de sódio, de um ácido poliurônico linear (ácido urônico) e o ácido alginico obtido de algas marrons. As soluções de alginato de sódio são altamente viscosas, enquanto o sal de cálcio dos alginatos é insolúvel. Esses sais de alginatos são utilizados como ingredientes de alimentos a partir de suas propriedades de formar géis. Esses géis são razoavelmente termoestáveis e apresentam pouca ou nenhuma sinérese.

A goma arábica (goma acácia), goma karaya e a goma ghatti são exsudatos de árvores, que crescem em regiões de climas tropicais e subtropicais. Esses exsudatos são purificados e secos por atomização, produzindo assim, as gomas com aplicação na indústria alimentícia. Essas gomas são formadas por duas frações, sendo uma delas representante de aproximadamente 70% de toda a goma, composta por uma cadeia de polissacarídeos com pouca ou nenhuma proteína. A outra parte, a estrutura de polissacarídeo é unida covalentemente ao componente proteico, que representa cerca de 2% em massa, podendo chegar até 25% de proteínas.

A goma arábica é altamente solúvel em água sob agitação, sendo uma propriedade exclusiva dentre as demais gomas. Pode ser empregada como emulsificante razoável e como ótimo estabilizador de flavorizantes em emulsões de óleo em água. Graças a essas características, a goma arábica é frequentemente utilizada como emulsificante de óleos cítricos e outros essenciais, além de flavorizantes em refrigerantes e produtos de panificação.

2.3.3.3 Pectinas

A pectina comercial é obtida, principalmente, de casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã; sendo a pectina obtida da casca de lima e limão mais facilmente isolada e de elevada qualidade. As pectinas são polissacarídeos de ácidos galacturônicos (Figura 10), apresentando conteúdo variado de grupos éster metílico. O grau de esterificação em pectinas não modificadas pode variar de aproximadamente 60% na polpa de maçã a cerca de 10% em morangos. A depender das características moleculares, as pectinas podem apresentar capacidade de formar géis espalháveis em presença de açúcares e ácidos, ou na presença de íons de cálcio. As pectinas capazes de formar géis na presença de sais de cálcio são utilizadas na elaboração de geleias *diet*, sem adição de açúcar.

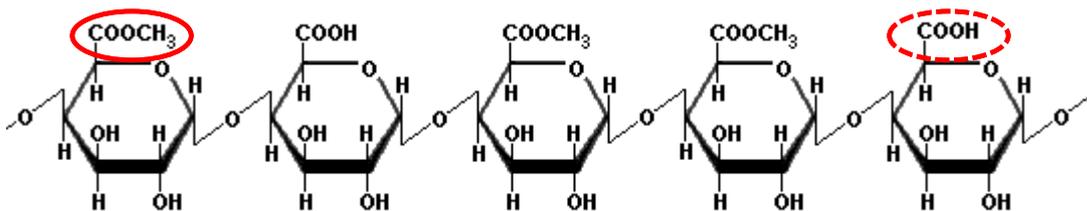


Figura 10 - Representação parcial da estrutura molecular da pectina, com destaque para sua unidade monomérica: ácido galacturônico, formando ligações éster metílico (elipse contínua) ou não (elipse tracejada).

Fonte: Adaptado de Rasbak (2004). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pectineketen.png>. Acesso em 07 abr. 2021.

De acordo com o grau de esterificação, as pectinas são classificadas como pectinas de alto grau de metoxilação ou baixo grau de metoxilação. Os dois grupos apresentam diferentes propriedades e formam géis sob diferentes condições. As pectinas extraídas de frutas, que apresentam mais da metade dos grupamentos carboxila metoxilado, isto é, formando ligações éster metílico (Figura 10 – elipse contínua), são denominadas com alto teor de metoxilação (pectina ATM), enquanto aquelas em que menos da metade dos grupamentos carboxilas encontram metilados, são denominadas de pectina com baixo teor de metoxilação (pectina BTM)

As soluções contendo pectinas ATM, açúcar em quantidade suficiente e ácido, formam géis, à medida que com a redução do pH, os grupamentos carboxilatos, altamente hidratados e carregados, se tornam neutros e com pouca hidratação. Assim, as moléculas de pectina, tornam-se aptas para associar-se sobre uma porção ao longo de seu comprimento, formando zonas de junções e uma rede de cadeias que conseguem reter a solução aquosa, juntamente com as moléculas de soluto (açúcar). Teores entre 55 a 65% de açúcar favorecem a formação das zonas de junção, uma vez que o açúcar competirá com as moléculas de pectina pela água, diminuindo a interação do polissacarídeo com a água e possibilitando a interação entre as cadeias de pectina e formação da rede com solução de açúcar.

As pectinas BTM formam géis na presença de cátions divalentes, que atuam possibilitando a formação de pontes cruzadas entre as cadeias. A indústria de alimentos utiliza apenas os sais de cálcio para essa finalidade, cujo aumento de sua concentração, proporciona géis mais fortes e a temperatura em que os géis podem ser formados.

REFERÊNCIAS

BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades, p.17-46. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales ibero-americanos**. São Paulo: Editora USP, 2006, 648 p.

CORDENUNSI-LYSENKO, B.R. Carboidratos. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v.2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, p. 37-61.

DURA, A.; ROSELL, C. Physico-chemical properties of corn starch modified with cyclodextrin glycosyltransferase. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 87, p. 466-472, 2016.

EL HALAL, S. L. M.; KRINGEL, D. H.; ZAVAREZE, E. DA R.; DIAS, A. R. G. (2019). Methods for Extracting Cereal Starches from Different Sources: A Review. **Starch/ Stärke**, 1900128, 2019. doi:10.1002/star.201900128.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos**, 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2019, 922p.

GALLAGHER, M.L. Os nutrientes e seu metabolismo. In: MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause – Alimentos, nutrição e dietoterapia**, 14 ed, Rio de Janeiro: Elsevier, 2018, 1160 p.

HUBER, K.C.; BEMILLER, J.N. Carboidratos, p. 92- 174. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Artmed, 2019, 1104 p.

KRINGEL, D. H.; EL HALAL, S. L. M.; ZAVAREZE, E. DA R.; DIAS, A. R. G. Methods for the Extraction of Roots, Tubers, Pulses, Pseudocereals, and other Unconventional Starches Sources: A Review. **Starch**, [s.l.] 1900234, 2020. doi:10.1002/star.201900234.

KRINGEL, D. H.; BARANZELLI, J.; SCHÖFFER, J. D. N.; EL HALAL, S. L. M.; DE MIRANDA, M. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R. Germinated Wheat Starch as a Substrate to Produce Cyclodextrins: Application in Inclusion Complex to Improve the Thermal Stability of Orange Essential Oil. **Starch**, [s.l.] 1900083, 2019. doi:10.1002/star.201900083

KRINGEL, D.H.; ANTUNES, M.D.; KLEIN, B.; CRIZEL, R.L.; WAGNER, R.; OLIVEIRA, R.P.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Production, characterization, and stability of orange or eucalyptus essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 82, p. 2598-2605, 2017.

MACEDO, L.L.; VIMERCATI, W.C.; ARAÚJO, C.S. Fructooligosaccharides: nutritional, technological, and sensory aspects. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas-SP, v. 23, e2019080, 2020 | <https://doi.org/10.1590/1981-6723.08019>.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 2011. 6 ed., Porto Alegre: Artmed, 2014.

PINEDO, R.A. **Estudo da estabilização da polpa de camu-camu (Myrciaria dúbia (H.B.K.) Mc Vaught) congelada visando a manutenção de ácido ascórbico e de antocianinas**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, SP, 2007, 164 p.

RIBEIRIO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, 2 ed. Revista, São Paulo: Editora Blucher, 2007, 184 p.

ROSA, L.P.S.; CRUZ, D.J. Aplicabilidade dos fructooligosacarídeos como alimento funcional. **Nutrivisa – Revista de Nutrição e Vigilância em Saúde**, Fortaleza-CE, v.4, p. 68-79, 2017.

TOVAR, J.; BELLO-PÉREZ, L.A.; DÍAZ, P.O.; VILLALOBOS, R.R. Almidón resistente: caracterización y análisis. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales ibero-americanos**. São Paulo: Editora USP, 2006. p. 65-88

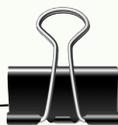
YONEMOTO, P.G.; CALORI-DOMINGUES, M.A.; FRANCO, C.M.L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

Cap. 2 - CARBOIDRATOS

Autores: Bruno Martins Dala-Paula & Dianini Hüttner Kringel

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WIKIMEDIA COMMONS, The free media repository. Disponível em:
https://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page. Acesso em: 15 mar. 2020.



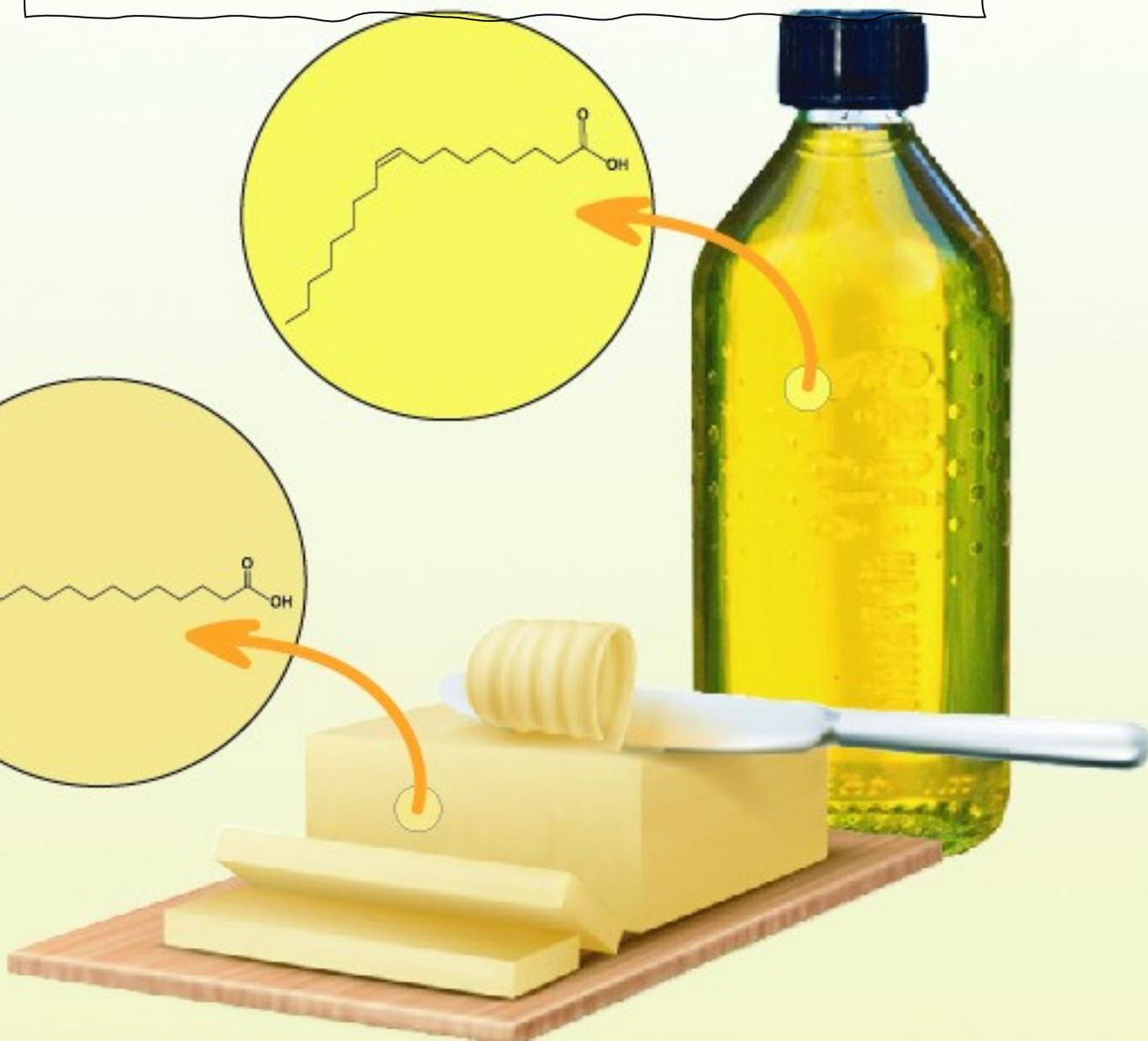
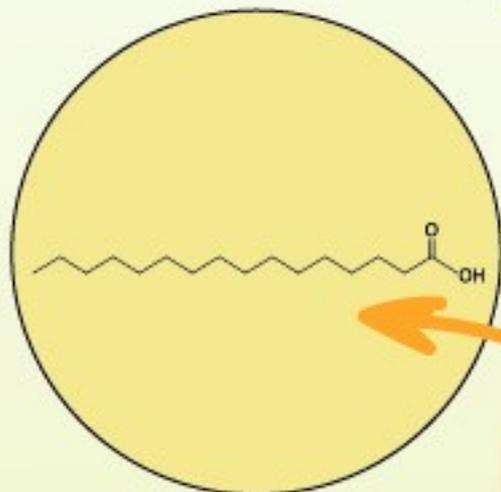
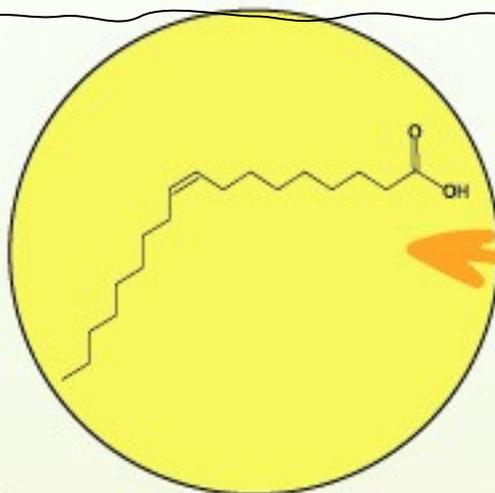
Autor: Bruno Martins Dala Paula

LIPÍDEOS

Os lipídeos são macromoléculas presentes em muitos alimentos, com importante função sensorial. Neste capítulo será abordado definições, classificações, característica químicas, processos de transformação de lipídeos, a exemplo da hidrogenação e interesterificação.

As alterações dos lipídeos em alimentos por oxidação são apresentadas com detalhes sobre mecanismos químicos, características de radicais livres e espécies reativas, produtos formados e substâncias antioxidantes.

Espera-se que após o estudo desse capítulo, o leitor seja capaz de identificar e caracterizar os principais lipídeos encontrados em alimentos, além de compreender os fatores decorrentes e promotores de sua oxidação. Dessa forma, ser capaz de analisar as condições ideais para o armazenamento de alimentos a fim de evitar alterações indesejáveis.



3 LIPÍDEOS

Todos os lipídeos contêm na molécula carbono, hidrogênio e oxigênio; em algumas classes são encontrados fósforo, nitrogênio, e às vezes enxofre. Aproximadamente três quartos do consumo mundial de óleos e gorduras são em aplicações alimentícias, embora sua aplicação para a produção de biodiesel tenha aumentado (MCCLIENTS; DECKER, 2019; FELLOWS, 2019). Óleos e gorduras são os representantes lipídicos majoritários em alimentos, que se destacam pela insolubilidade em água, podendo, portanto, ser encontrados em sistemas multifásicos, distribuídos em fases óleo e água, entre as quais ocorrem fenômenos de interface e partição que afetam as propriedades físicas dos alimentos. Por isso, as reatividades podem mudar de modo substancial durante o processamento do alimento, a partir das diferentes formas em que são encontrados nos alimentos (OETTERER *et al*, 2006).

3.1 DEFINIÇÕES, FUNÇÕES E CLASSIFICAÇÕES

Os lipídeos abrangem um número muito vasto de substâncias, razão pela qual dificulta sua exata definição. Alguns autores os denominam genericamente como: “compostos encontrados nos organismos vivos, geralmente insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos”. No entanto, há algumas exceções quanto a sua solubilidade, visto que ácidos graxos de cadeia curta (em especial aqueles com até 4 carbonos) são completamente solúveis em água e insolúveis em solventes polares. Dessa forma, os lipídeos seriam mais adequadamente definidos como: “ácidos graxos e seus derivados e substâncias, relacionadas bioquimicamente ou funcionalmente a esses compostos” (BRAGAGNOLO, 2018).

Esse grupo de substâncias é responsável por inúmeras funções biológicas, a saber: fazem parte das membranas celulares, auxiliando estruturalmente e na permeabilidade seletiva; contribuem com o transporte e absorção de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K); são importantes fatores epigenéticos, isto é, influenciam na expressão gênica; conferem proteção mecânica e contra alterações bruscas de temperatura; são metabolizados nos organismos vivos, gerando energia a partir do processo denominado como β -oxidação, além de inúmeras outras funções. Contudo, o seu consumo excessivo e a partir de um perfil inadequado (ácidos graxos saturados e os ácidos graxos insaturados *trans*), está relacionado com o aumento da prevalência de doenças cardiovasculares (AHA, 2017).

Além das funções biológicas, os lipídeos apresentam importantes aplicações na indústria de alimentos, por influenciar as propriedades sensoriais, contribuindo principalmente com a textura e sabor. Alguns lipídeos são excelentes emulsificantes, sendo essenciais para a adequada apresentação de muitos produtos alimentícios, como a maionese e molhos. Atuam também solubilizando corantes lipofílicos, além de alguns pigmentos, a exemplo dos carotenoides, que integram a classe de lipídeos derivados.

Os lipídeos podem ser classificados de inúmeras maneiras:

I. A partir de suas propriedades físicas, sendo chamados de gorduras, quando são encontrados no estado sólido à temperatura de 25 °C, ou óleos, quando líquido.

II. A partir da polaridade de sua molécula, sendo classificados em polares (glicerofosfolipídeos, gliceroglicolipídeos, esfingolipídeos, esfingoglicolipídeos) ou neutros (ácidos graxos (> C12), mono, di, e triacilglicerídeos, esteroides, ceras, tocoferóis, carotenoides).

III. Em ácidos graxos essenciais e não essenciais, sendo os essenciais, aqueles que não são produzidos bioquimicamente pelos seres humanos, devido à falta das enzimas responsáveis pela criação de ligações duplas além do C-9 de uma cadeia de ácido graxo, são eles: ácido linoleico ω -3 (18:2) e ácido linolênico ω -6 (18:3). Dessa forma, os seres humanos necessitam que esses ácidos graxos sejam consumidos em quantidades adequadas por meio da alimentação. Os ácidos graxos eicosapentaenoicos [EPA (20:5)] e docosaexaenoico [DHA (22:6)] são componentes dos ácidos graxos do grupo ω -3 (18:2), de origem marinha, encontrados em sardinhas, salmão, pescada, cação, camarão e bacalhau, por exemplo. A Sociedade Brasileira de Cardiologia (SBC) recomenda o consumo de peixe como parte de uma dieta saudável, a fim de diminuir o risco de doenças cardiovasculares. Para conhecer o posicionamento da SBC sobre o consumo de lipídeos, consulte Izar *et al.* (2021).

IV. Segundo a classificação estrutural, os lipídeos podem ser divididos em: simples, cuja hidrólise resulta geralmente em dois diferentes componentes (acilglicerídeos: glicerol + ácidos graxos e ceras: ácidos graxos de cadeia longa + álcool de cadeia longa), complexos, quando a hidrólise resulta em três ou mais diferentes componentes (glicerofosfolipídeo, um exemplo de fosfolipídeo: glicerol + ácidos graxos + ácido fosfórico + grupo contendo N; glicolipídeos e sulfolipídeos) e derivados, quando não são hidrolisáveis e não se encaixam nas categorias acima (esteróis, vitaminas lipossolúveis, carotenoides).

Em 2005, uma nova proposta internacional de classificação foi elaborada, com o objetivo de facilitar a comunicação sobre lipídeos, tendo sido revisada em 2009. Os

lipídeos foram então divididos em oito categorias: ácidos graxos, glicerolipídeos, glicerofosfolipídeos, esfingolipídeos, lipídeos esteróis, lipídeos prenóis, sacarolipídeos e policetídeos.

3.2 QUÍMICA DE ÁCIDOS GRAXOS E DE ACILGLICERÍDEOS

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos alifáticos com diferentes comprimentos, podendo apresentar cadeia carbônica saturada ou insaturada, diferindo entre si na posição e configuração de ligações duplas, além da possibilidade de ocorrência de grupos funcionais adicionais ao longo da cadeia.

Os ácidos graxos são chamados de saturados (Figura 1c), quando toda a sua cadeia carbônica apresenta apenas ligações covalentes simples, de insaturados, quando apresentam no mínimo, uma ligação dupla (Figura 1a e 1b).

Assim, quando apresentam uma ligação dupla, são denominados de monoinsaturados, e quando apresentam duas ou mais, são chamados de poli-insaturados. Os ácidos graxos insaturados são mais propensos a sofrer oxidação lipídica, uma vez que a ligação covalente carbono-hidrogênio é enfraquecida pela presença de ligações duplas, reduzindo a energia necessária para a abstração do átomo de hidrogênio do carbono adjacente a uma insaturação. Em outras termos, a dupla ligação carbono-carbono é mais reativa, ou seja, necessita de menor energia para abstração do átomo de hidrogênio do carbono adjacente à insaturação.

Quanto ao tamanho da cadeia carbônica, os ácidos graxos podem ser chamados de cadeia curta, quando apresentam até seis átomos carbonos, de cadeia média, quando apresentam de oito a 14 átomos de carbono, e de cadeia longa por conterem mais de 14.

Além disso, ácidos graxos insaturados podem apresentar isomeria geométrica do tipo *cis-trans*. A nomenclatura *cis* é utilizada para indicar quando a posição dos átomos de hidrogênio que estão ligados ao átomo de carbono, com ligação dupla, encontram-se no mesmo plano geométrico da molécula; a nomenclatura *trans*, para indicar que esses hidrogênios estão em lados (planos geométricos) opostos. Os lipídeos são encontrados naturalmente em sua configuração *cis*, que torna suas moléculas mais volumosas e mais propensas à oxidação de suas insaturações, em contrapartida, a configuração *trans* é considerada termodinamicamente mais estável e menos propensas à oxidação (Figura 1a e 1b).

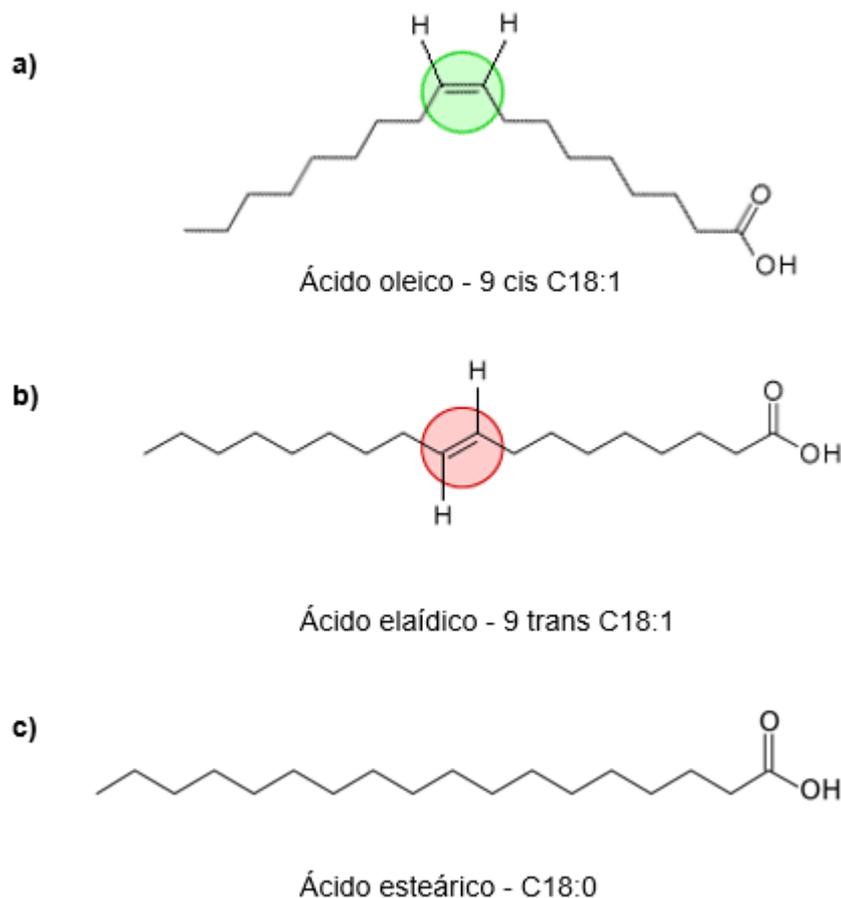


Figura 1 - Representação estrutural de: A) ácido graxo insaturado com configuração *cis*; B) ácido graxo insaturado com configuração *trans*; C) ácido graxo saturado.

Fonte: Adaptado de: Foobar (2013). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cis_trans_svg.svg;

https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Stearic_acid.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Curiosidade: A nomenclatura dos ácidos graxos (Quadro 1), conforme a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), é aquela derivada dos hidrocarbonetos com a substituição do sufixo “o” referente aos hidrocarbonetos pelo sufixo “oico”, em função da presença do grupo carboxílico. As posições das ligações duplas são representadas pela letra grega delta (Δ), indicando o número do primeiro carbono envolvido com a dupla ligação, contando a partir do **grupo carboxila terminal**, que recebe o número 1. Sendo assim, um ácido graxo Δ_6 , representa a dupla ligação entre os carbonos 6 e 7, contados a partir do grupo carboxila.

Quando há duas ou mais ligações duplas no ácido graxo, a terminação “anoico” é substituída por “enoico”, sendo acrescido dos termos: “di”, “tri”, “tetra”, conforme necessário, para indicar o número de insaturações. Os prefixos *cis* e *trans* podem ser abreviados para “c” e “t” (ou “tr”), respectivamente, e colocados antes ou depois do número que indica a dupla ligação, e quando omitidos, considera-se a configuração *cis*.

Quadro 1 - Nomenclaturas de alguns ácidos graxos: nome comum, sistemático e abreviações.

Nome comum	Nome sistemático	Abreviação	
		IUPA	ômega
Saturados			
ác. butírico	ác. butanoico	4:0	
ác. caproico	ác. hexanoico	6:0	
ác. caprílico	ác. octanoico	8:0	
ác. cáprico	ác. decanoico	10:0	
ác. láurico	ác. dodecanoico	12:0	
ác. mirístico	ác. tetradecanoico	14:0	
ác. palmítico	ác. hexadecanoico	16:0	
ác. esteárico	ác. octadecanoico	18:0	
Monoinsaturados			
ác. miristoleico	ác. 9-tetradecenoico	14:1 Δ 9	14:1n5
ác. palmitoleico	ác. 9-hexadecenoico	16:1 Δ 9	16:1n7
ác. oleico	ác. 9-octadecenoico	18:1 Δ 9	18:1n9
ác. elaídico	ác. Trans-9-octadecenoico	18:1 (trans9)	
	ác. tr-9-octadecenoico	18:1 (tr9)	
	ác. t.-9-octadecenoico	18:1 (t9)	
Poli-insaturados			
ác. linoleico	ác. 9,12-octadecadienoico	18:2 Δ 9,12	18:2n6
ác. linolelaídico	ác. t-9,t-12-octadecadienoico	18:2 (t9,12)	
ác. α -linolênico	ác. 9,12,15-octadecatrienoico	18:3 Δ 9,12,15	18:3n3
ác. α -eleosteárico	ác. 9,t-11,t-13-octadecatrienoico	18:3 (9,t11,t13)	
ác. β -eleosteárico	ác. t-9,t-11,t-13-octadecatrienoico	18:3 (t9,t11,t13)	
ác. γ -linolênico	ác. -9,12,15-octadecatrienoico	18:3 Δ 6,9,12	18:3n6
ác. araquidônico	ác. 5,8,11,14-eicosatetraenoico	20:4 Δ 5,8,11,14	20:4n6
EPA (ác. eicosapentaenoico)	ác. 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	20:5 Δ 5,8,11,14,17	20:5n3
DHA (ác. docosahexaenoico)	ác. 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	22:6 Δ 4,7,10,13,16,19	22:6n3

Fonte: Bragagnolo (2018); McClements e Decker (2019).

A letra grega Δ , pode ser omitida sem alterar o sentido da nomenclatura, exemplo: ácido Δ 9,12-octadecadienoico, pode ser escrito como: ácido 9,12-octadecadienoico. As abreviações da nomenclatura da IUPAC, apresentam, nesta ordem: número correspondente ao total de carbonos da cadeia; separado por dois pontos ":" do número de duplas ligações; e então, da letra Δ , seguida dos números dos primeiros carbonos envolvidos em cada dupla ligação, contados a partir do grupo carboxílico terminal, exemplo: 18:2 Δ 9,12.

As ligações duplas nos ácidos graxos poli-insaturados, são geralmente, ligações duplas **não conjugadas**, sendo separadas por um carbono com ligações saturadas. A partir disso, constata-se que as ligações duplas da maioria dos ácidos graxos

insaturados estão afastadas por três átomos de carbono, possibilitando assim, a dedução da localização de todas as duplas ligações, quando é de conhecimento a localização da primeira insaturação.

*A nomenclatura ômega (ω) surgiu a partir da relevância nutricional da indicação da posição da última ligação dupla dos ácidos graxos insaturados em relação ao **grupo metila terminal** da cadeia (o carbono terminal de um ácido graxo é chamado de carbono ômega " ω "), uma vez que muitas enzimas produzidas pelo corpo humano, reconhecem os ácidos graxos a partir da terminação metila da molécula, quando esterificados com glicerol. A IUPAC recomenda a substituição da letra " ω ", pelo uso exclusivo, da letra "n".*

Além dessas nomenclaturas apresentadas, a nomenclatura comum ou usual, muitas vezes é mais praticada. Essa nomenclatura tem origem botânica ou zologicamente, de onde foram encontrados e identificados os ácidos graxos.

Os ácidos graxos *trans* apresentam configuração estrutural não usual (diferente daquela predominante na natureza: *cis*), sendo formados em baixas concentrações em animais poligástricos, a partir da bio-hidrogenação, ocorrida por meio de enzimas (isomerases e hidrogenases) presente na microbiota do rúmen desses animais. A partir disso, esses ácidos graxos *trans* são encontrados naturalmente e em pequenas concentrações em leite, carne bovina e ovina e seus derivados. Além dessa rota biossintética, os ácidos graxos *trans* podem ser gerados, como artefato, da hidrogenação parcial de óleos vegetais, estando também presentes, nos produtos que utilizam essa formulação como um de seus ingredientes.

Os acilglicerídeos ou acilgliceróis representam os mono-, di- e triésteres do glicerol com ácidos graxos, sendo também chamados de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, respectivamente. Um ácido graxo se liga ao glicerol a partir de seus grupamentos hidroxilas, formando uma ligação éster (-O-) e liberando uma molécula de água.

A principal função dos triglicerídeos nos animais é de reserva de energia, fornecendo mais que o dobro de calorias por grama de carboidratos ou proteínas, devido principalmente à alta proporção de ligações carbono-hidrogênio por molécula.

Curiosidade: *A nomenclatura de acordo com a IUPAC possibilita diferentes nomes para cada triacilglicerídeo. Um formado por três resíduos de ácido palmítico será denominado de tripalmitina ou tripalmitoil glicerol ou tri-o-palmitoil glicerol. Sendo a nomenclatura*

mais empregada, aquela com a terminação *ina* para indicar o triacilglicerídeo. Na presença de três ácidos graxos diferentes em um triacilglicerídeo, substitui-se a terminação *ico* por *oil* de cada resíduo de ácido graxo. Com isso, o triglicerídeo formado por ácido palmítico, na posição 1(sn), ácido esteárico, na posição 2(sn) e ácido oleico, na posição 3(sn) será denominado de 1-palmitoil-2-estearoil-3-oleoil-sn-glicerol.

Na representação estrutural de Fischer para um triacilglicerídeo, os ácidos graxos localizados nas posições sn-1 e sn-3 do glicerol são representados para a direita, enquanto a posição 2 (intermediária), para a esquerda (Figura 2).

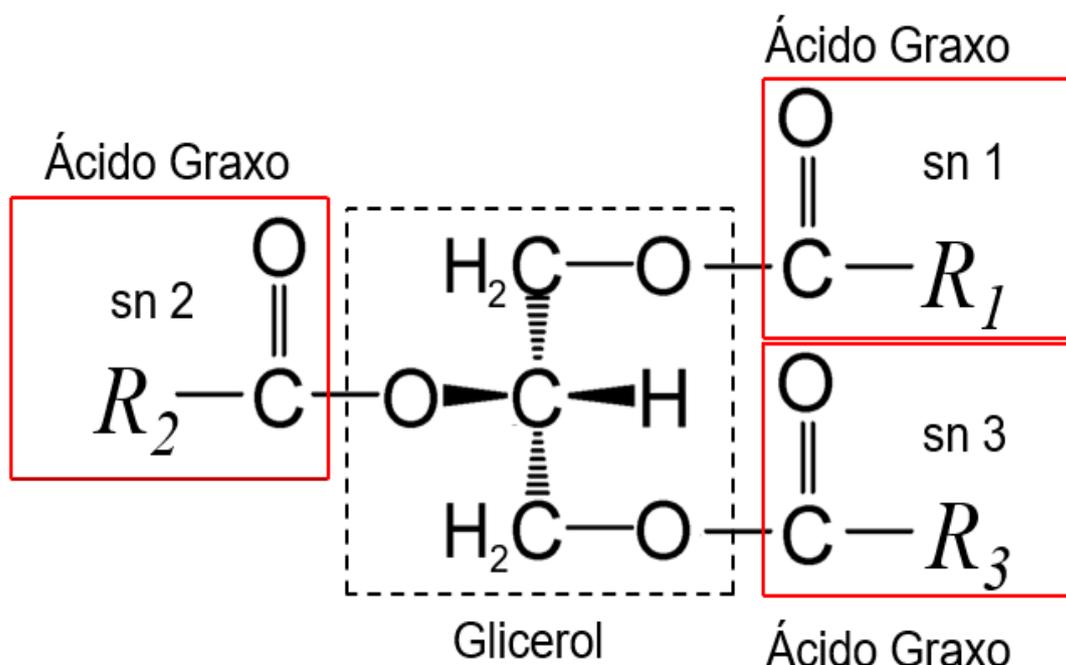


Figura 2 - Representação estrutural de Fischer de um triacilglicerol, com a numeração estereoquímica: sn-1, sn-2 e sn-3.

Fonte: Adaptado de: Cvf-os (2009). Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sn-Glycerol.png>. Acesso em 07 abr. 2021.

A distribuição dos ácidos graxos nos triacilglicerídeos pode se dar ao acaso nas posições sn-1 e sn-3 que são idênticas, mas não na posição sn-2, que sofre impedimento estérico, pelos ácidos graxos presentes nas extremidades do glicerol. Com isso, esta posição (sn-2) é geralmente ocupada por ácidos graxo de cadeia curta e ácidos graxos insaturados. Dessa forma, em sementes oleaginosas, os triglicerídeos costumam ter preferencialmente ácidos graxos insaturados na posição sn-2 e ácidos graxos saturados ocorrendo quase exclusivamente nas posições externas. Por outro lado, as gorduras animais, frequentemente apresentam ácidos graxos saturados na posição sn-2, e geralmente contêm 16:0 em sn-1 e 14:0 em sn-2.

3.2.1 Propriedades físicas: ponto de fusão e polimorfismo

O ponto de fusão de uma mistura de triglicerídeos diferentes é definida a partir da temperatura na qual o último traço de sólido se funde, uma vez que os diferentes componentes dessa mistura apresentam diferentes pontos de fusão. O ponto de fusão de um ácido graxo aumenta em função do comprimento da cadeia carbônica, (quanto maior a cadeia carbônica, maior o número de interações intermoleculares entre elas), diminui em função das ramificações e do grau de insaturação de seus ácidos graxos constituintes (uma vez que esses fatores alteram a conformação estrutural da molécula, aumentando sua curvatura e reduzindo as interações intermoleculares) (Figura 3).

A partir disso, um ácido graxo saturado com oito átomos de carbono terá ponto de fusão superior a um ácido graxo insaturado com o mesmo número de carbonos. A configuração *cis* e *trans* também afeta o ponto de fusão. Ácidos graxos insaturados *cis*, reduzem a linearidade da molécula, reduzindo dessa forma o seu ponto de fusão. Em contrapartida, a configuração *trans*, permite maior linearidade da molécula, com aumento da intensidade das interações intermoleculares apolares entre elas, com aumento do ponto de fusão.

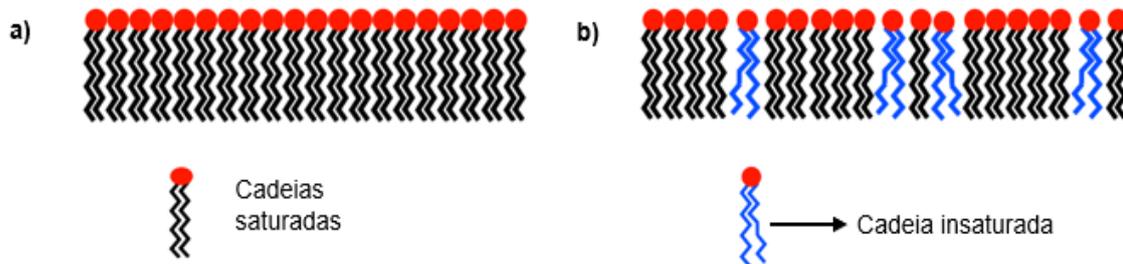


Figura 3 - Representação das diferentes organizações de ácidos graxos saturados (a) e insaturados (b) em função da conformação de suas moléculas.

Fonte: Adaptado de PatríciaR (2009).

Disponível em: https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Lipid_unsaturation_effect_pt.svg.
Acesso em 07 abr. 2021.

O comportamento de cristalização de lipídeos tem repercussões importantíssimas na tecnologia de alimentos. As características e parâmetros de qualidade de alguns produtos alimentícios estão diretamente relacionados com a formação de cristais de gordura, a exemplo de chocolates, margarinas e maionese.

Os acilgliceróis podem se cristalizar, assumindo diferentes arranjos cristalinos a partir de uma mesma composição química. Esse fenômeno é chamado de **polimorfismo**, podendo assumir três arranjos cristalinos, que se diferem em relação aos seus pontos de fusão: α (instável, com a menor densidade de empacotamento

cristalino e menor ponto de fusão), β' (metaestável) e β (estável, com maior densidade de empacotamento cristalino e maior ponto de fusão) (Figura 4 e Tabela 1).

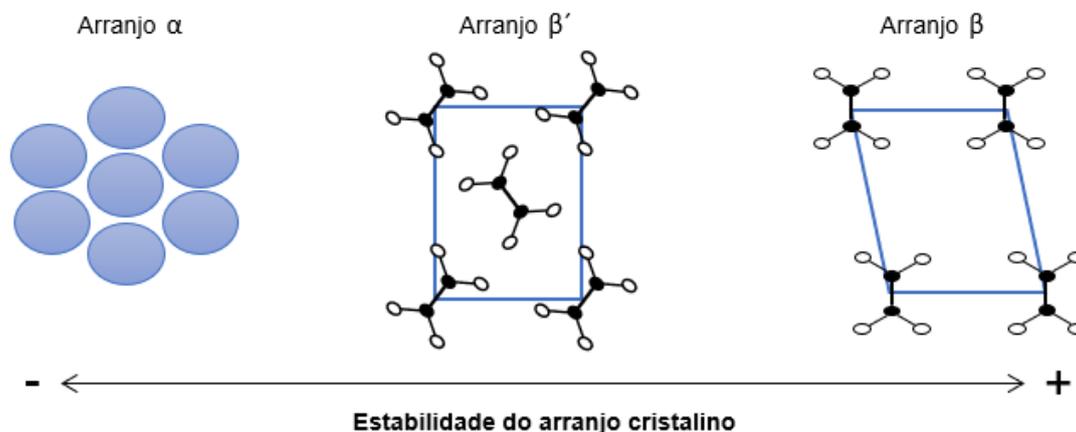


Figura 4 - Representação das formas polimórficas de triacilglicerídeos.
Fonte: elaborado por William Permagnani Gozzi.

Tabela 1 - Pontos de fusão de formas polimórficas de triacilglicerídeos

Triacilglicerídeo	Ponto de fusão (°C)		
	α	β'	β
Triestearina	55	63,2	73,5
Tripalmitina	44,7	56,6	66,4
Trimiristina	32,8	45,0	58,5
Trilaurina	15,2	34	46,5
Triloéina	-32	-12	4,5 - 5,7
1,2-Dipalmitooleína	18,5	29,5	34,8
1,3-Dipalmitooleína	20,8	33	37,3
1-Palmito-3-estearo-2-oleína	18,2	33	39
1-Palmito-2-estearo-3-oleína	26,3	40,2	
2-Palmito-1-estearo-3-oleína	25,3	40,2	

Fonte: Bragagnolo (2018).

Os triacilglicerídeos costumam se cristalizar primeiro na forma α devido sua baixa energia de ativação necessária para a formação dos núcleos. Na sequência, os cristais se convertem na forma β' , a mais comum, na qual os triacilglicerídeos se orientam em sentidos opostos e são mais estáveis que a forma α . A passagem da forma β' para β envolve a reorganização dos triacilglicerídeos num mesmo sentido, sendo, portanto, mais difícil e a mais estável.

Muitos fatores influenciam na cristalização dos lipídeos, especialmente a maneira como estes são resfriados a partir de seu estado líquido, taxa de resfriamento, temperaturas inicial e final, composição de ácidos graxos, pureza dos acilglicerídeos, presença de núcleo cristalino, modo de agitação e aplicação de pressão.

O processo de cristalização pode ser dividido em duas etapas, a primeira de formação dos núcleos (nucleação) e a segunda, de crescimento dos cristais. O resfriamento rápido em temperaturas baixas, seguido de agitação intensa, leva a formação de cristais pequenos, como os encontrados na margarina, visto que o rápido resfriamento possibilita a formação de inúmeros núcleos, mas diminui a etapa de crescimento dos cristais ou a incorporação de núcleos. Por outro lado, o resfriamento lento sob agitação suave, leva à formação de cristais grandes, facilmente visíveis a olho nu, por meio da otimização das condições e do tempo necessário ao crescimento dos cristais (RODRIGUES-RACT *et al.*, 2010). Outra possível maneira de alterar a forma polimórfica de uma gordura é por meio da sua fusão e recristalização. Quando um triglicerídeo é submetido à fusão e recristalização rapidamente, ele adota a forma α . Enquanto o aquecimento lento produzirá uma gordura líquida que recristalizará na forma β' e quando, esse passo é repetido, essa gordura se cristalizará na forma β estável.

A maioria dos lipídeos apresentam transformações monotrópicas, isto é, a transformação tende a ocorrer em um sentido, sempre visando a forma termodinamicamente estável. Em óleos e gorduras que apresentam diferentes espécies de triglicerídeos, normalmente predomina uma forma polimórfica, que é a mais estável para o glicerídeo predominante. A forma β é a predominante para a manteiga de cacau, óleo de coco, óleo de milho, óleo de girassol e toucinho, enquanto no óleo de algodão, óleo de palma e creme de leite predomina a forma β' . Nos diglicerídeos, as formas β e β' são mais comuns, enquanto os monoglicerídeos não apresentam polimorfismo.

A gordura que apresenta a forma β' se organiza em cristais pequenos, em forma de agulhas, com maior habilidade de incorporar ar e de formar melhores emulsões do que as outras formas polimórficas, enquanto a forma β , é organizada a partir de cristais grandes. Essa característica físico-química de lipídeos tem inúmeras aplicações na indústria de alimentos, dentre elas:

- Proporcionar uma textura plástica, que permita seu adequado espalhamento em pães e biscoitos e não se torne dura após o resfriamento, sendo desejável para manteigas e margarinas;
- Óleos e molhos para saladas devem ser claros e fluidos, não apresentando moléculas com elevados pontos de fusão, para que não se solidifiquem e cristalizem quando armazenados em geladeira;
- Não é desejado que óleos usados em maioneses formem cristais quando refrigerados, uma vez que assim, comprometeriam a estabilidade da emulsão, separando suas fases;

- Manteiga de cacau e chocolates devem apresentar pequena faixa de fusão, que proporcione seu derretimento na boca, mas não nas mãos, textura macia e superfície brilhante.

3.2.2 Hidrogenação de óleos

Os óleos vegetais possuem elevado teor de ácidos graxos insaturados compondo seus triglicerídeos, e com isso, apresentam baixo ponto de fusão e elevada instabilidade oxidativa. A partir disso, pesquisadores e a indústria de alimentos buscaram formas de alterar essas características de óleos vegetais, de modo a atender as demandas da indústria de alimentos. A hidrogenação parcial de óleos vegetais foi então desenvolvida, gerando gordura vegetal hidrogenada, com maior estabilidade oxidativa e tornando os lipídeos mais sólidos em temperatura ambiente. Além dessas funções, a hidrogenação também é responsável pelo branqueamento de lipídeos, uma vez que a destruição das duplas ligações em compostos como os carotenoides, acarreta a perda de sua cor.

A hidrogenação completa do óleo vegetal é evitada, já que um triacilglicerol (três ácidos graxos ligados a um glicerol) saturado apresenta-se duro e quebradiço, sendo a sua utilização, geralmente inadequada para a indústria de alimentos. Enquanto o produto da hidrogenação parcial, comporta-se como gordura semissólida ou plástica, além de ter sua estabilidade à oxidação aumentada, por apresentar redução do número de insaturações, que são mais propensas à oxidação lipídica.

O processo de hidrogenação necessita de gás hidrogênio, em presença de um catalisador sólido: platina, paládio e níquel (sendo o níquel frequentemente empregado devido ao seu menor custo), agitação constante e aquecimento. O catalisador é incorporado a um suporte poroso, geralmente uma sílica, a fim de proporcionar o seu contato com os ácidos graxos e com o gás hidrogênio, permitindo a sua remoção (por filtração) ao final do processo. Os ácidos graxos insaturados interagem com o catalisador imobilizado no suporte poroso, a partir de seus carbonos envolvidos com a dupla ligação, formando uma complexação inicial. O gás hidrogênio, absorvido pelo catalisador, passará para o seu estado ativado, podendo romper um dos complexos metal-carbono (catalisador-carbono de uma extremidade da insaturação do ácido graxo). Na sequência, a outra extremidade do complexo metal-carbono poderá ser hidrogenada, gerando um ácido graxo hidrogenado (Figura 5a).

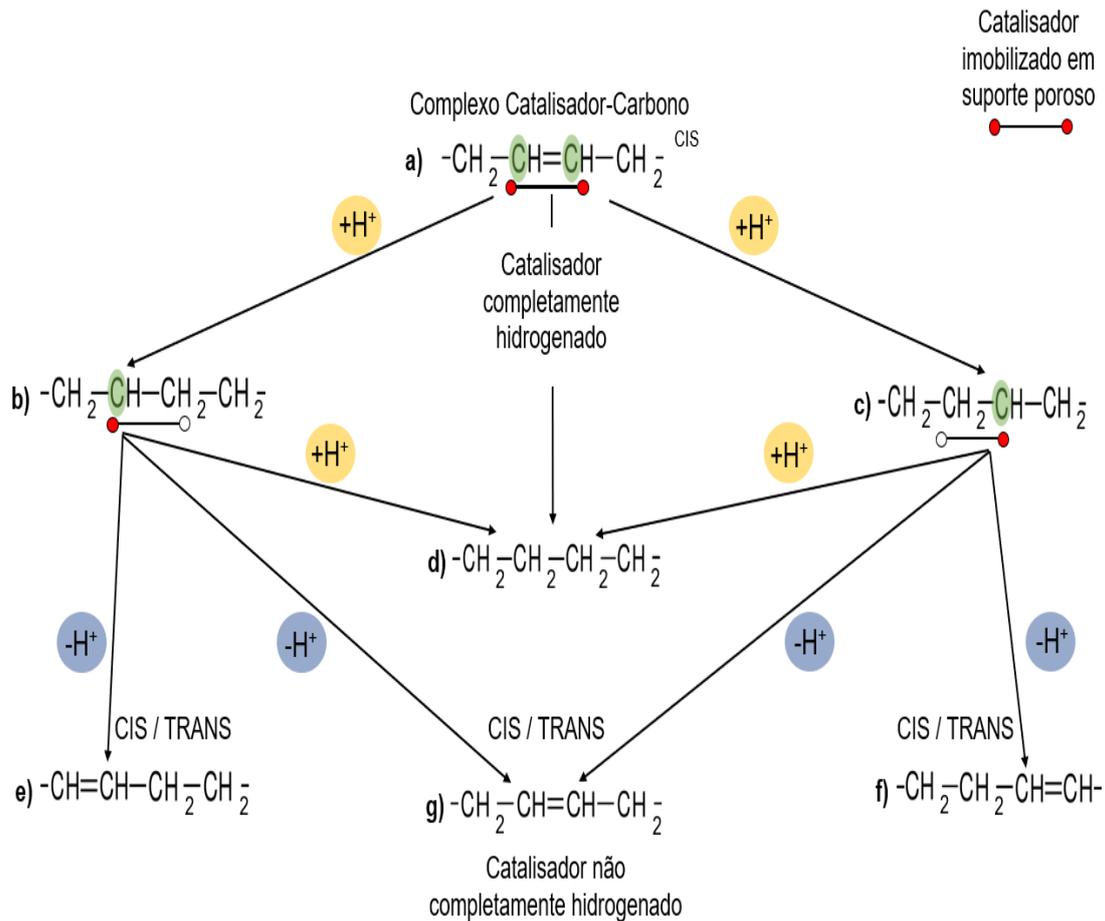


Figura 5 - Reações ocorridas durante a hidrogenação de óleos vegetais. Leg.: a) complexo catalisador-carbono envolvido em uma insaturação do ácido graxo; b, c) complexo parcialmente hidrogenado; d) ligação hidrogenada; e, f) insaturação regenerada envolvendo um dos carbonos adjacentes; g) insaturação regenerada entre os carbonos originais.

Fonte: Adaptado de Lukehoffmann43 (2016). Disponível em:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mechanism_of_Palladium_Hydrogenation.png.
 Acesso em 07 abr. 2021.

No entanto, se o catalisador não estiver completamente hidrogenado, o complexo metal-carbono pode ser desfeito, e a insaturação do ácido graxo (dupla ligação), restaurada, entre os carbonos originais ou entre os carbonos adjacentes à insaturação inicial. Essa nova dupla ligação poderá apresentar uma de suas possíveis configurações geométricas (*cis* ou *trans*) (Figura 5e, f, g). Sendo assim, a propensão da ligação dupla se regenerar, está associada ao estado de hidrogenação do catalisador e à temperatura em que o processo de hidrogenação está sendo realizada (uma vez que em elevadas temperaturas, a taxa de difusão do hidrogênio é mais lenta que a formação e rompimento do complexo catalisador e ácido graxo). Dentre as possibilidades de formação de ácidos graxos *cis* e *trans*, a segunda é mais provável, devido à sua maior estabilidade termodinâmica.



Facilitando o entendimento!

O vídeo “*How to harden vegetable oils through hydrogenation*”: <https://www.youtube.com/watch?v=6J26Wmvlitzs> apresenta de forma sucinta, os principais pontos envolvidos na transformação de óleo vegetal em gordura vegetal hidrogenada, exemplificando a produção de margarina.

O vídeo se propõe a explicar o que é a margarina, como ela é produzida e suas principais propriedades. Os óleos vegetais possuem vários ácidos graxos insaturados, sendo líquido em temperatura ambiente. No entanto, na presença de um catalisador, a exemplo do níquel, com aquecimento e adição de hidrogênio, é possível realizar a hidrogenação parcial de um óleo vegetal a fim de torná-lo sólido em temperatura ambiente e conferir as características desejadas de uma margarina. O menor grau de hidrogenação produzirá uma gordura vegetal hidrogenada mais macia, enquanto o maior grau de hidrogenação, uma gordura vegetal hidrogenada mais dura. O vídeo ilustra que o sabor salgado da margarina, resulta da adição de solução salina, que é emulsificada com a gordura vegetal hidrogenada a partir da lecitina.

O vídeo: “*Hydrogenation: transform liquid oil into solid fat*”: <https://www.youtube.com/watch?v=oqgDWA9-DSY> apresenta a hidrogenação de azeite de oliva em gordura vegetal hidrogenada a partir de uma metodologia laboratorial.

O apresentador do vídeo inicia explicando as diferenças entre ácidos graxos saturados e insaturados, fazendo analogia da capacidade dos ácidos graxos saturados se organizarem entre si, como um conjunto de tábuas de madeiras e da impossibilidade dessa organização entre ácidos graxos insaturados, a partir das angulações em suas estruturas moleculares (comparando com os galhos de uma árvore que são retorcidas e não lineares). O apresentador adiciona em um kitassato de vidro sobre um agitador magnético: azeite de oliva, hexano (empregado como solvente, para evitar a solidificação e conseqüente redução da velocidade da reação), um catalisador de paládio (10%) imobilizado em um polímero de carbono para aumentar a superfície de contato do mesmo com o óleo vegetal e proporcionar a ocorrência da reação em temperatura ambiente. A mistura é agitada (sem aquecimento) e o kitassato tampado com um funil revestido com uma luva de látex para conter o gás hidrogênio que será adicionado. O ar presente no interior do frasco é removido com o auxílio de uma bomba à vácuo e, então o gás hidrogênio é injetado na vidraria, sendo a agitação mantida por aproximadamente 1 a 2 horas. Na sequência o polímero de carbono com o catalisador é removido por filtração e a mistura é aquecida, acima de 100 °C, a fim de eliminar todo o hexano (solvente) adicionado no início do processo. A coloração escura da gordura vegetal hidrogenada obtida, é proveniente de resíduos do catalisador que permaneceu no produto. A filtração adequada deste material deixaria a coloração final entre o esbranquiçado e amarelado.

A hidrogenação das insaturações ocorre mais rapidamente em ácidos graxos poli-insaturados, quando comparado aos monossaturados, devido a maior afinidade do catalisador por ácidos graxos poli-insaturados. Esse fato é desejável, uma vez que o processo visa a hidrogenação parcial de ácidos graxos, já que a formação de triglicerídeos completamente saturados, geraria falhas tecnológicas na cristalização e textura. A baixa concentração de hidrogênio nos catalisadores também promove a seletividade da hidrogenação aos ácidos graxos poli-insaturados, contudo, também poderá levar a maior formação de ácidos graxos *trans*, o que seria indesejável à saúde humana. Existe ainda um processo de catálise enzimática, que apesar do maior custo, gera um resíduo baixo de ácidos graxos *trans*.

A presença de ácidos graxos *trans* são indesejáveis nos alimentos, uma vez que há forte evidência científica do seu consumo com o aumento dos níveis de lipoproteínas de baixa densidade (LDL = *low density lipoprotein*) e redução das lipoproteínas de alta densidade (HDL = *high density lipoprotein*), com consequente aumento da prevalência de doenças cardiovasculares (AHA, 2017; IZAR *et al.*, 2021).

3.2.3 Interesterificação de óleos

O processo de interesterificação foi desenvolvido como método alternativo à hidrogenação de óleos. Nesse processo, diferentes triglicerídeos irão interagir entre si, provocando a reorganização aleatória de seus ácidos graxos na molécula de glicerol, sem alterar a estrutura química dos ácidos graxos, como ocorrido na hidrogenação. As ligações éster presentes na molécula de glicerol (ligação entre o glicerol + ácidos graxos) serão rompidas com consecutiva formação de novas ligações ésteres entre o glicerol e outros ácidos graxos. A interesterificação irá resultar mudanças nas propriedades físicas dos óleos, gorduras e das misturas, a exemplo do ponto de fusão, característica da formação de polimorfos, conteúdo de gordura sólida, viscosidade, consistência, propriedades químicas, como a estabilidade oxidativa e propriedades nutricionais, a exemplo da formação de um óleo com ausência de ácidos graxos saturados ou presença de insaturados de fácil absorção.

Nesse processo há a formação de duas fases, uma mais líquida, contendo triglicerídeos com maior insaturações e cadeias carbônicas menos extensas e outra fase mais sólida, formado por triglicerídeos mais saturados e de maior extensão da cadeia carbônica.

A interesterificação pode ser realizada por duas principais maneiras para a produção de margarinas e *shortenings*: pela via química ou enzimática.

I) Via química:

As reações dessa via, podem ocorrer em um mesmo triglicerídeo (intraesterificação) ou entre diferentes triglicerídeos (interesterificação), utilizando catalisadores químicos, a exemplo do metóxido de sódio (CH_3ONa), mais empregado, mas também de outras bases, ácidos e metais. A temperatura pode ser mantida numa ampla faixa, a depender do propósito da interesterificação. Bragagnolo (2018) cita a faixa de 50 a 90 °C, enquanto McClements e Decker (2019) citam a faixa entre 100 e 150 °C para a transesterificação aleatória. A matéria-prima submetida à interesterificação deve apresentar baixos teores de umidade, acidez e peróxido, sendo a reação interrompida pela adição de água, que inativa o catalisador.

A via química pode ser conduzida por dois modos distintos, caracterizados a partir da forma como ocorre o rearranjo dos triglicerídeos: ao acaso ou direcionada. O arranjo ao acaso é a técnica menos onerosa e de fácil aplicação em larga escala, contudo, não há nenhum controle sobre a distribuição dos ácidos graxos nas diferentes posições do glicerol, ocorrendo de forma totalmente randomizada.

A outra possibilidade, a de rearranjo direcionado, consiste na redução da temperatura até se atingir um ponto inferior ao maior ponto de fusão dos triglicerídeos formados. Com isso, haverá cristalização de uma parte dos triglicerídeos (altamente saturados), com redução da solubilidade dessas moléculas, que não irão participar das futuras reações de rearranjos entre os outros triglicerídeos. O equilíbrio vai sendo alterado constantemente e os triglicerídeos formados por ácidos graxos de cadeia longa e saturados serão removidos da mistura. A partir disso, a temperatura poderá ser novamente alterada, a fim de possibilitar nova separação de outros triglicerídeos formados a partir da diferença entre seu ponto de fusão e dos demais.

II) Via enzimática

Nessa via podem ser utilizadas lipases como catalisadores, geralmente de origem fúngica, o que permite maior controle sobre os novos rearranjos de triglicerídeos, a partir das especificidades das lipases, por diferentes localizações estereoespecíficas do triglicerídeo ou por diferentes ácidos graxos. Isto é, novos triglicerídeos podem ser produzidos a partir de determinados ácidos graxos de interesse nutricional, ou a partir de alterações específicas em determina posição do glicerol, a exemplo da sn-2.

A substituição das gorduras vegetais hidrogenadas pelas gorduras interesterificadas certamente contribuiu para a redução de gorduras trans, reduzindo assim, seus conhecidos riscos à saúde humana. Entretanto, ainda não está totalmente claro na literatura científica, quais são os efeitos à saúde relativos ao consumo de gorduras interesterificadas. Artigos de revisão de literatura, publicados recentemente, apontam alguns resultados contraditórios e indicam a necessidade da realização de pesquisas que investiguem os diferentes impactos do consumo dessas gorduras na prevalência de doenças crônicas e de outros possíveis desfechos ainda não investigados (MENSINK *et al.*, 2016; ALFIERI *et al.*, 2018; BERRY *et al.*, 2019)

3.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

As alterações que ocorrem nos compostos lipídicos normalmente resultam no desenvolvimento de odores e sabores indesejáveis (rancificação) que levam à rejeição do alimento, reduzindo seu tempo de comercialização (vida útil ou vida de prateleira). Depois da deterioração microbiana, a oxidação que leva à instalação do ranço é a segunda causa mais importante da deterioração de alimentos.

Nos produtos cárneos, a oxidação lipídica é um fator limitante da qualidade e aceitabilidade, pois afeta atributos como sabor, cor, textura e valor nutritivo. Além da formação de sabores indesejáveis, o processo de rancidez causa a descoloração, produção de substâncias potencialmente tóxicas, a exemplo do malonaldeído e óxidos de colesterol e perda do valor nutricional devido à decomposição de vitaminas e ácidos graxos essenciais.

Nos alimentos, a oxidação lipídica pode ser iniciada por diferentes fatores e situações, que apresentam mecanismos de ação distintos, tais como: autooxidação, fotooxidação, termoxidação e oxidação enzimática. Ao longo deste capítulo, serão abordadas as características dos mecanismos das diferentes formas de oxidações lipídica citadas, assim como os fatores que afetam, acelerando ou retardando, a sua ocorrência.

3.3.1 Definição

A oxidação pode ser definida como o processo no qual o oxigênio é adicionado, ou o hidrogênio/elétrons são removidos do componente oxidado por um oxidante. Por ser uma reação amplamente presente em inúmeras substâncias e nos alimentos,

algumas vezes é erroneamente definida como um processo espontâneo. Essa reação, não é termodinamicamente espontânea, a oxidação lipídica necessita sempre de um iniciador ou catalisador, responsável por remover um elétron do lipídeo ou do oxigênio, originando os radicais ou mudando o spin dos elétrons do oxigênio, de tal forma, que ele consiga se ligar nas duplas ligações, formando hidroperóxidos e dando sequência na cascata de reações que será apresentada adiante.

Nos alimentos, essa alteração está mais associada às gorduras e óleos puros ou à fase oleosa de emulsões, sendo essas últimas, as mais facilmente percebidas pelos consumidores, uma vez que os compostos de aroma formados (aldeídos e cetonas) serão detectados mais facilmente (entre 10 e 10.000 vezes maior) quando presentes na água do que no óleo. Quando presentes em água, esses compostos se tornam voláteis e são detectados mais facilmente pelas papilas gustativas por não possuírem competidores, ao contrário de quando estão misturados ao óleo. Isto significa dizer, que um óleo oxidado, contendo os compostos responsáveis pelo sabor de ranço, utilizado em saladas, pode não ter seu sabor desagradável detectado por um provador, mas quando misturado com vinagre ou com molhos à base d'água, terão seus aldeídos e cetonas facilmente reconhecidos pelos sensores gustativos da língua e imediatamente rejeitados (SCHAICH *et al.*, 2015).

Ao contrário de proteínas e carboidratos, óleos e gorduras possuem apenas alguns pontos reativos na molécula. Com isso, as reações que ocorrem durante o processamento e o armazenamento do alimento são menos variadas que no caso dos componentes hidrossolúveis. Os grupamentos éster, formados entre a carboxila do ácido graxo e a hidroxila do glicerol ou de outros álcoois, pertencem à classe de relativa reatividade das moléculas lipídicas, hidrolisando-se a ácidos graxos livres na maioria das vezes (Figura 6).

Outros sítios reativos da molécula lipídica são as duplas ligações presentes nas cadeias hidrocarbonadas de um número de ácidos graxos (Figura 6) e, principalmente, a porção “pentadieno” da cadeia de um ácido graxo poli-insaturado, isto é, a porção formada por cinco átomos de carbono com duas insaturações não conjugadas (destacado na Figura 6 por um círculo vermelho com o contorno pontilhado). Essas ligações são sensíveis às reações de oxidação, por apresentarem valor energético mais baixo que as demais ligações entre carbono e hidrogênio e com isso, os átomos de hidrogênio são mais facilmente removidos, com a formação de um radical livre (OETTERER *et al.*, 2006; MCCLEMENTS; DECKER, 2019).

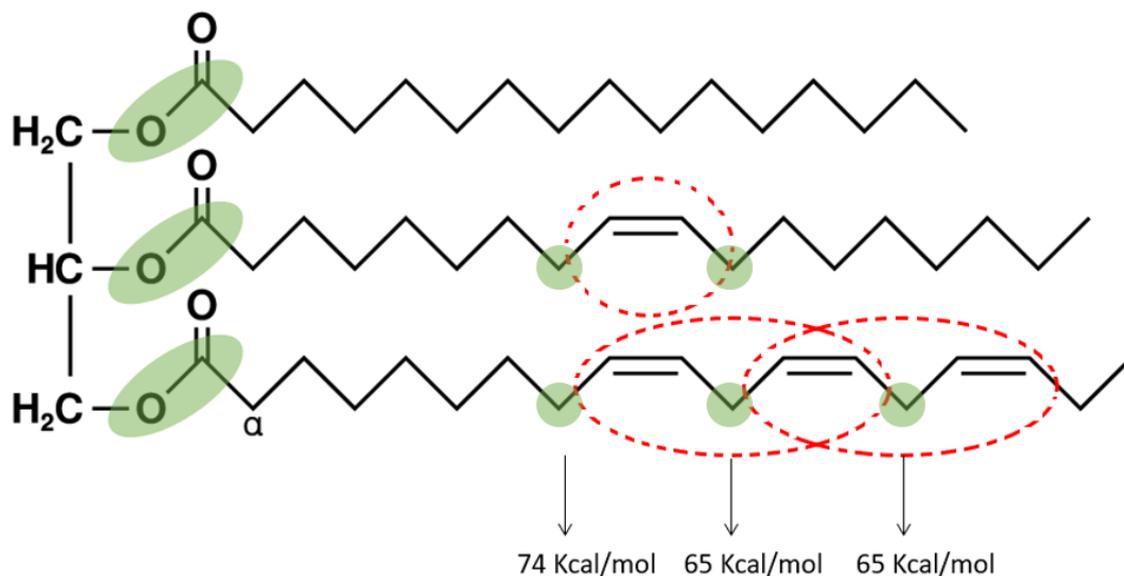


Figura 6 - Pontos de reatividade na molécula de um triglicerídeo.

Fonte: Adaptado de Wolfgang Schaefer (2005). Disponível em:

https://en.wikipedia.org/wiki/Lipid#/media/File:Fat_triglyceride_shorthand_formula.PNG.

Acesso em 07 abr. 2021.

3.3.2 Agentes oxidantes

Os termos: “agentes oxidantes”, “radical livre”, “espécie radicalar”, “espécie ativada” e “espécie reativa”, são frequentemente utilizados para designar, de forma genérica, as espécies reativas de oxigênio (ERO’s) de importância biológica (Quadro 2).

Quadro 2 - Oxigênio ativo e espécies radicais e não radicais relacionadas.

Radicais	Não-radicais
$O_2^{\bullet -}$ superóxido	H_2O_2 peróxido de hidrogênio
OH^{\bullet} radical hidroxil	1O_2 oxigênio singlete
HO_2^{\bullet} radical hidroperoxil	O_3 ozônio
L^{\bullet} radical lipídico	LOOH hidroperóxido lipídico
LO_2^{\bullet} radical peroxil lipídico	Fe=O complexo metal-oxigênio
LO^{\bullet} radical alcóxil lipídico	ClO^- Hipoclorito
NO_2^{\bullet} dióxido de nitrogênio	
NO^{\bullet} óxido nítrico	
RS^{\bullet} tio radical	
P^{\bullet} radical proteico	

Fonte: Araújo (2019).

Os radicais livres são espécies químicas ou fragmentos moleculares com um ou mais elétrons desemparelhados em seu último orbital que lhes rendem alta reatividade devido à tendência de permanecerem pareados. São formados e degradados por todos os organismos aeróbicos, produzidos em concentração fisiológica pelo funcionamento celular normal ou em excessivas quantidades sob estresse oxidativo.

Um átomo de oxigênio possui número atômico igual a oito e conforme a distribuição eletrônica proposta por Linus Pauling, esse elemento apresenta seus oito elétrons distribuídos nos orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^4$. O oxigênio molecular é encontrado em seu estado triplete natural (3O_2), isto é, possui elétrons isolados em paralelo no orbital antiligante $2p$ $[(\uparrow\downarrow) (\uparrow) (\uparrow)]$, sendo essa molécula incapaz de reagir diretamente com as insaturações dos ácidos graxos que se encontram no estado singlete $(\uparrow) (\downarrow)$. O 3O_2 reage com elementos e íons, formando óxidos, mas não com compostos orgânicos. No entanto, reage facilmente com radicais livres produzidos pela ação de outros radicais ativos, radiação, luz ultra-violeta (UV), aquecimento etc. Pode ser considerada a forma mais estável do gás oxigênio (ARAÚJO, 2019).

Esse estado do oxigênio molecular pode ser alterado gerando um oxigênio singlete (1O_2). Essa transformação acontece principalmente pela fotossensibilização do oxigênio molecular na presença de iniciadores/fotossensores na atmosfera ou no alimento (clorofila, a riboflavina e a mioglobina) capazes de absorver a energia da luz e gerar o oxigênio singlete excitado $[(\uparrow\downarrow) (\uparrow) (\downarrow)]$ ou $[(\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\quad)]$. A forma mais comum do oxigênio singlete em alimentos é aquela cujos elétrons estão no mesmo orbital $[(\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\quad)]$. O oxigênio neste estado não é um radical livre, mas uma espécie altamente eletrofílica, que reage prontamente com substâncias com alta densidade de elétrons, como as ligações insaturadas ou se ajustam conforme a direção de spin do elétron na ligação dupla (ARAÚJO, 2019; SCHAICH *et al.*, 2015; MCCLEMENTS; DECKER, 2019).

O radical hidroxila ($OH\cdot$) pode ser gerado por mecanismos diversos a partir do peroxinitrito, peróxido de hidrogênio ou superóxido, na presença ou não da ação catalítica de metais de transição, podendo também ser formado por radiação ionizante. Esse radical é o de maior reatividade entre as espécies de oxigênio e reage rapidamente com inúmeras biomoléculas, danificando o alvo mais próximo do local onde foi gerado, formando outras espécies de reatividade variada.

3.4 DETERIORAÇÃO DE LIPÍDEOS

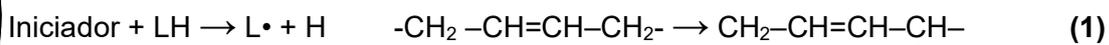
A deterioração química de lipídeos está fortemente associada aos radicais livres, podendo ser retardada pela presença de substâncias antioxidantes. A seguir são apresentados diferentes processos químicos e/ou bioquímicos de deterioração de lipídeos.

3.4.1 Autoxidação

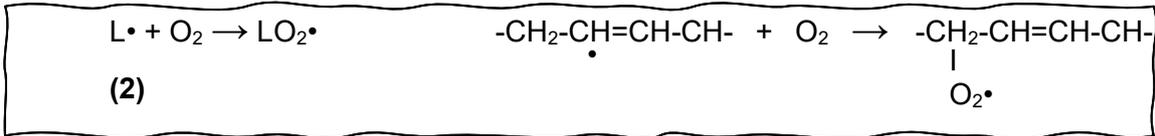
A autoxidação é uma reação química de baixa energia de ativação (4–5 Kcal/mol) bastante complexa, que abrange grande número de reações inter-relacionadas, não sendo significativamente inibida pela redução da temperatura de armazenamento do alimento. A reação envolve a formação de radicais livres e pode ocorrer na ausência da luz. Ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido no alimento encontra os segmentos mais reativos da molécula do triglicerídeo. Tal região inclui uma dupla ligação e o respectivo carbono α -metilênico dentro da cadeia de hidrocarboneto do ácido graxo.

A autoxidação de lipídeos insaturados é uma reação de radicais livres em cadeia, iniciada com sua formação a partir de um ácido graxo insaturado componente da fração lipídica do alimento. A teoria mais comumente aceita estabelece que a autoxidação de substâncias mono e poli-insaturadas ocorre por meio de uma reação de propagação de cadeia. Alguns autores separam esse processo em três etapas, a partir dos produtos formados e pelas características organolépticas adquiridas. Na primeira etapa: **Iniciação ou Indução**, não há cheiro ou gosto de ranço, sendo formado os primeiros radicais livres altamente reativos. Esta fase é constituída do ataque de uma molécula de oxigênio singlete sobre um átomo de carbono adjacente a uma dupla ligação com a formação de um hidroperóxido em que a dupla ligação original fica intacta.

Inicialmente se formam radicais livres no carbono adjacente a uma insaturação, a partir da abstração de um átomo de hidrogênio (fase de iniciação ou indução):

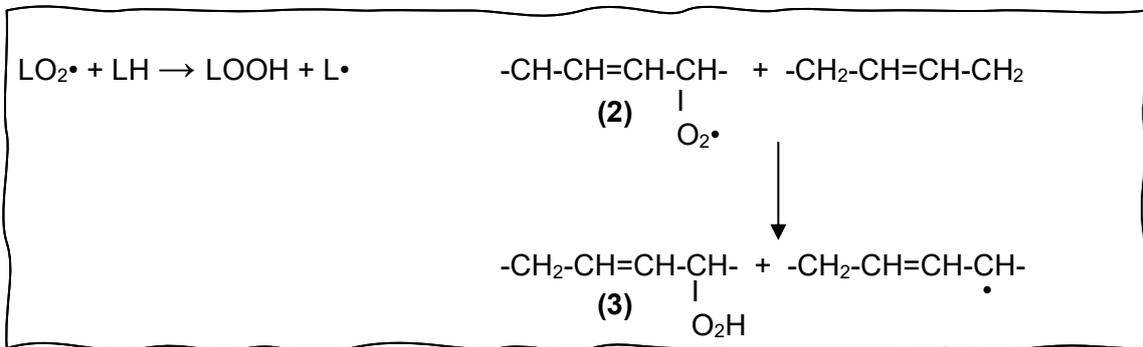


O radical formado, composto (1), pode reagir com o oxigênio atmosférico, formando um radical peroxil lipídico ($\text{LO}_2\cdot$), dando início a segunda etapa da oxidação lipídica, denominada de **Propagação**:

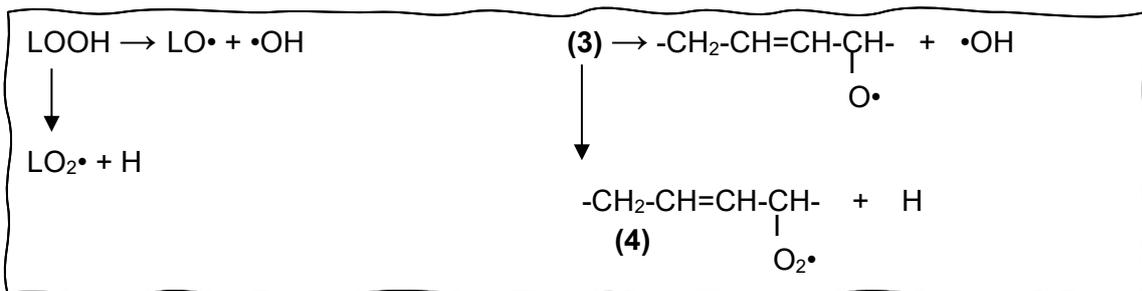


O radical lipídico (L•) pode ter formas de ressonância estabilizadoras que aumentariam o tempo de meia vida desse radical, contribuindo com a formação de vários peróxidos correspondentes a essas estruturas.

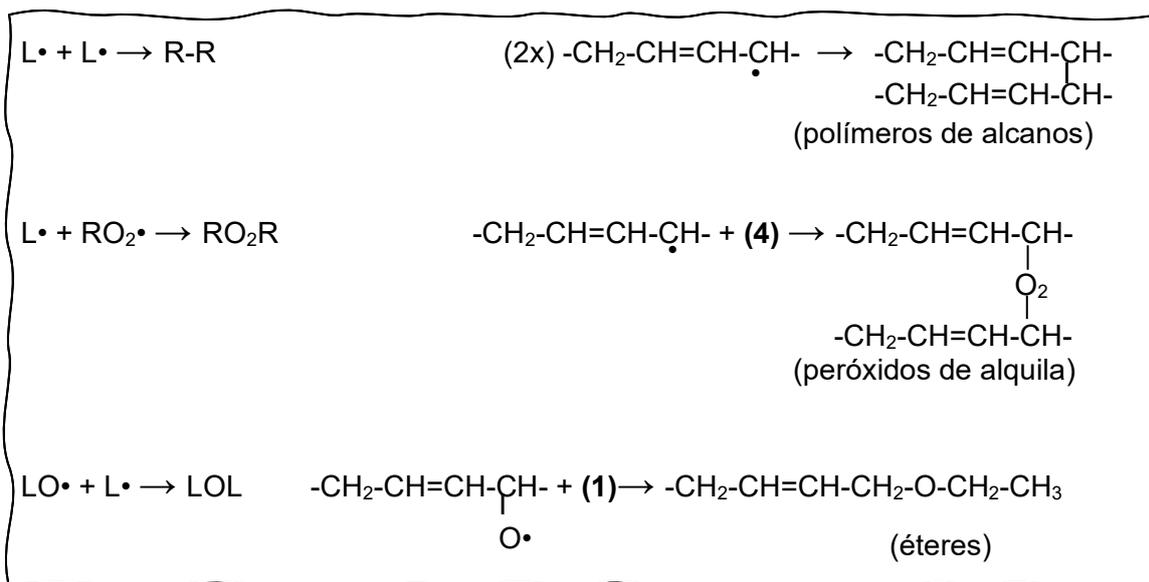
Os radicais peroxil lipídicos assim formados, composto (2), por sua vez, podem sequestrar um hidrogênio de lipídeos vizinhos, formando um novo radical livre (radical lipídico: L•) e uma espécie reativa (hidroperóxido lipídico: LOOH). O radical lipídico formado abstrai um hidrogênio de outro lipídeo adjacente, continuando o processo indefinidamente até que a fonte de hidrogênios, no caso os lipídeos insaturados, se esgote.



Durante esta etapa, além da contínua formação de radicais lipídicos (L•), são gerados hidroperóxidos lipídicos (LOOH). A presença de metais, calor e luz UV, acelera o processo de decomposição dos LOOH, que foram acumulados durante a etapa de propagação, formando radicais alcoxil-lipídico (LO•), radicais peroxil-lipídico (LO₂•) e radical hidroxil (HO•). Essa fase da etapa de propagação é denominada de **Propagação em Cadeia**, sendo responsável pelo aumento vertiginoso da velocidade da oxidação lipídica.



Essa sequência de reações resultará no aumento do número de radicais livres presentes e a reação em cadeia se propagará por toda a massa do lipídeo. Novos radicais livres serão rapidamente formados pela reação de qualquer um dos oxi- radicais com novas moléculas de LH. Quando os radicais livres reagirem entre si, iniciará a 3ª etapa da reação, denominada de **Fase Terminal** ou **Terminação**. Nessa etapa os radicais formados na oxidação lipídica podem se recombinar de inúmeras formas, dando origem a diferentes produtos da oxidação (compostos não radicais). Alguns exemplos são apresentados a seguir:



Parece provável que na fase de indução não sejam somente formados radicais R• alílicos, mas que a reação possa ser também iniciada por outros mecanismos, como por exemplo, a partir do ataque de oxigênio singlete diretamente à dupla ligação. Esta hipótese é considerada a mais viável para o início da oxidativa lipídica.

3.4.2 Rota de autoxidação de um oleato

A formação de um peróxido de ácido graxo poli-insaturado é geralmente acompanhada por uma mudança na posição das duplas ligações decorrentes da estabilização por ressonância interna. A retirada seletiva do hidrogênio de ácidos graxos insaturados depende do número de duplas ligações na molécula. A força de ligação do hidrogênio em um grupo metileno duplamente alílico de um ácido linoleico é de 65 kcal/mol, enquanto é de 74 kcal/mol para o grupo α-metilênico no ácido oleico (Figura 6). O ácido linolênico tem dois grupos metilênicos duplamente alílicos, sendo a velocidade de perda de hidrogênio da sua molécula, duas vezes maior que no ácido

linoleico. Isso evidencia que, uma vez presentes nos alimentos, os ácidos graxos poli-insaturados se tornam a principal causa da ocorrência da oxidação nas matérias graxas.

Na autooxidação de um oleato, pode haver uma ressonância de radical no sistema formado pelos três carbonos $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, que origina isômeros de hidroperóxidos. A ressonância nas substâncias poli-insaturadas leva à formação de estruturas diferentes, cada uma das quais representadas por uma mistura de isômeros posicionais. Nos primeiros estágios de oxidação de uma substância com duplas ligações em configurações *cis*, em presença de luz ultravioleta, a formação do hidroperóxido é acompanhada da formação prevalente de ácidos graxos *trans*. Entre os mecanismos possíveis de isomerização, supõe-se que no radical livre que se forma, os átomos provavelmente giram em um plano no qual possuem o máximo de energia de ressonância; com a entrada do oxigênio a forma *trans* se torna a preferida por razões estéricas e termodinâmicas. Durante a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados com duplas ligações não conjugadas, ocorre conjugação da maior parte dos ácidos graxos.

3.4.3 Ação dos metais

Íons metálicos de transição são eficientes promotores das reações de formação de radicais livres, em razão da transferência de elétron que ocorre durante a alteração do seu estado de oxidação. Atuam de duas formas: na redução da energia de ativação da reação inicial da oxidação e na decomposição de peróxidos. O rompimento homolítico da fraca ligação oxigênio-oxigênio (O-O) dos peróxidos resulta na formação de radicais livres responsáveis pela reação em cadeia. Quantidade traço de metais é normalmente encontrada em alimentos (endógenos: livres e ligados) ou oriundos de equipamentos utilizados no processamento e armazenamento.

Os metais de transição a exemplo do ferro, cobre, cobalto estão presentes em inúmeros alimentos e, por isso, são considerados os iniciadores mais ativos da oxidação lipídica. É importante destacar que os metais agem como iniciadores da oxidação em ambas as valências (estado oxidado/reduzido), sendo que os metais oxidados são considerados mais ativos por formar radicais iniciais retirando um elétron das duplas ligações. Já o estado reduzido dos metais, agem de forma indireta, ao reagir preferencialmente com o oxigênio para formar complexos ou espécies reduzidas de oxigênio. Essas substâncias reagirão com os lipídeos iniciando a oxidação lipídica. Além desse mecanismo de ação, o estado reduzido de metais é responsável pela decomposição de hidroperóxidos não reativos presentes no alimento, originando radicais alcóxil-lipídico, que por sua vez, iniciarão a oxidação lipídica.

Os metais também participam da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) presente nos sistemas biológicos e formados em alimentos, fornecendo radicais hidroxil que são importantes iniciadores da oxidação lipídica. Essas ações dos metais com a produção de radicais livres explicam seu papel de destaque nos processos de oxidação lipídica em alimentos e justificam os cuidados e processos que minimizam a presença de metais em óleos e gorduras, visando a extensão da vida útil desses alimentos.

Conhecendo as possibilidades de ação dos metais em ambos estados de valência (oxidado/reduzido), é conhecido na literatura científica que a combinação de metais nos dois estados, em especial o Fe^{+2} e F^{+3} , funciona mantendo o ciclo contínuo do oxigênio e dos catalisadores ativos, enquanto novos radicais lipídicos são criados.

3.4.4 Fotoxidação

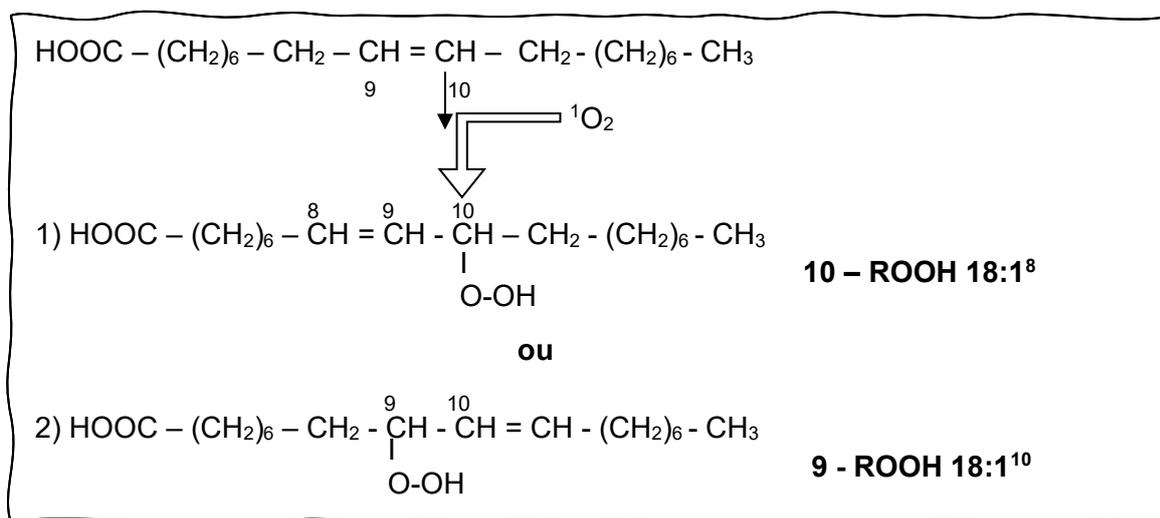
É um mecanismo alternativo não envolvendo a formação de radicais livres. Inicia-se pela exposição do alimento à luz na presença de certas moléculas fotossensoras (mioglobina, riboflavina e clorofila) que dá início ao processo de transferência de energia para a reação de formação do peróxido. É um mecanismo alternativo independente da formação de radicais livres e dependente de sensores. A reação fotooxidativa apresenta certas características que diferem da reação de autoxidação, a saber:

- Não envolve a formação de radicais livres;
- É independente da pressão do oxigênio;
- É inibida pela ação de receptores de oxigênio singlete, como betacaroteno e tocoferóis, mas não é afetada pela ação de antioxidantes quelantes de metais.
- Não apresenta período de indução;
- Provoca mudanças na insaturação da configuração *cis* para *trans* (ARAÚJO, 2019).

A reação direta entre o ácido graxo insaturado e o oxigênio, em sua forma mais estável (triplete), é altamente endotérmica (64 Kcal/mol) e improvável. Portanto, alguma forma de ativação do oxigênio é necessária para facilitar a reação e a consequente formação do primeiro peróxido. O mecanismo desta conversão é iniciado pela transferência do fotossensor para o estado excitado, devido à absorção da luz na região do visível ou próximo do UV. Subsequentemente, o fotossensor é capaz de transferir o

excesso de energia para a molécula do oxigênio, passando-a para o estado singlete, que reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando o peróxido, no qual a posição da ligação dupla é alterada.

O oxigênio singlete reage diretamente com a dupla ligação (e não com o carbono adjacente à dupla ligação, como na autoxidação), adicionando-se a quaisquer dos seus carbonos, produzindo um hidroperóxido alílico com a conseqüente migração da dupla ligação e a troca da configuração de *cis* para *trans*.



Tal reação é inibida apenas pelo caroteno, redutor de oxigênio singlete (HAMILTON, 1994). A velocidade de transformação dos produtos primários é 10 a 30 vezes maior porque não há o período de indução. Deve-se, portanto, identificar nessa aceleração uma das mais importantes razões de autoxidação em produtos manufaturados com embalagens transparentes, sobretudo em óleos com alto teor de clorofila (OETTERER *et al*, 2006).

3.4.5 Oxidação e hidrólise enzimática

A **oxidação enzimática de lipídeos** é um processo que ocorre em determinadas partes dos lipídeos que são específicas dos sítios de ação enzimática. Sendo assim, pode-se dizer que esse tipo de oxidação seja régio-específica e estéreo-específica, gerando assim, menos isômeros, quando comparada à oxidação lipídica não-enzimática. A oxidação de ácidos graxos poli-insaturados, catalisada por lipoxigenases, produz hidroperóxidos lipídicos (LOOH).

As lipoxigenases são metaloenzimas com ferro que catalisam a oxidação aeróbica de ácidos graxos, sem a liberação de radicais livres, mas gerando hidroperóxido lipídico (LOOH). Essas espécies reativas se acumulam no alimento, podendo se decompor em LO• e •OH por ação da luz e do calor; em LO•/LOO• pela ação de metais ou LO•, em reações secundárias da própria enzima.

Essas enzimas são largamente distribuídas em muitos materiais vegetais, em micro-organismos, havendo também enzimas com atividades parecidas com as das lipoxigenases encontradas em tecidos animais. A atividade da lipoxigenase é particularmente alta na soja e em outras oleaginosas. Há várias lipoxigenases que diferem levemente em suas propriedades, sendo as mais importantes e conhecidas as lipoxigenases L1 e L2, com pH ótimos 9,0 e 6,5, respectivamente. Sendo enzimas, apresentam especificidade de ação quanto ao substrato e quanto à forma de oxidá-lo. O substrato preferido é ácido linoleico, que é oxidado na posição 9 (*cis*) pela lipoxigenase do milho e na posição 13 (*trans*) pela lipoxigenase de soja, formando ácidos 9-hidroperóxi-10,12-octadecadienóico e 13-hidroperóxi-9,11-octadecadienóico, respectivamente. A posição da dupla ligação é alterada na etapa de formação do hidroperóxido. Os ácidos graxos linolênico e araquidônico também podem ser oxidados por essa enzima, mas em menor velocidade.

A lipoxigenase é responsável por substancial oxidação de lipídeos em alimentos, participando tanto da fase inicial como da de propagação. A formação de produtos oriundos da oxidação de lipídeos, a partir do ácido graxo linolênico, ocorre por meio de uma série de reações.

- Os lipídeos, fosfolipídeos e glicolipídeos são hidrolisados pela ação de lipases, liberando ácidos graxos livres, entre eles o linoleico e linolênico;
- Esses dois ácidos graxos insaturados são oxidados pela lipoxigenase ou por íons metálicos, entre eles compostos heme na presença do oxigênio formando hidroperóxidos;
- Os hidroperóxidos são hidrolisados pela hidroperóxido-liase ou Fe⁺⁺ liberando aldeídos;
- Os aldeídos liberados podem ser *cis*, *trans*, isomerizados pela *cis-trans* isomerase ou saturados por enzimas redutoras, formando outros tipos de aldeídos;
- Os aldeídos podem ser reduzidos para álcoois pelo álcool desidrogenase;

- Os álcoois podem reagir com ácidos carboxílicos catalisados pela éster-sintetase e carboxil-esterase, formando ésteres carboxílicos.

A aplicação de calor inativa as lipoxigenases e é um artifício que deve ser adotado no processamento de grãos de soja ou de amendoim para a obtenção do extrato aquoso (OETTERER *et al.*, 2006). Além desses alimentos, as lipoxigenases são também encontradas em elevados teores em tomates, batatas, feijões, ervilhas e no tecido muscular.

Além da oxidação, algumas enzimas podem provocar a **hidrólise enzimática de lipídeos**, a exemplo de enzimas lipolíticas, como as lipases. Durante o armazenamento do alimento, a fração lipídica presente pode ser hidrolisada por enzimas lipolíticas naturais ou produzidas por bactérias e fungos contaminantes, contribuindo para a rancificação hidrolítica do alimento. As lipases estão frequentemente presentes em múltiplas formas e diferem em especificidade de acordo com sua origem. Por exemplo, a lipase do leite hidrolisa o ácido graxo localizado no carbono sn-1, enquanto a lipase do *Staphylococcus aureus* tem preferência pelo ácido graxo localizado no carbono sn-2 do glicerol.

A hidrólise não-enzimática de lipídeos é muito lenta, exceto quando estes são aquecidos na presença de água à temperatura elevada (sob pressão ou durante tempo de aquecimento prolongado). Os ácidos graxos livres são virtualmente inexistentes no tecido vivo, entretanto em cereais e leguminosas, podem ser liberados pela ação enzimática (lipase) após a morte do tecido ou a colheita, caso esta enzima não seja inativada. Os efeitos da reação de hidrólise podem ser minimizados pelo armazenamento a frio e, ou pela esterilização.

3.4.6 Termoxidação

As principais formas de deterioração lipídica durante o processo de fritura incluem hidrólise, oxidação e polimerização. A hidrólise envolve inicialmente a quebra de ligações do éster no glicerídio com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol. Essa reação é favorecida com a presença de água em altas temperaturas, podendo resultar em produtos com alta volatilidade e alta reatividade química.

A intensidade com que as reações degradativas ocorrem durante o processo de fritura depende de fatores como temperatura e tempo de fritura, relação

superfície/volume do óleo, tipo de óleo empregado, tipo de aquecimento, adição de óleo não utilizado sobre o óleo de fritura e natureza do alimento submetido à fritura.

A oxidação consiste no processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação de óleos são extremamente complexas e geram em seus estádios intermediários produtos sensorialmente inaceitáveis, com odores e sabores desagradáveis para o consumo humano. O processo pode ser catalisado por resíduos de metais ou temperatura extremamente elevada.

O desenvolvimento das reações que se produzem durante o aquecimento depende da composição do lipídio e das condições de tratamento. Em condições anaeróbias, é necessária uma temperatura relativamente alta ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) para decompor os triglicerídeos saturados. Os produtos formados são normalmente diversos alcanos e alquenos, a cetona simétrica C_{2n-1} , o oxopropil éster C_n , ésteres de propeno e propanodiol C_n , o diglicerídeo C_n , acroleína e dióxido de carbono.

A decomposição térmica oxidativa dos ácidos graxos insaturados geralmente produz dímeros, trímeros e tetrâmeros com grupos polares. Os hidroperóxidos formados na oxidação podem se decompor em radicais oxi e peróxi, que podem remover um átomo de hidrogênio de outra molécula de ácido graxo, formando novos radicais, ou também se adicionar a uma dupla ligação carbono-carbono de uma molécula de ácido graxo para formar dímeros radicais com pontes éter ou peróxido. Os novos radicais formados podem se unir a uma molécula de oxigênio para formar um radical peróxil, que por sua vez pode sofrer uma segunda adição ou combinação, formando finalmente polímeros de grande tamanho.

Produtos de degradação não voláteis, que permanecem nos lipídeos, aumentam a sua degradação e são responsáveis pelas mudanças das propriedades físicas e químicas do óleo. As alterações físicas mais frequentemente observadas são aumento da viscosidade, alteração da cor e formação de espuma. Como resultado das alterações químicas, ocorre o aumento dos ácidos graxos livres e formação de compostos indesejados à saúde humana, dentre eles: aminas heterocíclicas, malonaldeído, ácidos graxos *trans*, monômeros e dímeros cíclicos, acrilamida, acroleína e óxidos de colesterol (BRAGAGNOLO, 2018).

3.5 FATORES QUE AFETAM A OXIDAÇÃO DE LIPÍDEOS

A reação de oxidação de lipídeos tem energia de ativação alta e sua ocorrência seria pouco provável não fosse pela presença de substâncias ou de fatores físicos que especificamente reduzem esse nível ou permitem a transmissão de energia às moléculas, possibilitando que a reação ocorra com relativa frequência e rapidez. Dessa forma, agem os pró-oxidantes, entre os quais merecem destaque: metais, pigmentos fotossensíveis e determinadas radiações.

A oxidação de lipídeos é influenciada por diversos fatores. Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os seguintes: composição das gorduras, presença do oxigênio e suas ERO's, luz e o conteúdo de água do alimento.

3.5.1 Composição das gorduras

A estrutura dos ácidos graxos em um glicerídeo afeta a velocidade de oxidação; assim, gorduras contendo mais ácidos graxos poli-insaturados são mais suscetíveis. O ácido linoleico (com duas duplas ligações - Figura 7a) e o ácido linolênico (com três duplas ligações – Figura 7b) são oxidados com velocidades, respectivamente, 64 e 100 vezes maior que o ácido oleico (com uma dupla ligação – Figura 7c).

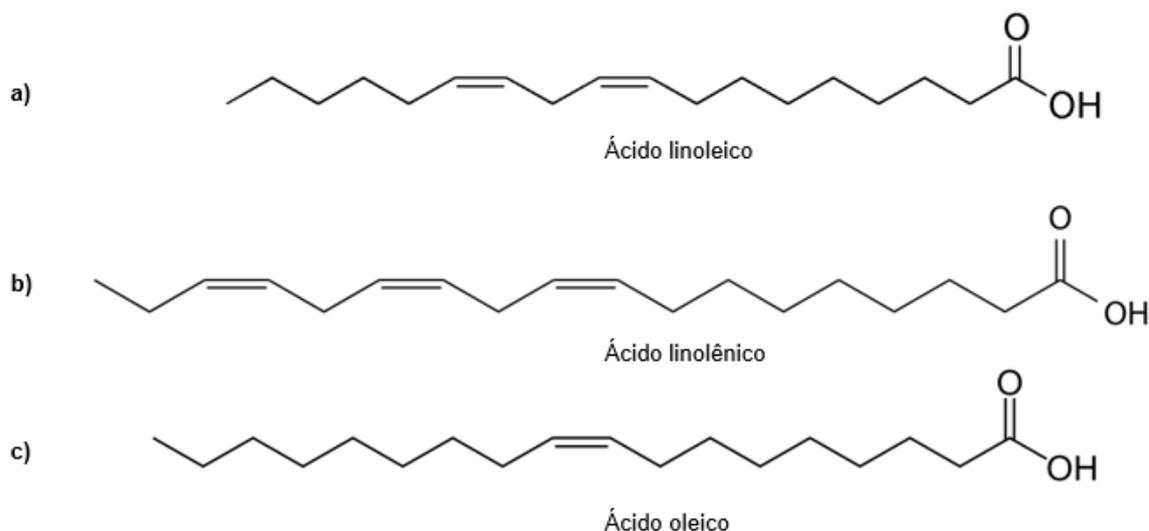


Figura 7 - Representação química do A) ácido linoleico; B) linolênico e C) oleico.

Fonte: Adaptado de Wolfgang Schaefer (2005) e D.328 (2008). Disponível em:

a) https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Linoleic_acid_shorthand_formula.PNG

b) https://en.wikipedia.org/wiki/File:Alpha-linolenic_acid.svg

c) https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oleic_acid_shorthand_formula.PNG?uselang=pt-br. Acesso em 07 abr. 2021.

A gordura de peixes é mais suscetível à oxidação que a de suínos e bovinos, o que está associado à maior riqueza em insaturação na primeira. A posição da dupla ligação influencia na absorção de O_2 e na maior reatividade dos peróxidos. Isômeros *cis* são mais suscetíveis e o ácido graxo que ocupa a posição sn-2 do glicerol, também está mais protegido da oxidação pelo impedimento estérico.

A presença de ácidos graxos livres acelera o processo de oxidação, uma vez que oxidam mais rapidamente que os acilglicerídeos correspondentes. Além disso, quando presentes em grandes quantidades, podem facilitar a incorporação de traços de metais dos equipamentos ou dos tanques de estocagem, proporcionado pelo ataque ácido à superfície metálica.

3.5.2 Oxigênio

A presença de oxigênio é fundamental para que ocorra a oxidação. O tipo e concentração de oxigênio afetam a oxidação de óleos, que ocorre com maior frequência quando óleo, oxigênio e catalisadores estão em contato. Esse parâmetro é afetado pela área superficial, quanto maior, mais fácil será o contato com o ar. O efeito da oxidação lipídica proporcionado pela presença de oxigênio é aumentado quando associado com outros fatores, como presença de luz ou metais, como o cobre e o ferro. Quando o oxigênio é abundante, a velocidade da oxidação é independente de sua concentração, mas quando muito baixa, a concentração de oxigênio se torna um fator limitante. Por outro lado, os efeitos do oxigênio sobre a oxidação diminuem em temperaturas elevadas, nas quais a iniciação térmica passa a desempenhar papel principal com a redução da solubilidade do oxigênio no alimento.

Considerando as reações apresentadas no “Tópico 3.4 Mecanismos de Oxidação”, o oxigênio formará radicais peroxil ($LO_2\bullet$) ao se ligar aos radicais lipídicos ($L\bullet$), contribuindo com a etapa de **propagação em cadeia** ou **ramificação** da oxidação lipídica, já que os radicais peroxil darão origem a hidroperóxido lipídico ($LOOH$) ao sequestrar um hidrogênio de um lipídeo vizinho. Os hidroperóxidos lipídicos que se acumulam durante esse processo, serão decompostos com a partir da ação de outros agentes pró-oxidantes como os metais, luz ultravioleta, dando origem a outros dois radicais livres.

Em embalagens vedadas, à medida que o oxigênio é consumido, a velocidade da oxidação reduz. O emprego de embalagens a vácuos, sachês absorvedores de oxigênio, atmosfera inerte (nitrogênio) e materiais com baixa permeabilidade ao

oxigênio são práticas recomendáveis para aumentar a vida útil dos produtos alimentícios.

3.5.3 Temperatura

A variação de temperatura afeta a cadeia de formação de hidroperóxidos e sua decomposição. De modo geral, a cada 15 °C de aumento da temperatura, a velocidade de reação dobra. A explicação para essa questão, está relacionada ao fato do aumento inicial de temperatura acelerar dois fatores: I) as reações de propagação em cadeia e, II) a decomposição dos peróxidos; resultando em aumento na concentração de radicais livres disponíveis para o início e a disseminação das cadeias de reação.

Contudo, em uma dada temperatura, atinge-se a concentração máxima de hidroperóxidos, isto é, a velocidade máxima, como acontece durante as frituras com óleo. No entanto, o aumento da temperatura a partir de determinado ponto, reduz a aceleração inicial da velocidade de oxidação, uma vez que a solubilidade de oxigênio no lipídeo será reduzida, aumentando novamente durante a temperaturas extremas, onde o óleo passa a ser continuamente aerado.

A refrigeração e/ou congelamento não interrompe o processo de oxidação, devido à solubilidade do oxigênio em solução aquosa aumentar em baixas temperaturas. No entanto, a redução da temperatura abaixo daquela de refrigeração reduz significativamente a ocorrência de sua oxidação.

De modo geral, o aquecimento dos alimentos pode contribuir com a oxidação lipídica a partir de três mecanismos essenciais, são eles:

I. Em temperaturas moderadas, o aquecimento favorecerá a decomposição de hidroperóxido lipídico (LOOH), essencial para a propagação em cadeia ou ramificação da oxidação lipídica;

II. O aquecimento direciona a oxidação lipídica em determinadas rotas, diminuindo a ocorrência de outras, a saber:

- a) favorece o sequestro de hidrogênio do LOH e do LOOH ao invés do LH;
- b) reduz as lises a partir do ácido linoleico, mas aumenta em cerca de 90% a formação de dímeros e polímeros;
- c) os dímeros e polímeros formados passam a ser principalmente dos tipos C-O-C e C-C, com redução das ligações cruzadas C-O-O-C;
- d) contribui com o aumento da formação de isômeros *trans*.

III. Em temperaturas elevadas, como aquelas usadas no processo de fritura (>150 °C), a energia térmica favorece cisões nas cadeias lipídicas, aumentando a produção dos radicais livres envolvidos no processo da autoxidação lipídica.

3.5.4 Luz

A luz acelera o desenvolvimento do ranço em gorduras. A luz ultravioleta e a visível de onda curta (faixa do azul) são as mais prejudiciais. Favorecem a conversão do oxigênio triplete em singlete, além da fotólise dos peróxidos a radicais livres e a decomposição de outros compostos. Radiações ionizantes também são aceleradores potentes da oxidação de gorduras, formando radicais livres a partir de substrato.

Nos lipídeos, os principais grupos que absorvem a luz UV são as carbonilas (C=O), as duplas ligações (C=C) e as ligações O-O dos peróxidos. Dentre essas, apenas as ligações dos peróxidos são acessíveis à luz UV, podendo ocorrer cisão homolítica dos hidroperóxidos lipídicos existentes no alimento, gerando assim dois radicais livres que iniciarão o processo oxidativo a partir de um LOOH. Dessa forma, a luz ultravioleta acelera as reações. Os ácidos graxos poli-insaturados autoxidados formam sistemas conjugados insaturados que absorvem energia da luz, acelerando a quebra dos peróxidos. Ela altera o mecanismo da fotólise, deixando de ocorrer em cadeia e provocando a peroxidação fotoquímica.

A luz visível (>400 nm) não possui energia suficiente para gerar radicais livres de forma direta, no entanto, pode iniciar o processo de oxidação lipídica de forma indireta, na presença de fotossensibilizadores. Os pigmentos fotoquímicos (clorofila, feofitina, hemes – protoporfirina: mioglobina, hemoglobina, flavinas (riboflavina), xantenos, antracenos, antroquinonas, corantes alimentares, azul de metileno) agem como pró-oxidante, absorvendo energia luminosa de nível baixo e a transformam em energia química suficiente para desencadear reações, acelerando a decomposição dos hidroperóxidos. Também absorvem energia luminosa e transferem o excesso de energia para o oxigênio triplete, convertendo-o em singlete. O mecanismo dessa reação pode ser conferido em Schaich *et al.*, (2015). A radiação gama e outras formas de alta energia catalisam a autoxidação pela catálise da decomposição dos peróxidos e pela produção de radicais livres a partir do substrato não oxidado.

Por ser considerada um fator que está sempre presente, a luz UV é também considerada como um dos catalisadores mais poderosos nas reações de oxidação lipídica. Esse fato aumenta a importância da adoção de medidas que visam sua

completa eliminação, como a adoção a conservação de alimentos por métodos de barreira, caracterizado pela utilização de embalagens opacas, que proporcionam um ambiente escuro aos alimentos.

3.5.5 Atividade de água

O conteúdo de água também influencia a taxa de oxidação. Alimentos com atividade de água menor que 0,1 oxidam-se rapidamente, uma vez as moléculas de ácidos graxos estão sem proteção, possibilitando o acesso facilitado do oxigênio aos lipídeos, além disso, os possíveis metais existentes no alimento estariam sem água de hidratação, portando mais reativo. A matriz do alimento com A_w muito baixa geralmente se apresenta mais porosa, facilitando a permeabilidade do oxigênio.

Aumento de A_w até valores próximos a 0,3 retardam a oxidação, uma vez que a pequena quantidade de água formará uma monocamada que servirá como barreira entre a gordura e o oxigênio atmosférico. Além disso, os metais encontram-se hidratados, diminuindo a transferência de elétrons e alterando os potenciais redox, a interação da água com a matriz do alimento dificulta a difusão do oxigênio, sendo que a água também poderá interagir com sítios potencialmente reativos, excluindo assim o oxigênio e como consequência de todos esses fatores, diminuindo a oxidação lipídica.

O aumento da faixa de A_w entre 0,55 e 0,80, provocará novo aumento na taxa das reações de oxidação lipídica pela mobilização dos catalisadores presentes, assim como difusão do oxigênio que se encontra dissolvido nas várias camadas de água que se acumulam nas superfícies moleculares. Com o contínuo aumento da A_w , a velocidade da oxidação lipídica continua elevada, no entanto, apresenta leve redução proporcionada pela diluição dos metais e outros catalisadores, além da formação de emulsão que contribui com a separação das fases lipídicas da maioria dos catalisadores.

Na presença de água pura, a hidrólise dos glicerídeos é lenta, mas se o lipídeo for usado no processamento de alimentos (frituras, por exemplo) por tempos prolongados, poderá haver passagem de seus componentes para o meio lipídico, por arraste ou por dissolução na água do próprio alimento. Os componentes assim transferidos poderão ser capazes de catalisar a reação de hidrólise dos glicerídeos, produzindo características organolépticas indesejáveis que também serão transferidas ao alimento processado.

3.6 ANTIOXIDANTES

Ainda que a inibição completa da rancificação oxidativa não tenha sido até agora conseguida, é possível retardar essa transformação por períodos longos, de modo a permitir o consumo dos lipídeos ou dos alimentos que os contêm, mesmo após seu armazenamento por muitos meses. Essa diminuição da velocidade da reação é obtida pela ação dos antioxidantes, representados por meios físicos e químicos. Os primeiros são as embalagens que contenham pouco ar, que não permitam passagem da luz e o uso de temperaturas adequadas no armazenamento. Os meios químicos são os antioxidantes, substâncias capazes de inibir ou impedir a oxidação dos alimentos, podendo ser de origem natural ou sintética. Entre os antioxidantes naturais podem ser citados os tocoferóis, ácidos fenólicos, ácido ascórbico, dentre outros.

Os antioxidantes (meios físicos e químicos) podem estar envolvidos em três diferentes formas de ação para diminuir ou interromper os efeitos da oxidação lipídica, a saber:

3.6.1 Antioxidante do tipo 1: agentes que impedem a iniciação

O grupo destes antioxidantes apresenta duas formas principais de ações, sendo classificados em quelantes de metais e formadores de complexos com metais ou em removedores de oxigênio singlete.

3.6.1.1 Quelantes de metais e formadores de complexos com metais

A maioria desses antioxidantes são quelantes de metais, formando complexos capazes de envolver e bloquear completamente todos os orbitais do metal, de forma a impedir a transferência de elétrons, e assim, o início da oxidação lipídica caracterizada pela formação de radicais livres. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um dos exemplos mais conhecidos e utilizados na indústria de alimentos, podendo também ser citados: ácido cítrico, polifosfatos, diaminas, alguns aminoácidos e em menor grau, o ácido ascórbico.

3.6.1.2 Removedores de oxigênio singlete

As substâncias capazes de reagir e neutralizar espécies altamente reativas ou radicais livres, compõem o grupo de antioxidantes do tipo 2. Os carotenoides, pigmentos

naturalmente presentes em diversas frutas e hortaliças, possuem um sistema de duplas ligações conjugadas ao longo de sua extensa cadeia carbônica, funcionando como sítios aos ataques de radicais e de substâncias reativas, como o oxigênio em seu estado singlete. Dessa forma, esses radicais são estabilizados, poupando os lipídeos do processo oxidativo. A piridoxina (vitamina B₆) e seus derivados também são possuem esse papel.

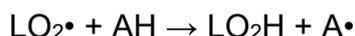
3.6.2 Antioxidante do tipo 2: compostos que eliminam radicais

São considerados os antioxidantes clássicos, também chamados de primários. São capazes de eliminar os radicais livres por meio de inúmeros mecanismos:

3.6.2.1 Transferência de átomos de hidrogênio

Os compostos fenólicos possuem anéis com duplas ligações conjugadas, cuja deslocalização de elétrons por meio da ressonância ao longo do anel é capaz de manter a molécula estável após a abstração de um hidrogênio por um radical livre.

Sua ação pode ser ilustrada por meio do esquema:



Para que um composto seja antioxidante, seu radical A• precisa ser estável e não reativo ou mesmo formar produtos não radicalares. Alguns dos compostos sintéticos mais utilizados pela indústria de alimentos são o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) e apresentam estrutura fenólica (Figura 8).

Os antioxidantes sintéticos devem atender a alguns pré-requisitos para poderem ser usados na indústria de alimentos como antioxidantes, como não serem tóxicos, apresentarem alta atividade em baixas concentrações (0,001 a 0,02 %), se concentrarem na superfície da fase graxa do alimento e resistirem às condições de processamento dos alimentos. Além de resistir ao processamento do alimento ao qual foi adicionado, devem, ainda, contribuir para a estabilidade do produto.

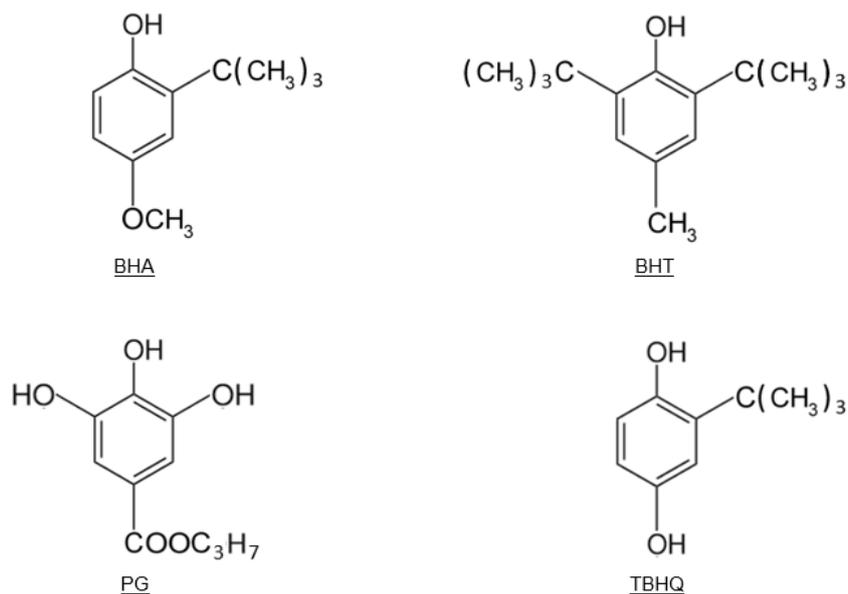
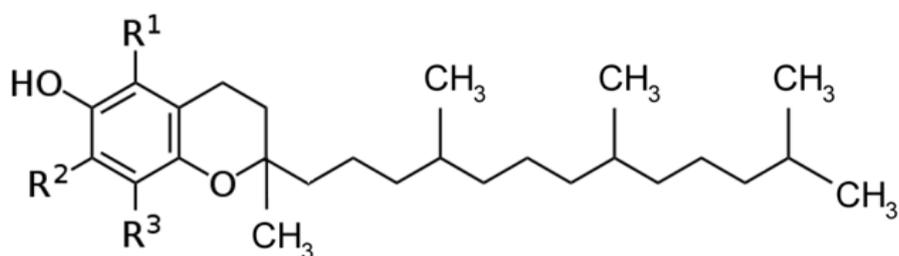


Figura 8 - Estrutura fenólica de alguns antioxidantes sintéticos.

Fonte: Adaptado de Derksen (2007). Disponível em:

[https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:2,6-bis\(1,1-dimethylethyl\)-4-methylphenol.svg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol.svg). Acesso em 07 abr. 2021

Outros exemplos de compostos com origem natural são os tocoferóis (Figura 9) e flavonoides. O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α , β , γ , δ (Figura 9).



α -Tocoferol: R₁ = R₂ = R₃ = CH₃

β -Tocoferol: R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = H

γ -Tocoferol: R₁ = H; R₂ = R₃ = CH₃

δ -Tocoferol: R₁ = R₂ = H; R₃ = CH₃

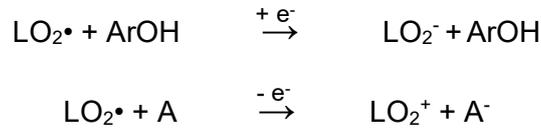
Figura 9 - Representação esquemática de molécula dos tocoferóis.

Fonte: Adaptado de Calvero (2007). Disponível em:

<https://zh.wikipedia.org/wiki/File:Tocotrienols.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

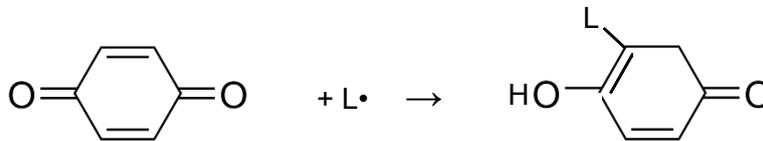
3.6.2.2 Redução ou oxidação

Esses antioxidantes são capazes de reduzir ou oxidar os radicais reativos, formando íons não reativos, a partir da transferência de um único elétron. O ácido ascórbico, alguns fenóis e quinonas são capazes de agir por esse mecanismo.



3.6.2.3 Terminação de cadeias

Os compostos antioxidantes que apresentam esse mecanismo de ação são capazes de reagir diretamente com um radical livre, fazendo com que esse seja adicionado em sua estrutura como uma terminação de sua cadeia. As quinonas, nitrocompostos e quinonas iminas são alguns exemplos desses antioxidantes.



3.6.2.4 Decomposição de radicais ou ROOH

Alguns radicais podem ser decompostos, sem, contudo, originar novas espécies radicalares. Os seguintes compostos e complexos enzimáticos apresentam esse mecanismo de ação: sulfetos e dissulfetos, fosfatos e tiofosfatos, ácidos carboxílicos (ácidos fenólicos e ácidos graxos livres), enzimas (superóxido dismutase, glutathione peroxidase, catalase), aminas e fosfatidicolinas (SCHAICH *et al.*, 2017).

3.6.3 Antioxidante do tipo 3: fatores do ambiente e do processamento

Alguns fatores relativos ao ambiente ou meios físicos podem reduzir a velocidade da oxidação lipídica em alimentos, sem, contudo, serem capazes de interromper por completo a sua ocorrência. Dentre esses fatores, estão: refrigeração, branqueamento, proporcionar um ambiente escuro, utilização de gás inerte (atmosfera modificada) ou vácuo, teor de umidade e pH.

A utilização conjunta desses fatores pode contribuir com a redução da carga de radicais, favorecendo assim, a ação dos antioxidantes primários. Também são importantes para controlar a formação de produtos oxidativos, minimizando seus efeitos

sobre o alimento. Dentre os tratamentos e métodos de conservação de alimentos que englobam um ou mais dos fatores mencionados que merecem destaque para minimizar a oxidação lipídica são: acondicionamento à vácuo, uso de embalagens à prova de luz e congelamento.

Considerando que as meias-vidas das ERO são muito diferentes, há necessidade da aplicação combinada de processos que visem proteger os alimentos da oxidação. Além da preocupação com a preservação dos alimentos, é importante pensar no organismo humano, e nos seus sistemas antioxidantes de combate aos radicais livres. Um desses sistemas inclui antioxidantes endógenos, formados por enzimas, como a catalase, a peroxidase e a superóxido dismutase. Também participam desse sistema a glutatona, a histidina, proteínas como a transferrina e a ferritina, melatonina, proteínas do plasma e outras substâncias. O outro sistema é o exógeno com antioxidantes obtidos pela dieta, principalmente a partir dos alimentos funcionais (PIETTA, 2000).

REFERÊNCIAS

AHA (American Heart Association). Dietary fats and cardiovascular disease. A presidential advisory from the American Heart Association. **Stroke**, [s.l.], v. 136, p.e1-e23, 2017.

ALFIERI, A.; IMPERLINI, E.; NIGRO, E.; VITUCCI, D.; ORRÙ, S.; DANIELE, A.; BUONO, P.; MACINI, A. Effects of plant oil interesterified triacylglycerols on lipemia and human health. **International Journal of Molecular Sciences**, [s.l.], v.19, n. 1, p.1-11, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/19/1/104>. Acesso em: 21 mar. 2020.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos**: teoria e prática. 7 ed. Viçosa: UFV, 2019. 666 p.

BERRY, S.E.; BRUCE, J.H.; STEENSON, S.; STANNER, S.; BUTTRISS, J.L.; SPIRO, A.; GIBSON, P.S.; BOLWER, I.; DIONISI, F.; FARRELL, L.; GLASS, A.; LOVEGROVE, J.A.; NICHOLAS, J.; PEACOCK, E.; PORTER, S.; MENSINK, R.P.; HALL, W.L. Interesterified fats: what are they and why are they used? A briefing report from the roundtable on interesterified fats in food. **Nutrition Bulletin**, [s.l.], v.44, p. 363-380, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/nbu.12397>. Acesso em: 21 mar. 2020.

BRAGAGNOLO, N. Lipídeos, p.63-115. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v.2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, 420 p.

BRYKSA, B.C.; YADA, R.Y. Bioquímica de Alimentos, In: CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** (Tradução: Sueli Rodrigues Coelho e Soraya Imon de Oliveira), Barueri: Manole, 2015, p.57-86.

FRAZIER, R.A. Química de Alimentos, In: CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, (Tradução: Sueli Rodrigues Coelho e Soraya Imon de Oliveira), Barueri: Manole, 2015, p.5-32.

IZAR, M.C.O.; LOTTENBERG, A.M.; GIRALDEZ, V.Z.R.; SANTOS FILHO, R.D.S.; MACHADO, R.M.; BERTOLAMI, A. *et al.* Posicionamento sobre o Consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular – 2021. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, [s.l.], v. 116, n. 1, p. 160-212, 2021.

MCCLEMENTS, D.J.; DECKER, E.A. Lipídeos, In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2019, p.176-236.

MENSINK, R.P.; SANDERS, T.A.; BAER, D.J.; HAYES, K.C.; HOWLES, P.N.; MARANGONI, A. The increasing use of interesterified lipids in the food supply and their effects on health parameters. American Society for Nutrition – **Advances in Nutrition**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 719-729, 2016. Disponível em: <https://academic.oup.com/advances/article/7/4/719/4568668>. Acesso em: 21 mar. 2020.

NAWAR, W.W. Biochemical processes: lipid instability. In: TAUB, I.A.; SINGH, R.P. **Food Storage Stability**. Washington: CRC Press, 1998. p. 89-104.

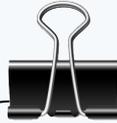
OETTERER, M. *et al.*; **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006. 611 p.

PIETTA, P. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, [s.l.], v. 63, p. 1035-1042, 2000.

RIBEIRIO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, 2 ed. Revista, São Paulo: Editora Blucher, 2007, 184 p.

RODRIGUES-RACT, J.N.; COTTING, L.N.; POLTRONIERI, T.P.; SILVA, R.C.; GIOIELLI, I.A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de girassol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 258-267, 2010.

SCHAICH, K.M.; SHAHIDI, F.; ZHONG, Y.; ESKIN, N.A.M. Oxidação lipídica, In: ESKIN, N.A.M.; SHAHIDI, F. **Bioquímica de Alimentos** 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 383-438.



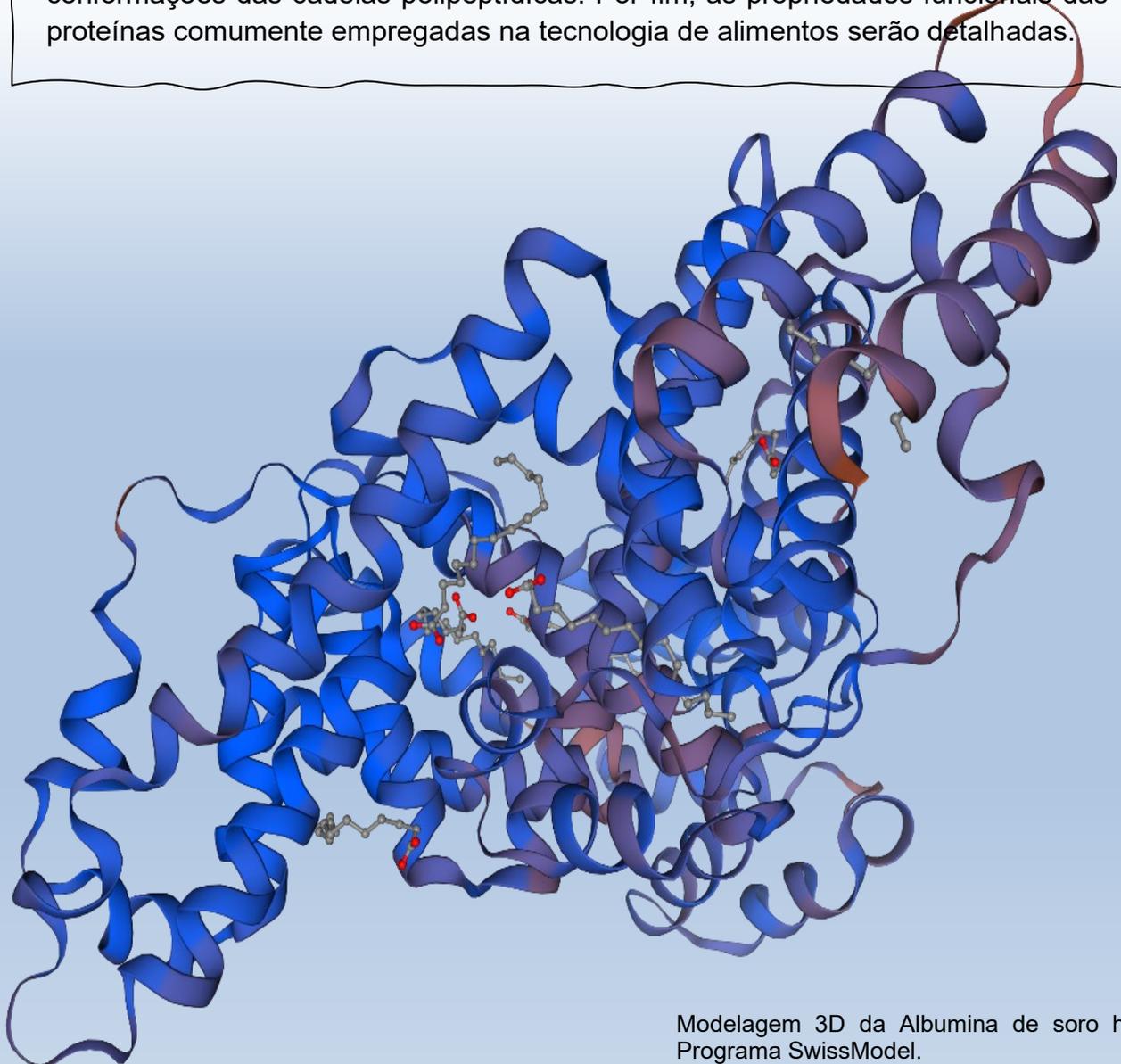
Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi & Bruno Martins Dala Paula

PROTEÍNAS

São muitas as moléculas fundamentais para a vida, a exemplo das proteínas que apresentam uma extraordinária versatilidade, se envolvendo, praticamente, em todos os processos biológicos. As proteínas são componentes de inúmeros alimentos, desempenhando diversas funções na tecnologia de alimentos, sobretudo nos atributos de textura e consistência dos alimentos.

Neste capítulo aborda o conceito de proteínas, os seus constituintes; aminoácidos, descrevendo suas estruturas químicas, suas classes, propriedades acidobásicas, bem como os níveis organizacionais proteicos formados a partir da junção destes monômeros. As funções proteicas e mudanças conformacionais, também serão discutidas.

O capítulo apresenta os mecanismos pelos quais os agentes desnaturantes atuam, enfatizando suas capacidades em provocar alterações que comprometam as conformações das cadeias polipeptídicas. Por fim, as propriedades funcionais das proteínas comumente empregadas na tecnologia de alimentos serão detalhadas.



4 PROTEÍNAS

O nosso organismo é extremamente complexo sendo composto por uma grande variedade de moléculas. Destas, as proteínas se destacam pela sua grande variedade de funções, com envolvimento em inúmeros processos biológicos. As proteínas estão presentes em todas as células, sendo uma das macromoléculas mais abundantes nos seres humanos. Ao mesmo tempo, em uma única célula há possibilidade de se encontrar, milhares de diferentes tipos de proteínas (NELSON; COX, 2014).

4.1 INTRODUÇÃO

A informação para a síntese proteica tem origem em regiões do DNA denominadas de genes que pelo processo de transcrição é convertido em RNA mensageiro (RNAm) que é constituído por uma sequência de nucleotídeos. Ao conjunto de três nucleotídeos consecutivos, presentes no RNAm, dá-se o nome de códon que no processo de tradução proteica corresponde a um determinado aminoácido. Este processo de tradução ocorre nos ribossomos, onde os aminoácidos, de acordo com o códon traduzido, são incorporados à cadeia peptídica em crescimento. O processo de tradução é dividido em três etapas, iniciação, alongamento e terminação (NELSON; COX, 2014).

A síntese de biomoléculas poliméricas, como as proteínas, é acompanhada por dois estágios iniciais, a ativação de precursores, anterior à síntese e o processamento pós-sintético do polímero completo. No caso das proteínas, as subunidades monoméricas, precursores, que constituem as proteínas são os aminoácidos. As células podem produzir proteínas com propriedades e atividades absolutamente diferentes através da combinação entre os 20 tipos de aminoácidos (BERG, 2014). Desta possibilidade de combinações é possível obter proteínas com função estrutural (ex.: colágeno), motora (ex.: actina), hormonal (ex.: insulina), enzimática (ex.: pepsina), de anticorpo (ex.: IgG), de transporte (ex.: hemoglobina), de matriz extracelular (ex.: fibronectina), de nucleoproteína (ex.: histonas), de membrana (com funções variadas, ex.: GLUT), entre outras.

Uma vez que a função da proteína tem origem de acordo com uma sequência definida de combinações de aminoácidos, o entendimento da sua estrutura é de fundamental importância.

4.2 AMINOÁCIDOS

Na natureza há mais de 300 aminoácidos diferentes, mas apenas 20 compõem as proteínas de todas as espécies de bactérias (procariontes) a humanos (eucariontes), chamados de aminoácidos primários ou padrão. Em acréscimo aos 20 primários, há um especial, sendo considerado o 21º, trata-se da selenocisteína; considerado um aminoácido incomum, derivado da serina e constituinte de poucas proteínas conhecidas (CHAMPE, 2006). Dos 20 aminoácidos primários encontrados na espécie humana, oito são essenciais (o organismo não sintetiza, portanto, deve ser obtido pela dieta) e doze não essenciais (o organismo sintetiza).

Estes aminoácidos compartilham características estruturais em comum, sendo α -aminoácidos (o termo α corresponde ao primeiro átomo de carbono que se liga a um grupo funcional). Para todos os aminoácidos comuns, exceto a glicina (grupo R: átomo de hidrogênio), o carbono α está ligado a quatro grupos diferentes: um grupo carboxil, um grupo amino, um átomo de hidrogênio e um grupo R (R: cadeia lateral), que difere um aminoácido de outro (Figura 1).

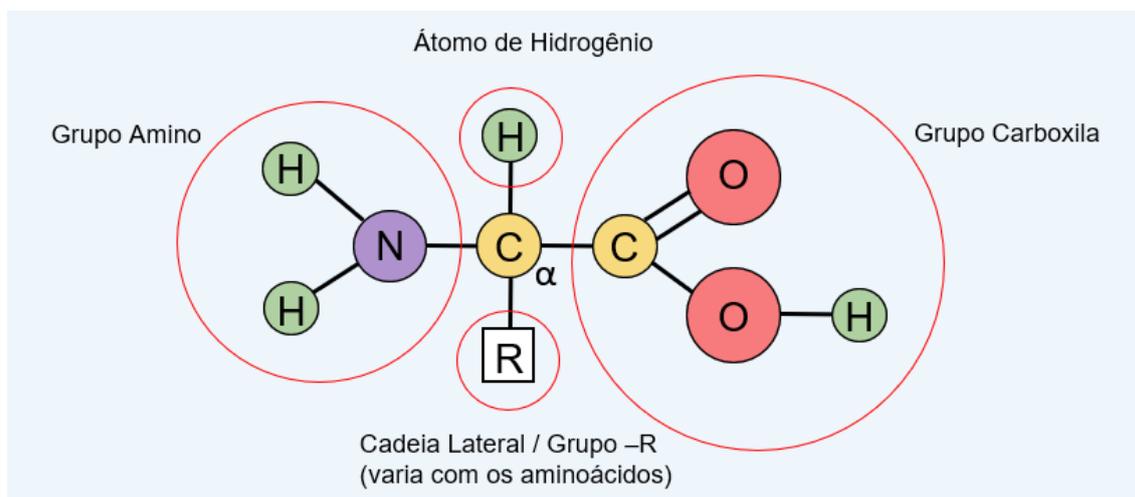


Figura 1 - Estrutura geral de um aminoácido. Carbono α quiral (quatro ligantes diferentes) ligado aos grupos: carboxila, amino, átomo de hidrogênio e cadeia lateral R.

Fonte: Adaptado de: Yassine Mrabet (2007). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AminoAcidball.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

Devido ao arranjo tetraédrico dos orbitais ligantes ao redor do átomo de carbono α , os quatro grupos diferentes podem ocupar dois arranjos espaciais únicos, e assim, os aminoácidos possuem dois possíveis estereoisômeros.

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

geralmente pequenos (peptídeos de parede celular bacteriana) e alguns peptídeos antibióticos. Isômeros D e L são tão distintos quanto as mãos direita e esquerda, para um dado organismo e a formação de subestruturas repetitivas e estáveis em proteínas, geralmente requer que seus aminoácidos constituintes sejam de uma série estereoquímica (NELSON; COX, 2014). Para as ciências de alimentos, além das características apresentadas, existem outras importantes questões. O gosto de um aminoácido é influenciado por sua configuração molecular, aminoácidos com gosto doce, geralmente são da série D, em contrapartida, aminoácidos amargos são geralmente pertencentes à série L.

Os isômeros L de aminoácidos são especificamente sintetizados pelas células pelo fato de os sítios ativos das enzimas serem assimétricos, possibilitando reações estereoespecíficas. No homem, somente as formas L-aminoácidos são absorvidas pelo trato gastrointestinal, contudo, algumas proteínas que são submetidas à alta temperatura podem apresentar resíduos de aminoácidos na forma D, o que resulta na redução de seu valor nutricional.

Ainda com relação às propriedades químicas dos aminoácidos, os mesmos podem ser classificados de acordo com as propriedades de seus grupos R, em especial as suas polaridades em pH biológico próximo a 7,0. Esta polaridade dos grupos R é altamente variada, existindo desde altamente polares e hidrofílicos, a apolares e hidrofóbicos, sendo então classificados em cinco principais classes (Figura 3). Vale destacar que na figura, o grupo R está representado na forma predominante em pH 7,0 e o grupo R da histidina está apresentado como não carregado, entretanto devido ao seu pKa (6,0), uma fração significativa possui carga positiva em pH 7,0.

CAP. 4 - PROTEÍNAS

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

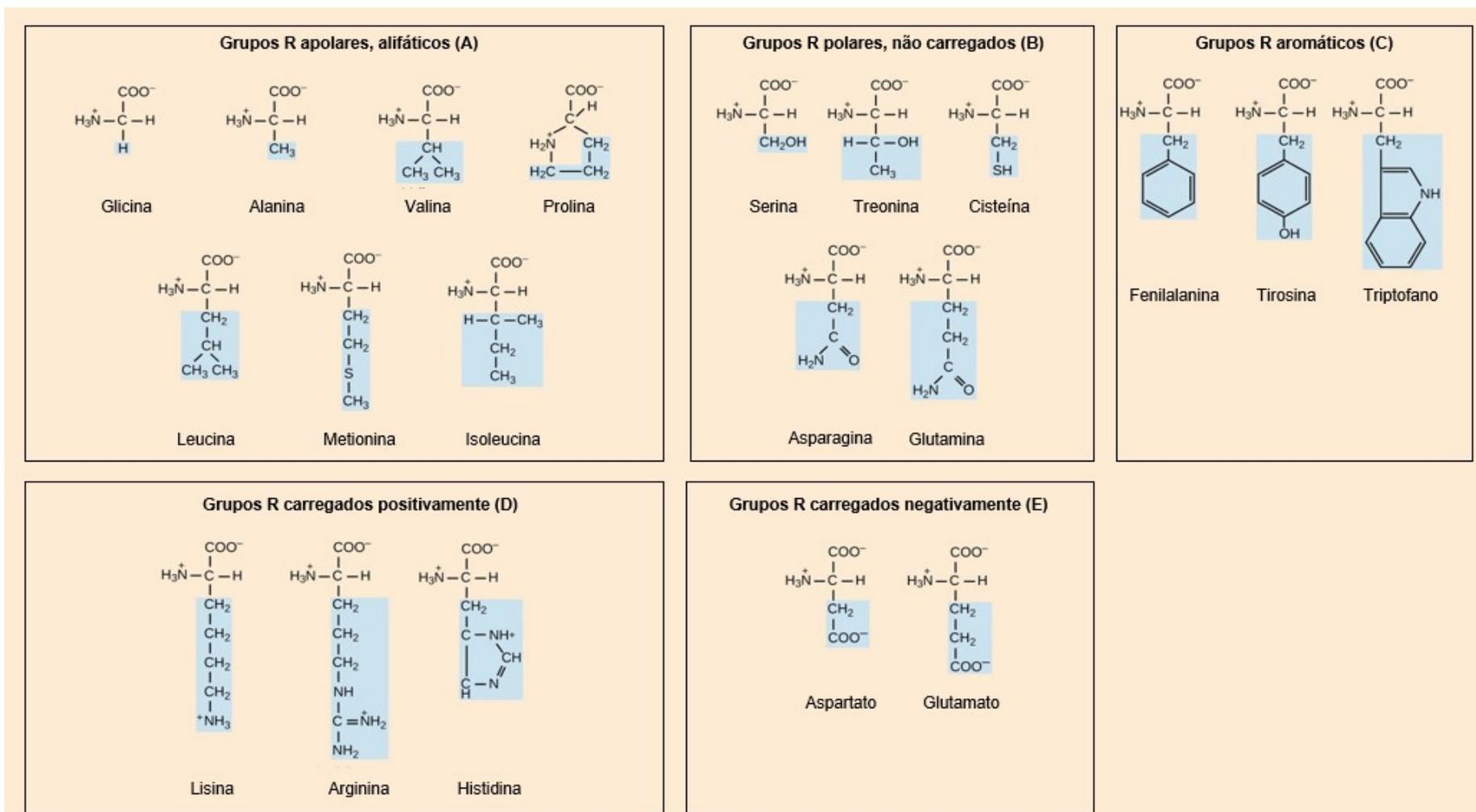


Figura 3 - Classes dos aminoácidos de acordo com o grupo R. As fórmulas estruturais apresentam o estado de ionização predominante em pH: 7,0. As regiões sombreadas correspondem aos grupos R. A) Aminoácidos com cadeias laterais apolares, alifáticos, B) Aminoácidos com cadeias laterais polares, não carregados, C) Aminoácidos com cadeias laterais aromáticas, D) Aminoácidos com cadeias laterais carregadas positivamente (cadeias laterais básicas) e E) Aminoácidos com cadeias laterais carregadas negativamente (cadeias laterais ácidas).

Fonte: Adaptado de: CNX OpenSTAX (2016). Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Figure_03_04_02.jpg. Acesso em 07 abr. 2021.

4.2.1 Aminoácidos com cadeia laterais apolares, alifáticos

Os aminoácidos pertencentes a este grupo (Figura 3A) possuem cadeia lateral que não apresenta a capacidade de doar ou receber prótons, de participar de alguma ligação iônica ou ainda, formar ligações de hidrogênio. Por serem apolares, estas cadeias laterais promovem interações hidrofóbicas.

Nas proteínas encontradas em soluções aquosas, as cadeias laterais apolares dos resíduos de aminoácidos em questão tendem a se agrupar no interior da proteína como resultado da hidrofobicidade dos grupos R. Nesse sentido, o interior da proteína é preenchido por estes grupos R na medida em que há o enrolamento proteico, o que ajuda a estabelecer sua forma tridimensional. Por outro lado, em ambientes hidrofóbicos, como no interior de uma membrana, os grupos R apolares se localizam na superfície da proteína.

Leucina, isoleucina, valina e alanina têm grupos R com tendência a aglomerar entre si nas proteínas, estabilizando através de interações hidrofóbicas, a estrutura proteica. A metionina possui um grupo R tioéster apolar e a glicina apresenta uma cadeia lateral pequena o que não chega a contribuir de modo satisfatório com as interações hidrofóbicas. Por fim, com relação à prolina, sua cadeia lateral e seu grupo α -amino forma um anel, o que diferencia esse aminoácido dos demais por conter um grupo imino, ao invés de amino. Adicionalmente, a característica estrutural da prolina interrompe as hélices α (descrita na seção de estrutura secundária de proteína) presentes nas proteínas globulares, contribuindo assim com a formação da estrutura fibrosa do colágeno.

4.2.2 Aminoácidos com cadeias laterais polares, não carregados

Em pH neutro, os aminoácidos deste grupo (Figura 3B) apresentam carga líquida igual a zero; apesar de que, em pH alcalino, a cadeia lateral do aminoácido cisteína possa perder um próton. Os aminoácidos deste grupo são mais solúveis em água, ou mais hidrofílicos, já que possuem grupos funcionais capazes de formar ligações de hidrogênio com a água. A serina e treonina possuem um grupo hidroxila que é capaz de estabelecer ligações de hidrogênio. Outra possibilidade de estabelecer pontes de hidrogênio é por meio das cadeias laterais da glutamina e da asparagina que contém, cada qual, um grupo carbonila e um grupo amida. A cisteína também pode estabelecer ligações de hidrogênio por meio de seu grupo sulfidril, o qual é um importante sítio ativo

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

de muitas enzimas. A cistina, um dímero formado a partir dos grupos -SH oxidados de duas cisteínas presentes em proteínas, possui uma ligação cruzada denominada ponte-dissulfeto (-S-S-).

Cadeias de oligossacarídeos (ver Capítulo 2) se ligam a glicoproteínas através de um sítio de ligação nos aminoácidos, sendo este, o grupo hidroxila no caso da serina e treonina e na asparagina, o grupo amida. Além disso, o grupo fosfato pode se ligar ao grupo hidroxila polar da serina e da treonina e muitas enzimas apresentam como sítio ativo a cadeia lateral da serina.

4.2.3 Aminoácidos com cadeias laterais aromáticas

A princípio, todos os aminoácidos deste grupo (Figura 3C) podem estabelecer interações hidrofóbicas por suas cadeias laterais serem relativamente hidrofóbicas. Em algumas enzimas contendo o resíduo de tirosina, o grupo hidroxil presente neste aminoácido pode formar ligações de hidrogênio, sendo desta forma, um importante grupo funcional. Ao se comparar a polaridade entre os aminoácidos deste grupo, se observa que a fenilalanina é a que apresenta menor polaridade em decorrência da tirosina e do triptofano apresentarem um grupo hidroxil e um átomo de nitrogênio no anel indólico, respectivamente.

4.2.4 Aminoácidos com cadeias laterais carregadas positivamente (cadeias laterais básicas)

Aminoácidos presentes neste grupo (Figura 3D) apresentam cadeias laterais aceptoras de prótons. Em pH 7,0 (fisiológico), lisina e arginina se encontram com carga positiva por estarem completamente ionizadas.

A histidina é o único aminoácido que possui uma cadeia lateral ionizável com valor de pK_a próximo da neutralidade o que permite estar carregada positivamente, quando não carregada, em pH 7,0. Assim, dependendo do ambiente iônico fornecido pela proteína, sua carga pode variar. Essa característica, faz com que resíduos de histidina facilitem várias reações enzimáticas, por agir como aceptor/doador de prótons.

4.2.5 Aminoácidos com cadeias laterais carregadas negativamente (cadeias laterais ácidas)

Os aminoácidos deste grupo (Figura 3E), aspartato e glutamato, se comportam como ácidos, sendo, portanto, doadores de prótons. As cadeias laterais destes aminoácidos se apresentam totalmente ionizadas, com carga líquida negativa em pH 7,0, sendo que cada um dos aminoácidos apresenta um segundo grupo carboxil.

4.2.6 Aminoácidos incomuns

Os aminoácidos até aqui apresentados, correspondem aos primários, mais usuais; contudo, há possibilidade de se encontrar resíduos de aminoácidos oriundos de modificação de resíduos já incorporados em um polipeptídeo.

Estes aminoácidos incomuns apresentam importantes funções: a) o derivado de prolina, 4-hidroxiprolina, é encontrado no colágeno, b) o derivado da lisina, 5-hidroxilisina, que além do colágeno, pode ser encontrado em proteínas de parede celular de plantas, c) a 6-*N*-metil-lisina que faz parte da miosina, d) o γ -carboxiglutamato, encontrado em proteínas que se ligam ao Ca^{2+} , além de ser encontrado na protrombina, proteína que faz parte da cascata de coagulação sanguínea, e) a desmosina, presente na elastina, sendo derivada de quatro resíduos de Lisinas e, f) a selenocisteína, já descrita no início deste capítulo, sendo especial pelo fato de não ser formado por modificações pós-sintéticas e sim, introduzido à síntese proteica (Figura 4).



Facilitando o entendimento

O vídeo “*Amino acid structure*” publicado pela Khan Academy Medicine no link: <<https://www.youtube.com/watch?v=BbZB-WBVFSk>> apresenta a estrutura geral dos aminoácidos e o vídeo “*Classification of amino acids*”, também da Khan Academy Medicine, no link: <<https://www.youtube.com/watch?v=OPAvXQsPCqQ>> apresenta as possíveis classificações dos aminoácidos quanto a sua polaridade e comportamento acidobásico.

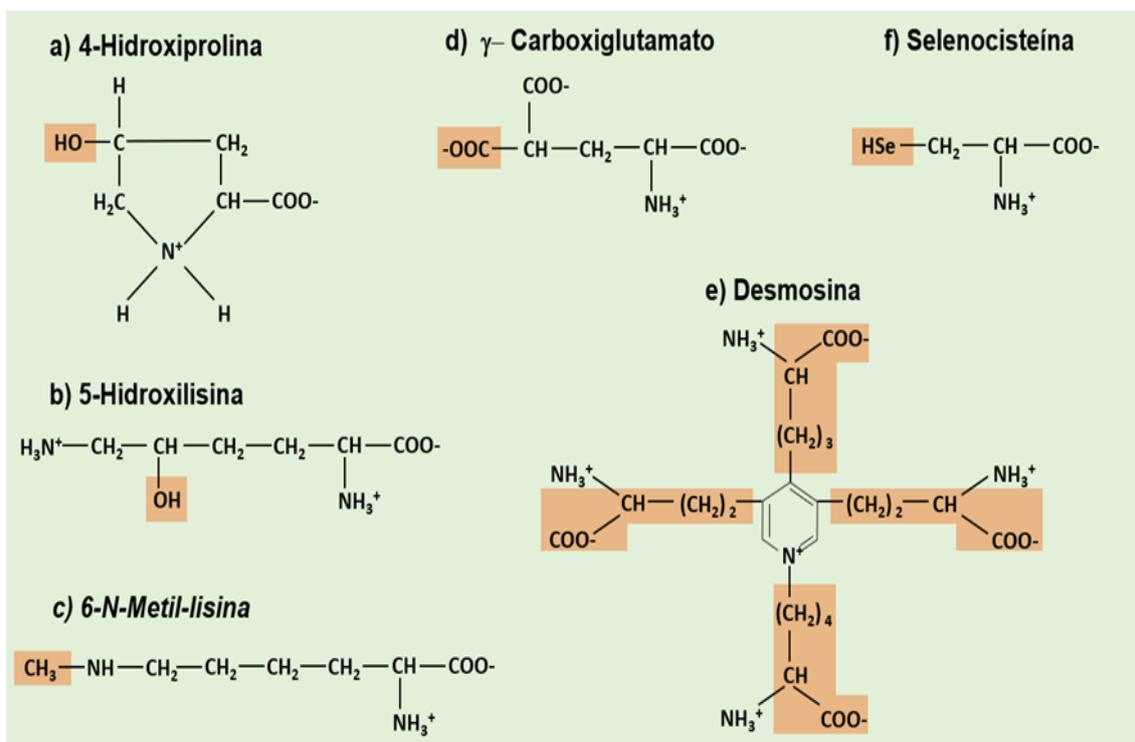


Figura 4 - Aminoácidos incomuns formados a partir das modificações de aminoácidos comuns.

Fonte: Autoria própria.

Alguns resíduos de aminoácidos específicos podem sofrer processos de adição de grupos químicos como o fosforil, metil, acetil, adenilil, ADP-ribosil, entre outros; o que influencia o grau de atividade de algumas proteínas que contêm estes aminoácidos (Figura 5). De modo específico, a fosforilação é de fundamental importância em processos regulatórios (NELSON; COX, 2014).

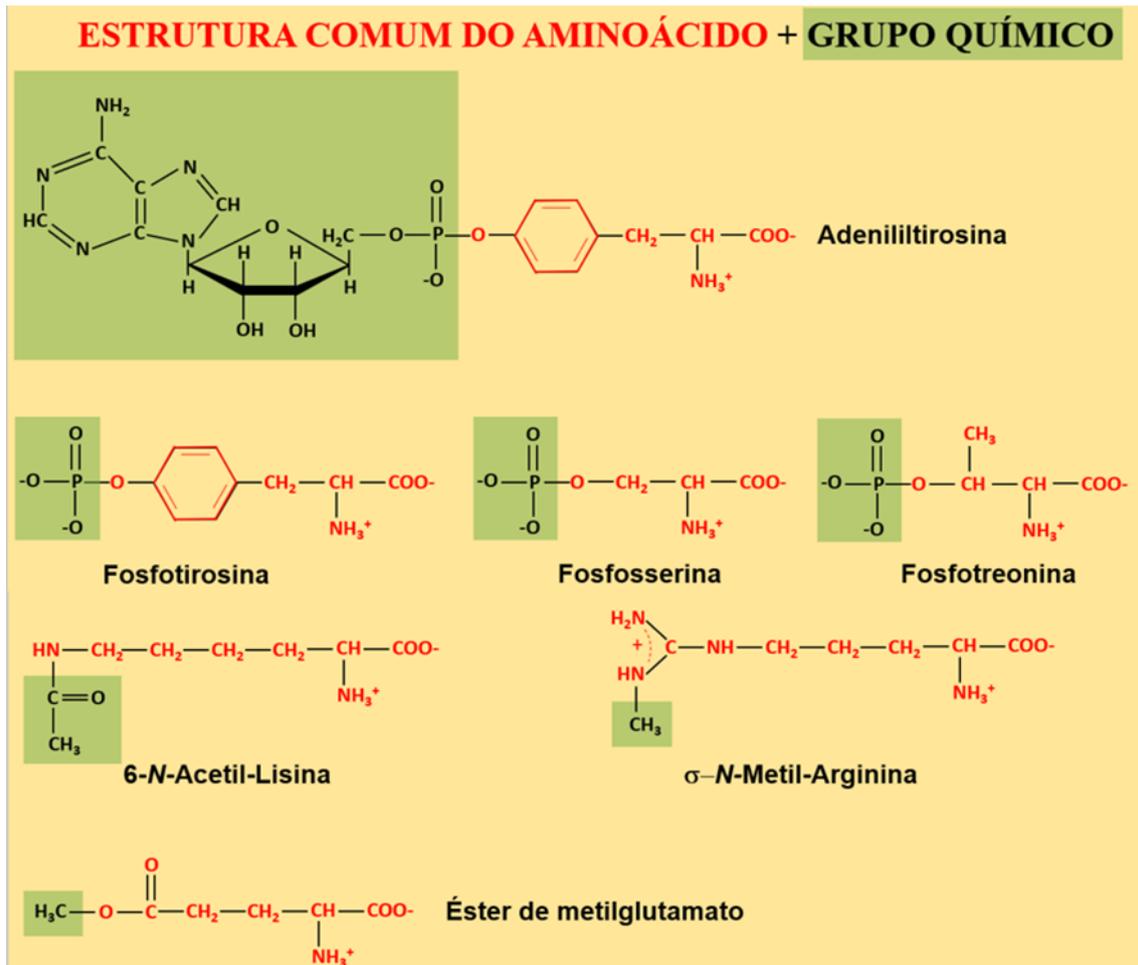


Figura 5 - Aminoácidos com modificações transitórias relacionados com a regulação da atividade proteica.

Fonte: Autoria própria.

4.2.7 Símbolos e abreviaturas dos aminoácidos

Uma grande dificuldade encontrada na química e bioquímica é aquela relacionada à complexidade das nomenclaturas para as diferentes moléculas. Isto pode ser facilitado quando se tem o conhecimento do processo usado, por exemplo, para se estabelecer as abreviaturas e símbolos. Abaixo, veremos como esse procedimento é empregado nos aminoácidos.

Cada aminoácido possui em seu nome uma abreviatura composta por três letras e um símbolo de uma letra. As regras usadas para se determinar estes códigos estão descritas a seguir:

- a) Quando um determinado aminoácido é o único que apresenta um nome com uma **letra** específica, essa **letra** será utilizada como símbolo desse aminoácido. Exemplo: Valina: V (Quadro 1 e 2);

Quadro 1 - Aminoácidos: Símbolos e abreviaturas.

NOME	SÍMBOLO E ABREVIATURAS
Letra inicial específica	
Cisteína	Cis/Cys = C
Histidina	His = H
Isoleucina	Ile = I
Metionina	Met = M
Serina	Ser = S
Valina	Val = V
Letra inicial para os aminoácidos mais frequentes	
Alanina	Ala = A
Glicina	Gli/Gly = G
Leucina	Leu = L
Prolina	Pro = P
Treonina	Tre/Thr = T
Semelhança sonora	
Arginina	Arg = R (“aRginine”)
Asparagina	Asn = N (contém N)
Aspartato	Asp = D (“asparDic”)
Glutamato	Glu = E (“glutEmate”)
Glutamina	Gln = Q (“Q-tamine”)
Fenilalanina	Fen/Phe = F (Fenilalanine)
Tirosina	Tir/Tyr = Y (“tYrosine”)
Triptofano	Trp = W (duplo anel na molécula)
Letra mais próxima	
Aspartato ou asparagina	Asx = B (próximo a A)
Glutamato ou glutamina	Glx = Z
Lisina	Lis/Lys = K (próximo ao L)
Aminoácido indeterminado	X

Fonte: Autoria própria.

b) Se dois aminoácidos começam com a mesma **letra**, aquele que é naturalmente mais frequente terá como seu símbolo sua **letra** inicial. Exemplo: glicina e glutamato. Como a glicina é mais frequente, ela terá como símbolo a letra G (Quadro 1 e 2);

c) Nomes com sons semelhantes. No caso, alguns símbolos de uma letra soam, em inglês, de forma semelhante ao início do nome do aminoácido que representam (Quadro 1 e 2);

d) Os outros aminoácidos não incluídos nos itens acima, tem seus símbolos através de uma letra, a qual será aquela mais próxima possível, no alfabeto, à letra inicial do aminoácido correspondente. Ademais, para os aspartato ou asparagina é atribuído a letra B (próximo do A), para o glutamato ou glutamina é atribuída a letra Z e para aqueles aminoácidos não-identificados, é atribuído a letra X (Quadro 1 e 2).

Quadro 2 - Abreviatura de aminoácidos.

Aminoácido	Abreviatura de três letras	Abreviatura de uma letra
Alanina	Ala	A
Arginina	Arg	R
Asparagina	Ans	N
Ácido aspártico / Aspartato	Asp	D
Ácido glutâmico/ Glutamato	Glu	E
Cisteína	Cis ou Cys	C
Fenilalanina	Fen ou Phe	F
Glicina	Gli ou Gly	G
Glutamina	Gln	Q
Histidina	His	H
Isoleucina	Ile	I
Leucina	Leu	L
Lisina	Lis ou Lys	K
Metionina	Met	M
Prolina	Pro	P
Serina	Ser	S
Tirosina	Tir ou Tyr	Y
Treonina	Tre ou Thr	T
Triptofano	Trp	W
Valina	Val	V

Fonte: Autoria própria.

4.2.8 Propriedade acidobásica dos aminoácidos

A estrutura dos aminoácidos proporciona certas propriedades como a de doar ou receber prótons. Esta característica está vinculada ao fato de que os grupos amino e carboxil, juntamente com os grupos R ionizáveis, funcionem como ácidos e bases fracos em solução aquosa. Desse modo, tanto os aminoácidos envolvidos na ligação peptídica, quanto os aminoácidos livres podem atuar como tampões já que podem colaborar com a manutenção do pH pela capacidade de doar ou receber prótons em algum dos grupos mencionados. Substâncias que apresentam característica acidobásica são anfóteras, sendo denominadas de anfólitos.

Com relação ao número de hidrogênios ionizáveis, a glicina é um exemplo de α -aminoácido simples pelo fato de ter como grupo R um átomo de hidrogênio apenas e apresentar dois hidrogênios ionizáveis devido aos grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_3^+$, sendo assim chamado de ácido diprótico quando totalmente protonado (Figura 6). Outros aminoácidos podem ter outros hidrogênios ionizáveis de acordo com o grupo R. A medida em que aumenta o pH, os grupos ionizáveis da glicina sofrem desprotonação.

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

O primeiro a sofrer este processo é o -COOH, adquirindo uma carga negativa em sua forma desprotonada (-COO⁻). O segundo grupo ionizável é o -NH³⁺, que em valores de pH superior a 7,0, começa a sofrer desprotonação, perdendo a carga positiva (-NH₂).

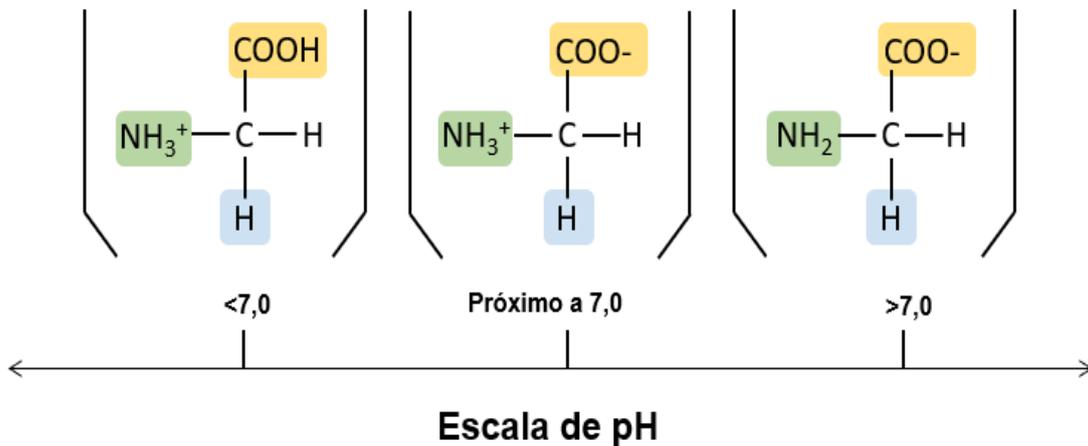
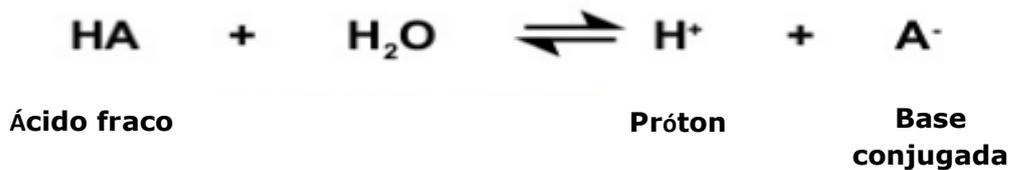


Figura 6 - Sequência de ionização do aminoácido glicina.

Fonte: Autoria própria.

Ao se analisar a estrutura de um aminoácido e sua ionização ocorrida durante a mudança de pH, é possível observar que aqueles grupos com capacidade de doar prótons (ácido), também podem, em estado desprotonado, receber prótons (base). Então, considerando a propriedade acidobásica dos aminoácidos, leva-se em conta a liberação de um próton por um ácido fraco:



Assim, a constante de dissociação do ácido, K_a é por definição:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

O valor de K_a , pode ser entendido da seguinte forma: quanto mais forte for um ácido, maior será o valor dessa constante, representando que grande parte do ácido foi dissociada. Por outro lado, quando o ácido é mais fraco, o valor do K_a será menor, informando que o ácido foi pouco dissociado. Por fim, a partir do valor dessa constante

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

é possível se obter uma relação quantitativa entre a concentração de um ácido fraco (HA) e sua base conjugada (A⁻) que é descrita pela equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Essa equação é usada para determinar o valor do pH de uma solução tampão, a partir do pK_a (a constante de dissociação do ácido) e de concentrações do equilíbrio acidobásica, do ácido ou base conjugada. Em termos didáticos, pK_a representa o valor de pH onde 50% de uma espécie química está 50% protonada (forma ácida) e 50% desprotonada (forma básica). Também, através da equação Henderson-Hasselbalch é possível avaliar como o pH de uma solução fisiológica responde a mudanças na concentração de um ácido fraco e/ou de sua base correspondente. Além disso, outra aplicação dessa equação reside no fato de se poder calcular as concentrações das formas iônicas de grupos ácidos e básicos em muitos compostos bioativos. Os compostos bioativos que se apresentam na forma não ionizada (não carregada) passam mais facilmente pela membrana plasmática. Assim, uma vez que há diferença no valor de pH dentro e fora da célula, é possível por meio desta equação determinar a quantidade deste composto encontrada em cada compartimento. Logo, pelas concentrações relativas das formas carregadas (ionizadas) e não carregadas (não ionizadas) é possível determinar a concentração efetiva da forma permeável de um composto bioativo em seu sítio de absorção (BERG et. al., 2014).

4.2.9 Curvas de titulação de aminoácidos

Os aminoácidos possuem curvas de titulação características uma vez que neste processo há adição ou remoção de prótons no meio onde se encontram, sendo assim, regiões tamponantes podem ser observadas.

Tampão é uma solução que resiste às variações de pH quando pequenas quantidades de ácido ou de base são adicionadas. Normalmente, o tampão é formado pela mistura de um ácido fraco e sua base conjugada. Assim, se for adicionada substância básica no tampão, o íon H⁺ do HA pode neutralizá-la, sendo o HA, convertido em A⁻. Se um ácido for adicionado em um tampão, a base conjugada, A⁻ o neutraliza, e a base é convertida a HA. Considere o ácido acético (CH₃-COOH) e sua base conjugada, o acetato (CH₃-COO⁻), como exemplo. Sabendo que ele possui pK_a igual a 4,76, isso significa que quando o ácido acético estiver em pH igual a 4,76, as

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

concentrações de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (protonado) e $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ (desprotonado) serão iguais na solução. Neste exemplo, a capacidade tamponante do ácido compreende valores de pH entre 3,76 e 5,76, ou seja, entre um ponto abaixo e um ponto acima do valor do pK_a (Figura 7).

Da mesma forma que o ácido acético, os aminoácidos também podem exibir a característica de tampão. Neste caso, eles possuem pelo menos dois grupos ionizáveis, o carboxil e o amino, sendo que para cada um deles há um valor específico de pK_a . Para o aminoácido alanina, por exemplo, o primeiro grupo a sofrer desprotonação em valores de pH baixos (menores que 7,0) é o grupo carboxil, que apresenta um valor de pK_1 de aproximadamente 2,3. Como ainda há o grupo amino para sofrer desprotonação, o seu pK recebe o número 2, portanto, pK_2 . No caso do pK_2 o valor é de aproximadamente 9,1 (Figura 8) (Nota: o pK_a para o grupo mais ácido (carboxil) é o pK_1 , o pK_a para o próximo grupo ácido (amino) é o pK_2 e o pK_a para o grupo R é o pK_R).

Assim, de acordo com o processo de ionização da alanina através de uma titulação (Figura 8), a região de tamponamento está entre 1,3 e 3,3 para o grupo carboxil e entre 8,1 e 10,1 para o grupo amino. Além disso, na forma II da figura 8, pode-se observar que a carga líquida da alanina em pH 6,0 é igual a zero. Esta forma, também denominada de *zwitterion*, é a forma isoelétrica, o que corresponde a uma carga líquida de zero.

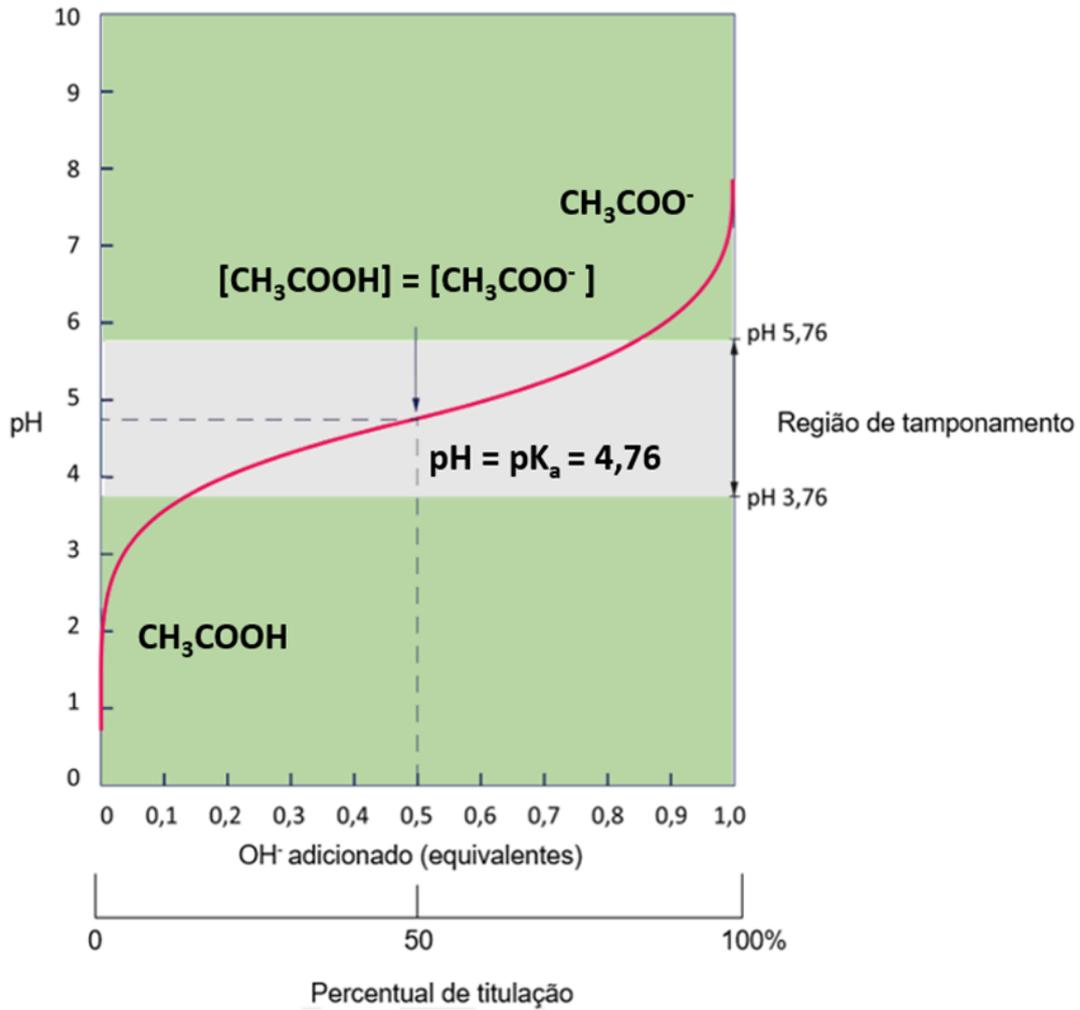


Figura 7 - Curva de titulação do ácido acético. A região sombreada entre 3,76 e 5,76 corresponde a região de tamponamento.

Fonte: Adaptado de Adaptado de: Zlir'a (2013). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titration_curve.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

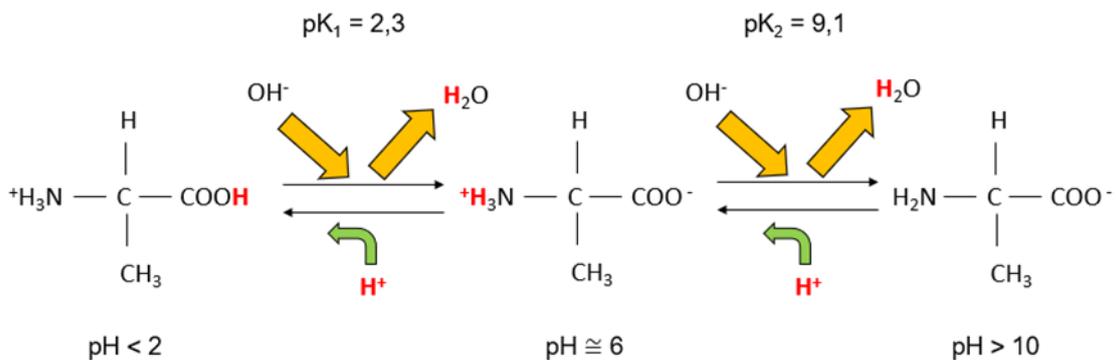


Figura 8 - Processo de ionização da alanina para os seus grupos ionizáveis de acordo com a mudança de pH.

Fonte: Autoria própria.

4.3 PEPTÍDEOS E PROTEÍNAS

Uma vez compreendida a estrutura, os grupos e as propriedades dos aminoácidos, já é possível entender como a interação entre estes aminoácidos formam os peptídeos e as proteínas, bem como a classificação de suas estruturas primária, secundária, terciária e quaternária.

4.3.1 Peptídeos

Os aminoácidos normalmente encontrados na natureza podem estabelecer ligações entre eles, sendo a primeira delas a peptídica.

A ligação peptídica é um exemplo de reação de condensação, onde se estabelece uma ligação amida (amídica) entre o grupo α -carboxila de um aminoácido e o grupo α -amino de outro aminoácido com a concomitante liberação de uma molécula de água (Figura 9).

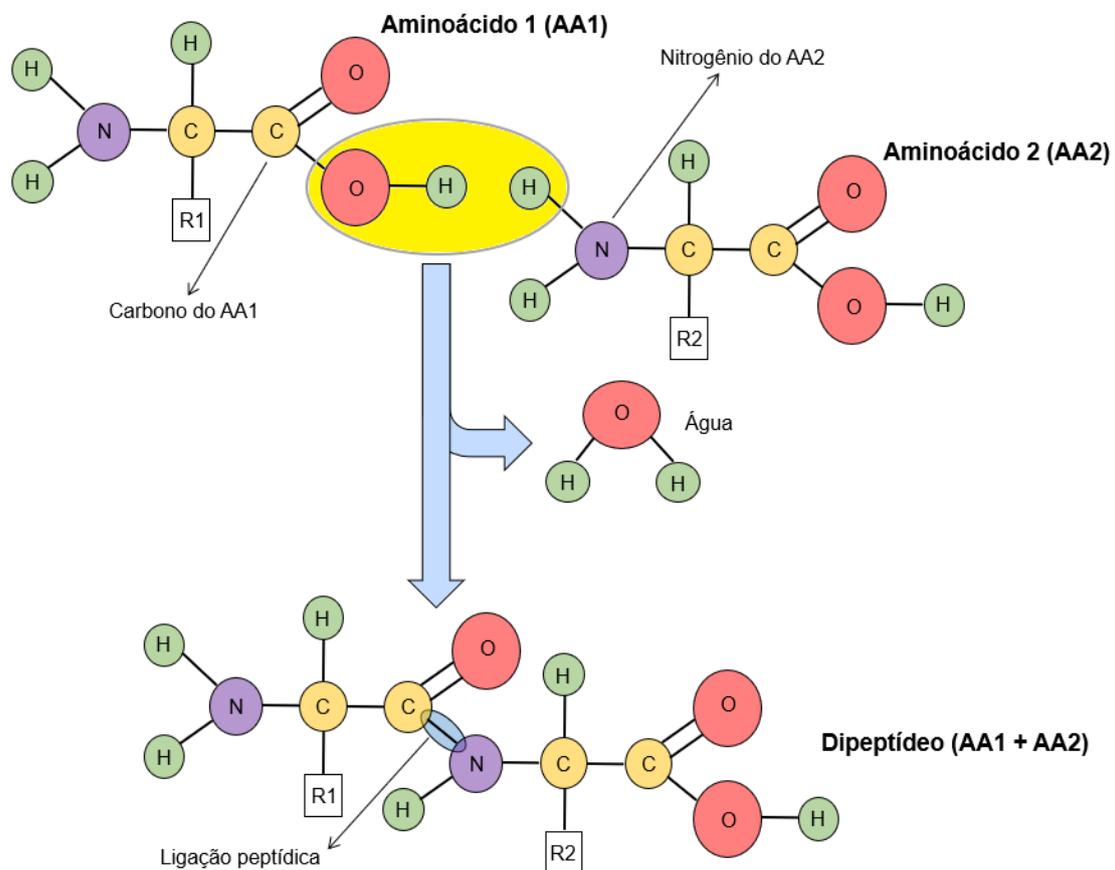


Figura 9 - Esquema de uma ligação peptídica com a consequente liberação de uma molécula de água.

Fonte: Adaptado de Yassine Mrabet (2007). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Peptidformationball.svg>. Acesso em 07 abr. 2021

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

Por ser uma ligação covalente, a peptídica é do ponto de vista químico, uma ligação rígida, de modo que aquecimento ou altas concentrações de ureia, ou seja, condições desnaturantes (ver seção “4.4 Desnaturação”), são incapazes de romper as ligações peptídicas. Essas ligações somente são rompidas, de forma não-enzimática, quando há exposição por longo período a ácidos ou bases fortes, em temperaturas elevadas (CAMPBELL; FARRELL, 2016).

Quando dois aminoácidos se ligam através da ligação peptídica, forma-se um dipeptídeo, três aminoácidos unidos por ligações peptídicas dão origem a um tripeptídeo, quatro aminoácidos, um tetrapeptídeo, cinco aminoácidos, um pentapeptídeo, e assim em diante. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), normalmente é estabelecido que peptídeo abrange a união de dois a cinquenta aminoácidos, sendo que dentro desta classificação, dois a vinte aminoácidos se refere a um oligopetídeo. Polipetídeos ou sequência específica de mais de cinquenta aminoácidos, é geralmente classificado como proteína, mas há diferentes utilizações destes termos na literatura científica (IUPAC, 1984).

Na figura 10 há uma representação de um pentapeptídeo onde pode se observar que por convenção, o resíduo de aminoácido da extremidade com o grupo α -amino livre é denominado de resíduo aminoterminal (*N*-terminal) e o resíduo de aminoácido com o grupo carboxil livre é denominado resíduo carboxiterminal (*C*-terminal). Um peptídeo ou proteína é sempre apresentado com a extremidade aminoterminal à esquerda e a carboxiterminal à direita (Figura 10).

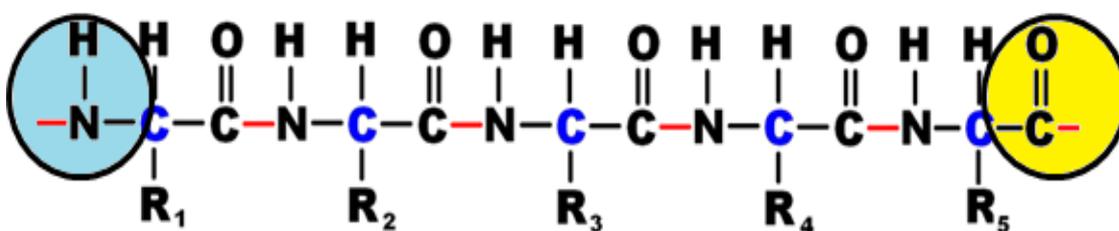


Figura 10 - Representação de um pentapeptídeo com as extremidades *N*-terminal (esquerda) e *C*-terminal (direita) em destaque. A sequência de resíduos de aminoácidos é lida da esquerda para a direita.

Fonte: Disponível em:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/32/SIMPLIFIED_PEPTIDE_CHAIN.png. Acesso em 07 abr. 2021.

Conforme mencionado, os peptídeos apresentam nos aminoácidos terminais grupos α -amino e α -carboxil livres, sendo possíveis de ionização. Entretanto, os aminoácidos não terminais apresentam estes grupos comprometidos com as ligações

Autores: Eduardo de Figueiredo Peloso, William Permagnani Gozzi, Bruno Martins Dala-Paula

peptídicas, portanto, não ionizam. Ao mesmo tempo, as cadeias laterais de alguns resíduos de aminoácidos podem sofrer ionização. Essas características permitem que os peptídeos possam ser diferenciados pelos seus comportamentos de ionização (CAMPBELL; FARRELL, 2016).

Uma vez que os peptídeos apresentam grupos ionizáveis, eles exibem propriedades acidobásicas, desta forma esse comportamento está vinculado não só aos grupos α -amino e α -carboxil livres como também aos seus grupos R ionizáveis. De forma similar aos aminoácidos livres, os peptídeos apresentam curvas de titulação características e um pH no qual não se deslocam em campo elétrico (pH isoelétrico - PI). Este aspecto permite diferenciar peptídeos e proteínas.

Um fato importante é que o valor de pK_a de um grupo ionizável de um determinado aminoácido pode alterar quando ele se torna um resíduo em um peptídeo pela perda de carga dos grupos α -amino e α -carboxil (envolvidos com a ligação peptídica), interação com outros grupos R, além de outros fatores relacionados com o ambiente onde se encontra o peptídeo ou a proteína em questão. A tabela 1 apresenta os valores de pK_a para os grupos ionizáveis nos diferentes aminoácidos mais encontrados nas proteínas, além de outras características.

Tabela 1 - Propriedades químicas, acidobásicas, e ocorrência dos aminoácidos mais comuns.

Aminoácido	Valores de pK _a			PI	Hidrofobicidade*	Ocorrência nas proteínas (%) ¹
	pK ₁ (-COOH)	pK ₂ (-NH ₃ ⁺)	pK ₃ (Grupo R)			
Grupos R apolares alifáticos						
Glicina	2,34	9,60		5,97	-0,4	7,2
Alanina	2,34	9,69		6,01	1,8	7,8
Prolina	1,99	10,96		6,48	1,6	5,2
Valina	2,32	9,62		5,97	4,2	6,6
Leucina	2,36	9,60		5,98	3,8	9,1
Isoleucina	2,36	9,68		6,02	4,5	5,3
Metionina	2,28	9,21		5,74	1,9	2,3
Grupos R aromáticos						
Fenilalanina	1,83	9,13		5,48	2,8	3,9
Tirosina	2,20	9,11	10,07	5,66	-1,3	3,2
Triptofano	2,38	9,39		5,89	-0,9	1,4
Grupos R polares não carregados						
Serina	2,21	9,15		5,68	-0,8	6,8
Treonina	2,11	9,62		5,87	-0,7	5,9
Cisteína	1,96	10,28	8,18	5,07	2,5	1,9
Asparagina	2,02	8,80		5,41	-3,5	4,3
Glutamina	2,17	9,13		5,65	-3,5	4,2
Grupos R carregados positivamente						
Lisina	2,18	8,95	10,53	9,74	-3,9	5,9
Histidina	1,82	9,17	6,00	7,59	-3,2	2,3
Arginina	2,17	9,04	12,48	10,76	-4,5	5,1
Grupos R carregados negativamente						
Aspartato	1,88	9,60	3,65	2,77	-3,5	5,3
Glutamato	2,19	9,67	4,25	3,22	-3,5	6,3

Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2014).

Leg.: PI: ponto isoelétrico; * Hidrofobicidade e hidroflicidade dos grupos R. Estes valores podem predizer a tendência de um aminoácido em buscar um meio hidrofóbico (valor +) ou um meio aquoso (valor -). ¹Ocorrência média em mais de 1,150 proteínas.

As diferentes funções atribuídas aos peptídeos e proteínas estão intimamente relacionadas com as suas sequências de aminoácidos. Entretanto, não há uma razão direta entre o número de resíduos de aminoácidos necessários para que haja uma função. Por exemplo, a combinação de três resíduos de aminoácidos (ex.: tirotropina), ou mesmo de dois (ex.: aspartame), é o suficiente para gerar um peptídeo funcional, embora existam proteínas que necessitem de centenas de resíduos para isso; de modo em que há grande variação no tamanho de peptídeos e proteínas que apresentam função biológica (CAMPBELL; FARRELL, 2016). O comprimento das cadeias polipeptídicas de proteínas é extremamente variável, sendo que a maioria das proteínas de ocorrência natural, apresentam número menor do que 2.000 resíduos de aminoácidos (Tabela 2).

Tabela 2 - Pesos moleculares e número de cadeias polipeptídicas de algumas proteínas.

Proteína	Peso molecular	Número de cadeias peptídicas
Citocromo C (humana)	13,000	1
Ribonuclease a (pâncreas bovino)	13,700	1
Lisozima (clara de ovo de galinha)	13.930	1
Mioglobina (coração de equino)	16,890	1
Quimotripsina (pâncreas bovino)	21,600	3
Quimotripsinogênio (bovino)	22,000	1
Hemoglobina (humana)	64,500	4
Albumina sérica (humana)	68,500	1
Hexoquinase (levedura)	102,000	2
RNA polimerase (<i>E.coli</i>)	450,000	5
Apolipoproteína B (humana)	513,000	1
Glutamina sintase (<i>E.coli</i>)	619,000	12
Titina (humana)	2,993,000	1

Fonte: Adaptado de Nelson e Cox, (2014).



Facilitando o entendimento – Fenilcetonúria!

O metabolismo de aminoácidos envolve algumas enzimas específicas, de modo que ausência de algumas pode provocar algumas doenças. O vídeo “Aula Estado – Fenilcetonúria”, publicado pelo Telessaúde Goiás no link: https://www.youtube.com/watch?v=WC3UDSiJ_1g apresenta as características da doença, incluindo sintomas, diagnóstico e outras implicações. Confira o vídeo para ampliar seus conhecimentos e conhecer a fenilcetonúria.

Com relação ao número de cadeias polipeptídicas, existem proteínas com apenas uma cadeia, enquanto outras apresentam duas ou mais. Naquelas onde há duas ou mais cadeias polipeptídicas, a união entre elas se dá por ligações não covalentes, e essas proteínas são chamadas de multi-subunidade. Dentro desta classificação, aquelas em que pelo menos duas subunidades são idênticas, recebe o nome de proteína oligomérica, e essas subunidades idênticas recebem o nome de protômeros.

Algumas proteínas além de serem compostas somente por aminoácidos (proteínas simples), também possuem grupos químicos de natureza não proteica (proteínas conjugadas), denominados grupos prostéticos que estão permanentemente ligados à proteína e fundamentais para a função desta. A classificação das proteínas conjugadas depende da natureza química de seus grupos prostéticos (Quadro 3).

Quadro 3 - Classes de proteínas conjugadas com seus grupos prostéticos

Classe	Grupo prostético
Lipoproteína	Lipídios
Glicoproteínas	Carboidratos
Fosfoproteínas	Grupos fosfato
Hemoproteínas	Heme (porfirina de ferro)
Flavoproteínas	Nucleotídeos de Flavina
Metaloproteínas	Ferro
-	Zinco
-	Cálcio
-	Molibdênio
-	Cobre

Fonte: adaptado de Nelson e Cox (2014).

4.3.2 Estrutura de proteínas

Praticamente todos os processos biológicos têm envolvimento proteico, o que é consequência da grande diversidade de funções atribuídas a esta classe de macromoléculas como por exemplo, estrutural, enzimática, de anticorpo, de matriz extracelular, motora, de transporte, hormonal, entre outras. A possibilidade de as proteínas desempenharem diferentes funções está intimamente relacionada com a estrutura química das mesmas, de modo que a alteração na estrutura proteica, pode comprometer gravemente sua função (CAMPBELL; FARRELL, 2016). Nos alimentos, as proteínas também contribuem com diferentes características tecnológicas, a exemplo da formação de espuma, textura característica, emulsificação dentre outras.

A estrutura das proteínas é o resultado de interações químicas entre seus aminoácidos, formando uma estrutura quimicamente estável e que em meio biológico tem

um papel funcional, mas que geralmente requer uma interconversão entre duas ou mais formas estruturais, dependendo da proteína. Ou seja, a visão de que as proteínas possuem uma estrutura tridimensional imutável e estática deve ser descartada. Para tanto, é fundamental a compreensão dos diferentes níveis hierárquicos, conceitualmente usados, para facilitar o entendimento dessa incrível macromolécula. Os níveis são denominados de estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias (Figura 11).

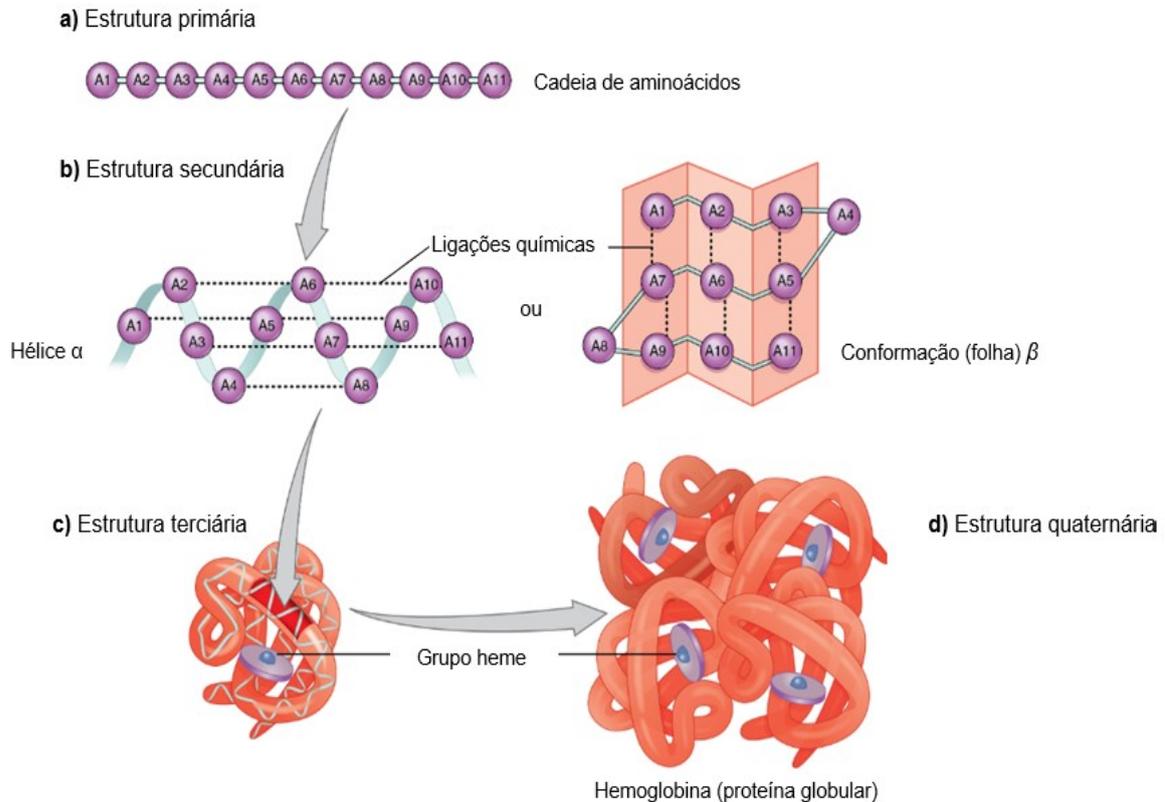


Figura 11 - Níveis estruturais de proteínas. A) Estrutura primária: sequência específica de resíduos de aminoácidos unidos por ligações peptídicas e em alguns casos, ligações dissulfeto; B) Estrutura secundária: resultado de outras interações químicas além das descritas na primária, sendo principalmente as ligações de hidrogênio; C) Estrutura terciária: conformação adquirida devido outras interações químicas além das descritas anteriormente e; D) Estrutura quaternária: ocorre quando duas ou mais cadeia polipeptídicas se interagem quimicamente.

Fonte: Adaptado de: OpenStax College, (2013). Disponível em:

https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:225_Peptide_Bond-01.jpg. Acesso em 07 abr. 2021.

A sequência de aminoácidos em uma cadeia polipeptídica se traduz em uma estrutura tridimensional de uma proteína que é estabilizada principalmente por interações não-covalentes. Apesar da grande diversidade estrutural proteica, alguns padrões estruturais comuns podem ser observados, o que ajuda a organizar o entendimento sobre a arquitetura proteica.

A conformação de uma proteína é o resultado do arranjo espacial de seus átomos, onde as possíveis conformações adquiridas representam qualquer forma estrutural que a proteína possa assumir sem que ocorra quebra de suas ligações covalentes. Quando diferentes moléculas se ligam às proteínas, estas sofrem diferentes conformações que resultam em uma estrutura termodinamicamente estável (isto é, com energia de Gibbs “G” menor). Essas alterações sofridas pelas proteínas são necessárias para que as ligações/interações com outras moléculas ocorram; o mesmo acontece para as proteínas com atividade enzimática. Alterações em seus diferentes níveis estruturais podem interferir nas características tecnológicas apresentadas por uma determinada proteína. Por definição, proteínas dobradas em qualquer conformação funcional é denominada de proteína nativa.

4.3.2.1 Estrutura primária de proteína

Uma sequência específica, definida de resíduos de aminoácidos unidos por ligações covalentes, do tipo peptídica e ligações dissulfeto (algumas vezes), descreve a estrutura primária de uma proteína (Figura 12).

A função de uma proteína está relacionada com a sua estrutura e que é definida pela sequência de aminoácidos, portanto, estrutura primária. Muitas doenças genéticas são resultado de sequências anormais de resíduos de aminoácidos alterando a conformação proteica o que pode levar a perda ou a redução da função normal da proteína. Assim, como mutações genéticas em animais, como em vacas, pode provocar alterações nas sequências de aminoácidos de alguma proteína presente no leite (consulte o Capítulo 13, para mais explicações sobre a formação das diferentes isoformas de caseína: A1, A2, por exemplo).

A ligação peptídica não possui carga e não fornece ou aceita prótons entre valores de pH de 2,0 a 12,0. Este aspecto demonstra que os grupos α -amino N-terminal e α -carboxila C-terminal são os grupos carregados presentes nos polipeptídeos, além dos grupos ionizáveis presentes nas cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos presentes (NELSON; COX, 2014).

Com relação à nomenclatura dos peptídeos, as sequências de aminoácidos são descritas da esquerda (N-terminal, grupo amino livre) para a direita (C-terminal, grupo carboxila livre). Também, quando se descreve um aminoácido presente numa cadeia peptídica, ele recebe o nome de “resíduo” de aminoácido. Ademais, os sufixos dos aminoácidos com -ina, -ano, -ico ou -ato são nomeados com sufixo em -il, embora o

aminoácido C-terminal não siga esta regra [ex.: tripeptídeo formado por valina (N-terminal), glicina e leucina (C-terminal) será descrito valil-glicil-leucina].

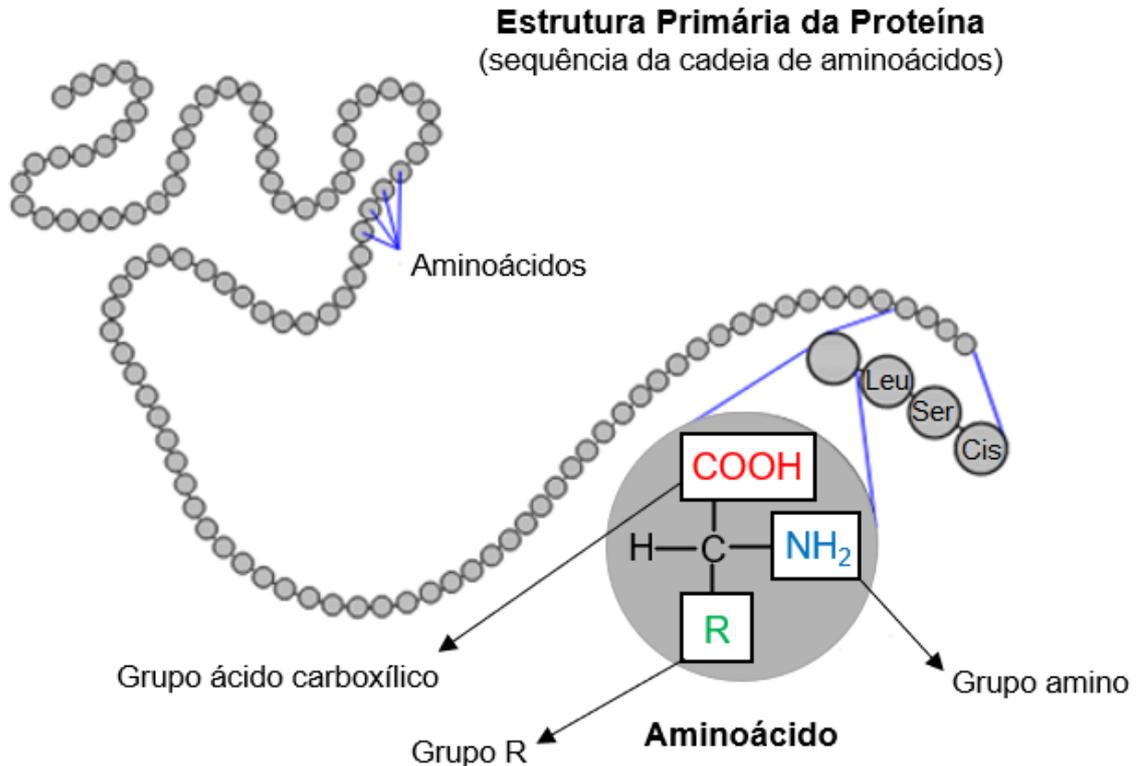


Figura 12 - Esquema de uma estrutura primária de proteína. Os resíduos de aminoácidos representados por bolinhas estão unidos por ligações peptídicas formando uma cadeia polipeptídica.

Fonte: Adaptado de: National Human Genome Research Institute (2007). Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/38/Protein_primary_structure.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Existem diferentes técnicas empregadas para se determinar a composição de aminoácidos de um determinado polipeptídeo. Como exemplo, uma amostra (polipeptídeo) é submetida à hidrólise ácida (ácido forte) a 110 °C por 24 horas, o que cliva as ligações peptídicas liberando aminoácidos individualmente, que posteriormente serão separados por uma coluna de cromatografia de troca de cátions e/ou de ânions. Em seguida, se realiza uma eluição (através do uso de soluções de crescente força iônica e pH) da coluna cromatográfica liberando os aminoácidos sequencialmente que serão quantificados por espectrofotometria (exemplo). Um analisador de aminoácidos é quem efetua esta análise. Esse tipo de análise é realizado para determinar a composição de aminoácidos e não o seu sequenciamento.

O sequenciamento de uma proteína também pode ser realizado identificando a sequência exata dos resíduos de aminoácidos que a constituem. Como exemplo de processos de sequenciamento, o uso de espectrometria de massas traz resultados excelentes e confiáveis.

Ainda com relação a sequência de resíduos de aminoácidos de uma proteína, o que sabe é que essa sequência não é absolutamente fixa ou invariável, de modo que há certa flexibilidade. Na população humana, cerca de 20 a 30% das proteínas são polimórficas, possuindo sequências de aminoácidos variáveis, sem que ocorram alterações substanciais na função proteica. Em espécies remotamente relacionadas, se observa proteínas com funções similares que podem apresentar grandes diferenças na sequência de resíduos de aminoácidos, bem como no tamanho. Por outro lado, a maioria das proteínas apresentam regiões críticas relacionadas com a sua função, cuja sequência de resíduos de aminoácidos é conservada (CAMPBELL; FARRELL, 2016).

A sequência de aminoácidos também costuma ser empregada para se classificar as proteínas em famílias. Assim, proteínas que apresentam suas sequências de resíduos de aminoácidos idênticas em 25% ou mais, fazem parte de uma família proteica, compartilhando pelo menos, características estruturais e funcionais.

Por fim, algumas sequências de aminoácidos podem ter papel de sinalização (sequência sinalizadora), determinando a localização celular, a modificação química e a meia-vida da proteína. Proteínas que apresentam sequência sinalizadora na porção N-terminal, normalmente são utilizadas para direcionar as proteínas para fora da célula, outras para a mitocôndria, superfície celular, entre outras localizações. Grupos prostéticos como os sacarídicos e lipídeos de glicoproteínas e lipoproteínas, respectivamente; possuem sítio de ligação proteico em sequências específicas de aminoácidos.

4.3.2.2 *Estrutura secundária de proteína*

O esqueleto polipeptídico constituído da cadeia de resíduos de aminoácidos ligados não possui uma conformação tridimensional ao acaso, ao contrário disso, o que se percebe é uma formação de arranjos regulares de resíduos de aminoácidos próximos uns dos outros denominados estrutura secundária (BERG *et al.*, 2014). Estes arranjos podem ser repetitivos ou não, no caso do primeiro, as estruturas secundárias mais comuns são as hélices α e as conformações β , e que são particularmente estáveis (Figura 13).

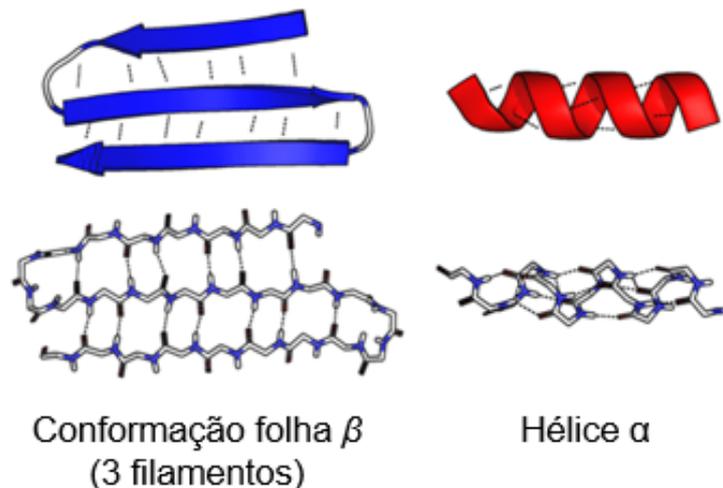


Figura 13 - Estruturas secundárias repetitivas mais comuns. Estrutura tridimensional das estruturas secundárias do tipo hélice α e conformação (folha) β .

Fonte: Adaptado de: Thomas Shafee, (2017). Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c5/Alpha_beta_structure_%28full%29.png. Acesso em 07 abr. 2021.

As estruturas secundárias não repetitivas, portanto, sem padrão regular, recebem o nome de indefinida ou espiral aleatória.

- Hélice α

Consistindo em um esqueleto polipeptídico central em espiral e bem compacto, com as cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos para fora do eixo central, a hélice α é a forma mais comum de hélices polipeptídicas encontradas na natureza. Na hélice α , cada volta é formada por 3,6 resíduos de aminoácidos, de modo que cada unidade que se repete se estende por cerca de 5,4 Å (unidade de distância) ao longo do eixo (Figura 14).

Neste tipo de estrutura secundária, a estabilidade conformacional se dá em virtude de uma ampla formação de pontes de hidrogênio. Essas ligações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de oxigênio das carbonilas e os hidrogênios das amidas das ligações peptídicas a quatro resíduos à frente no polipeptídeo. Com exceção das ligações peptídicas próximas às extremidades da hélice α , todas as demais estão envolvidas com as pontes de hidrogênio acima descritas, o que promove uma representativa estabilidade na estrutura. Vale ressaltar que a estabilidade da hélice se deve à coletividade das ligações de hidrogênio, já que individualmente, essa ligação é fraca. A estabilidade de uma hélice α pode ser influenciada por diferentes características que são descritas abaixo.

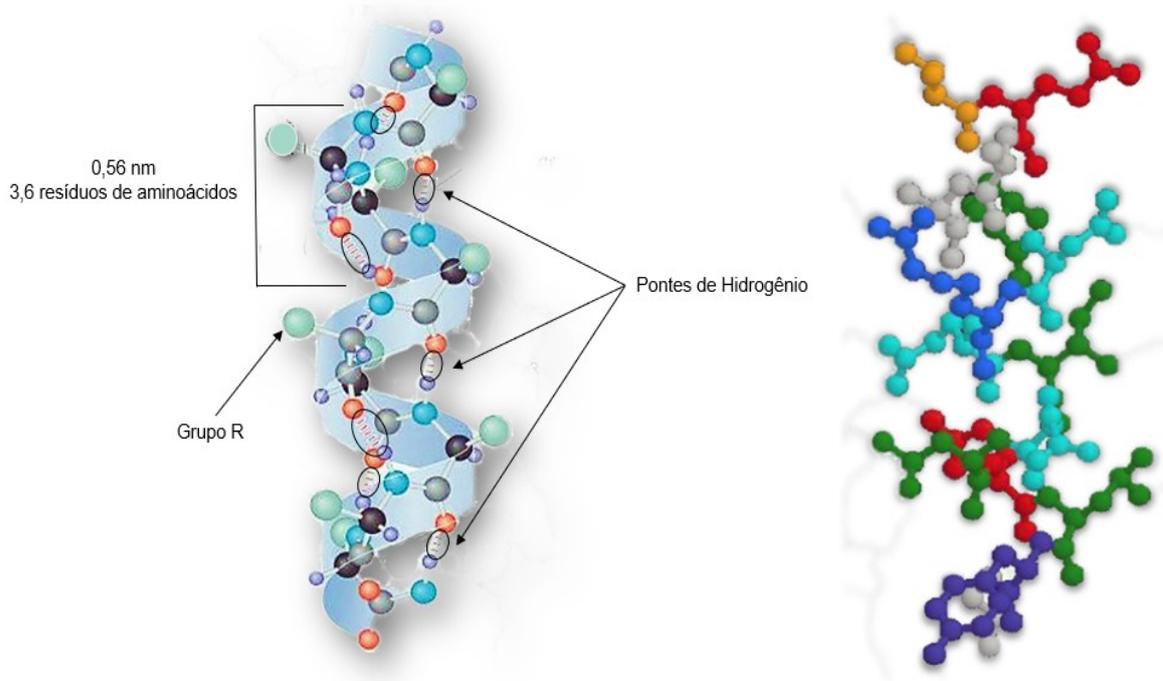


Figura 14 - Estrutura secundária hélice α - Representação das ligações químicas entre os átomos na hélice α , bem como a distância em cada volta da hélice.

Fonte: Adaptado de: The Open University (2020). Disponível em:

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/85/Alpha-helix.jpg>. Acesso em 07 abr. 2021.

Dependendo do tipo de resíduo de aminoácido presente na sequência polipeptídica, há possibilidade de “quebra” da hélice α , a exemplo do aminoácido prolina, já que seu grupo imino não é compatível com a espiral voltada para a direita da hélice, gerando deste modo uma torção que desestabiliza a hélice. Outro exemplo de aminoácido com rara frequência na hélice α , é a glicina. Este aminoácido apresenta uma alta flexibilidade conformacional tendendo a formar estruturas espiraladas. Esses exemplos evidenciam o fato de que nem todos os aminoácidos têm propensão intrínseca de formar uma hélice α em um polipeptídeo, resultado das propriedades dos grupos R. De todos os aminoácidos, a alanina é o que apresenta melhor tendência a formar hélice α (NELSON; COX, 2014).

Um fator importante relacionado à estabilidade da estrutura da hélice α , é o grupo R dos resíduos de aminoácidos pertencentes à sequência polipeptídica. Caso estejam muito próximos, resíduos de Asn, Ser, Thr e Cys, podem desestabilizar a hélice α , devido aos seus volumes e formas. Lys e/ou Arg próximos, por apresentarem grupos R carregados positivamente em pH 7,0, se repelem o que evita a formação de hélice α . Outro exemplo são os resíduos de Glu. Se uma cadeia polipeptídica possui uma longa sequência de resíduos de Glu, devido aos grupos carboxílicos estarem carregados negativamente em

pH 7,0, estes resíduos se repelem caso estejam adjacentes, impedindo assim, a formação da hélice α (NELSON; COX, 2014).

As interações que ocorrem entre as cadeias laterais de resíduos de aminoácidos são resultadas das torções de uma hélice. Essas interações ocorrem entre a cadeia lateral de um resíduo de aminoácido e a cadeia lateral do terceiro (às vezes quatro) resíduo adiante. Assim, resíduos de aminoácidos carregados negativamente se encontram a três resíduos de distância dos resíduos de aminoácidos carregados positivamente. O mesmo raciocínio se aplica para as interações hidrofóbicas que ocorrem entre resíduos de aminoácidos aromáticos que normalmente são espaçados de forma semelhante ao descrito para os resíduos de aminoácidos com carga positiva e negativa.

Cada ligação peptídica apresenta um dipolo elétrico que é alinhado por ligações de hidrogênio ao longo da hélice, levando a um dipolo livre ao longo do eixo helicoidal. Essa característica influencia na estabilidade da hélice α já que os quatro resíduos de aminoácidos de cada uma das extremidades da cadeia polipeptídica não participam das ligações de hidrogênio da hélice α de modo integral. O dipolo da hélice com suas cargas negativas e positivas ocorrem nos grupos carbonil e amino das extremidades carboxi e aminoterminal, respectivamente. Desse modo, resíduos de aminoácidos carregados positivamente são encontrados próximos a extremidade carboxiterminal onde apresentam interações estabilizantes com a carga negativa do dipolo da hélice; assim um aminoácido com carga negativa na extremidade carboxiterminal desestabilizaria o sistema. O mesmo raciocínio se aplica para a extremidade aminoterminal, contudo, com outras cargas.

- Conformação (folha) β

Neste tipo de conformação de estrutura secundária, onde todos os componentes da ligação peptídica estão envolvidos com pontes de hidrogênio; o esqueleto da cadeia polipeptídica está estendido na forma de zigue-zague, podendo estar arranjados lado a lado, o que lembra estruturas na forma de pregas. Na folha β , as ligações de hidrogênio são estabelecidas entre os segmentos adjacentes da cadeia polipeptídica e estes segmentos que levam a formação da folha β , se localizam próximos à cadeia polipeptídica, mas alguns podem estar distantes uns dos outros na sequência linear do polipeptídeo, podendo inclusive estar em cadeias diferentes. Lateralmente, o padrão criado é alternado, com relação aos grupos R dos aminoácidos adjacentes, já que eles se projetam em direções opostas na estrutura de zigue-zague (Figura 15).

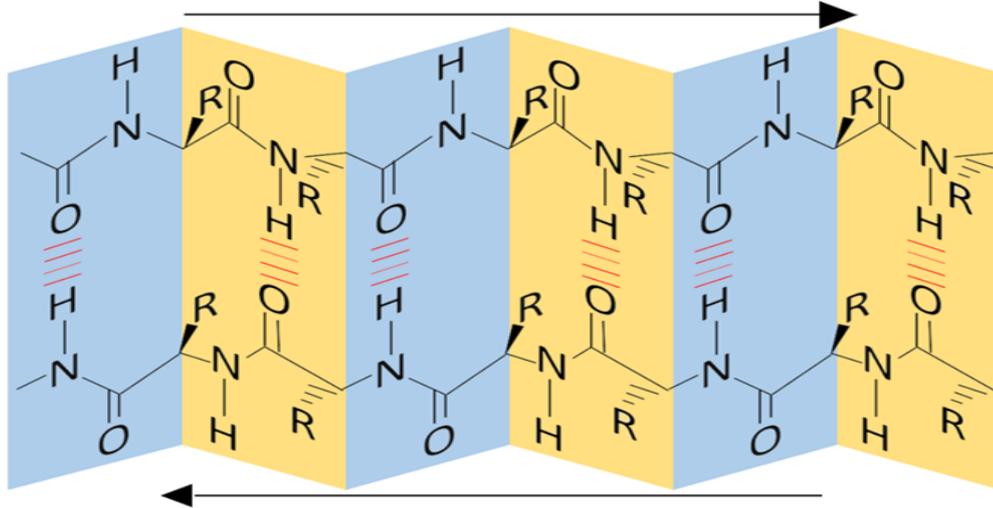


Figura 15 - Estrutura secundária do tipo conformação β . Representação do arranjo pregueado formado pelos planos das ligações peptídicas. A orientação das cadeias adjacentes (setas) de aminoterminal para carboxiterminal, mostrando as ligações de hidrogênio e os grupos R saindo do plano da folha β .

Fonte: Autoria própria.

A conformação β pode apresentar cadeias polipeptídicas adjacentes paralelas e antiparalelas com o sentido de orientação da extremidade aminoterminal para a extremidade carboxiterminal. Com relação aos aminoácidos presentes neste tipo de estrutura secundária, aminoácidos com grupos R pequenos, normalmente são encontrados nas superfícies internas de duas ou mais folhas β que estejam próximas em uma proteína, a exemplo dos aminoácidos glicina e alanina que apresentam os menores grupos R.

Uma outra característica observada para a estrutura β são as “voltas β ” que normalmente são encontradas em proteínas, como as globulares. Neste tipo proteico, a cadeia polipeptídica encontra-se com sua direção invertida e aproximadamente 1/3 dos resíduos de aminoácidos está em voltas ou alças. Estas “voltas” unem estruturas de folhas β e hélices α , e conectam dois segmentos adjacentes pelas extremidades de uma folha β antiparalela. Quatro resíduos de aminoácidos estão envolvidos nesta estrutura, onde o oxigênio carbonílico do primeiro resíduo forma uma ligação de hidrogênio com o hidrogênio do grupo amino do quarto resíduo (NELSON; COX, 2014). Não há ligação de hidrogênio entre os grupos peptídicos dos dois resíduos centrais de aminoácidos.

Os resíduos de aminoácidos mais comumente encontrados nas “voltas β ” são os de Gly e Pro devido ao fato da Pro apresentar ligações peptídicas que envolvem o nitrogênio imino o que facilmente assume uma configuração *cis* que é acessível para volta

fechada. No caso da glicina, sua presença se deve ao seu pequeno tamanho e ao fato de ser flexível.

As “voltas β ” estão localizadas na superfície proteica onde a água pode estabelecer ligações de hidrogênio com os grupos peptídicos dos dois resíduos de aminoácidos centrais da alça. Um outro tipo de volta é a γ , contudo, menos comum, e neste tipo há três resíduos de aminoácidos estabelecendo a ligação de hidrogênio entre o terceiro e o primeiro resíduo. Ainda, considerando a estrutura secundária, existem as chamadas de supersecundárias, que normalmente são produzidas pelo agrupamento das cadeias laterais de elementos estruturais secundários adjacentes a exemplo das proteínas globulares que combinam hélice α , folhas β e sequência de aminoácidos não repetitivas (Figura 16).

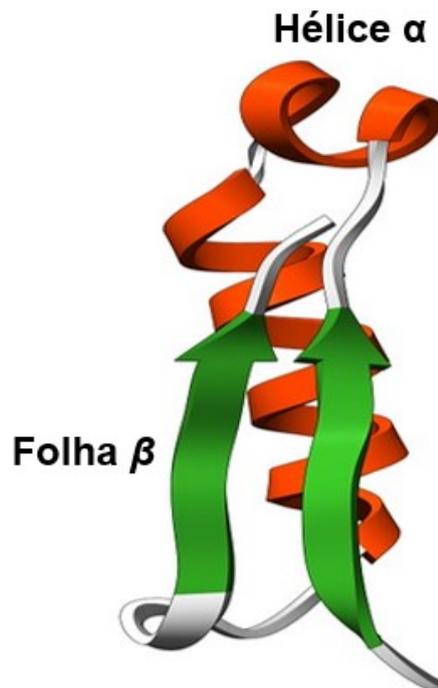


Figura 16 - Estrutura supersecundária: Interação entre os elementos α , β e α .

Fonte: Adaptado de: Ynse (2008). Disponível em:

<https://www.flickr.com/photos/ynse/2875830928>. Acesso em 07 abr. 2021.

4.3.2.3 Estrutura terciária de uma proteína

Estrutura terciária é o nome dado ao arranjo tridimensional de todos os átomos de uma proteína. O arranjo espacial dos resíduos de aminoácidos que são adjacentes em uma cadeia polipeptídica recebe o nome de estrutura secundária, mas, quando

compreendem aspectos de alcance mais longos na sequência de aminoácidos, dá-se o nome de estrutura terciária. Neste último, para se obter uma estrutura mais compacta, há necessidade de dobramentos do polipeptídeo, que são consequência da interação entre as cadeias laterais de resíduos de aminoácidos que estão distantes entre si e em diferentes tipos de estruturas secundárias. O número e a localização de resíduos de aminoácidos específicos como Gly, Ser, Thr e Pro determinam a localização das curvaturas (a exemplo da volta β) nas cadeias polipeptídicas.

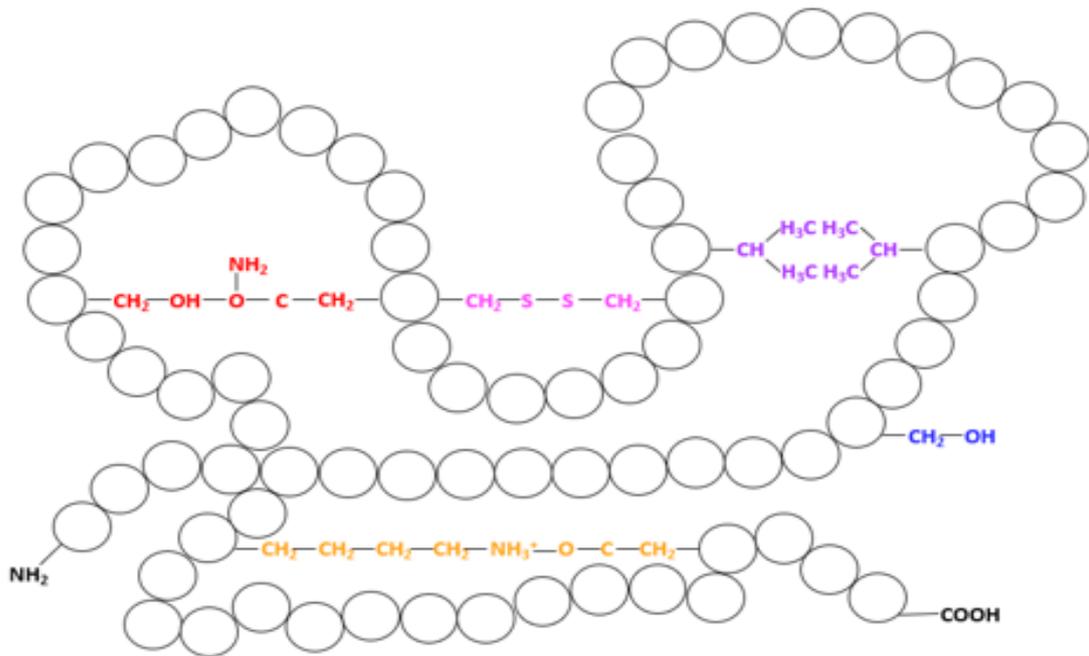
A manutenção da estabilidade das estruturas terciárias está vinculada a interações fracas e algumas ligações covalentes (ligação dissulfeto) entre os segmentos das cadeias polipeptídicas (Figura 17).

Na estrutura terciária de proteína, além das já comentadas ligações peptídicas e ligações de hidrogênio, outras interações químicas são levadas em consideração. A seguir, será discutida algumas características dessas interações químicas.

a) Interações iônicas: é um tipo de ligação baseada na interação eletrostática que ocorre entre íons de cargas opostas (positivos: cátions, negativos: ânions). Neste caso, um átomo ganha elétrons enquanto o outro perde. Assim, resíduos de aminoácidos com grupo R carregados negativamente (ex.: $-\text{COO}^-$), glutamato ou aspartato, podem interagir com resíduos de aminoácidos com grupo R carregados positivamente (ex.: $-\text{NH}_3^+$), a exemplo da lisina.

b) Ligações de hidrogênio: átomos de hidrogênio ligados a nitrogênio ou oxigênio em cadeias laterais de resíduos de aminoácidos, a exemplo dos aminoácidos treonina e serina, que possuem grupos alcoólicos; podem se ligar formando pontes de hidrogênio com o oxigênio dos grupos carboxila ou carbonila das ligações peptídicas, já que o oxigênio é rico em elétrons. Além disso, a solubilidade das proteínas aumenta em solução aquosa devido às ligações de hidrogênio entre o solvente aquoso e os grupos R polares localizados na superfície da proteína.

c) Pontes dissulfeto: esta ligação é do tipo covalente e ocorre entre resíduos de cisteína, por possuírem grupos sulfidril (-SH), formando assim o $-\text{S}-\text{S}-$ (ponte dissulfeto). Essa ligação ocorre em resíduos de cisteína que podem estar localizados em duas cadeias polipeptídicas diferentes. Neste caso, o dobramento das cadeias aproxima os resíduos de cisteína o que favorece a ligação. Outra possibilidade é que os resíduos de cisteína podem estar ainda distantes por muitos aminoácidos em uma única sequência primária de um polipeptídeo. Este tipo de ligação é extremamente importante, servindo como uma proteção extra, contra a desnaturação proteica, justamente por serem ligações químicas fortes, o que contribuem efetivamente para a estabilidade da estrutura.



Tipos de ligações

Ligações de Hidrogênio: grupos R polares nos aminoácidos formam ligações com outros grupos R polares.

Pontes dissulfeto: o aminoácido cisteína forma uma ponte com outro aminoácido cisteína através de seus grupos R.

Interações hidrofóbicas: estes aminoácidos se orientam em direção ao centro do polipeptídeo para evitar a água.

Ligações iônicas: grupos R carregados positivamente se unem.

Interações hidrofílicas: estes aminoácidos se orientam para fora para ficarem perto da água.

Figura 17 - Estrutura terciária de proteína: resultado de interações químicas dos grupos R dos resíduos de aminoácidos, como ligação iônica, ligação de hidrogênio, pontes dissulfeto, interações hidrofóbicas e hidrofílicas.

Fonte: Adaptado de Thomas Shafee, (2016). Disponível em:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/40/Tertiary_Structure_of_a_Protein.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

d) Interações hidrofóbicas: essas interações são facilmente entendidas quando se tem em mente a localização de uma determinada proteína. Uma proteína localizada em ambiente/solvente polar possui resíduos de aminoácidos com grupos R polares localizados na superfície da proteína estabelecendo interações com o solvente polar. Por outro lado, ainda neste exemplo, aminoácidos com grupos R apolares estão localizados no interior da

proteína estabelecendo interação entre si. Outro exemplo, seria uma proteína localizada em ambiente/solvente apolar. Neste caso, seria o inverso; de modo que resíduos de aminoácidos com grupos R apolares estão localizados na superfície, interagindo com o solvente e os com grupo R polares, no interior da proteína, interagindo entre si.

À medida que uma proteína é sintetizada ou mesmo após instantes, ela adquire uma conformação resultante do seu dobramento. As interações químicas acima mencionadas influenciam neste processo, em que várias possibilidades de dobramento são “testadas” até se atingir aquela mais favorável quimicamente, ou seja, com um baixo estado energético. Neste contexto, os resíduos de aminoácidos com seus grupamentos R desempenham papel importantíssimo, já que as interações entre essas cadeias laterais, determinam a conformação tridimensional de uma proteína funcional. Cadeias laterais carregadas com mesma carga tendem a se repelir, enquanto aquelas com cargas opostas tendem a se atraírem. Ao mesmo tempo, o dobramento proteico pode ocorrer sem auxílio, como o descrito neste parágrafo, ou com auxílio, o que depende da participação de um grupo especial de proteínas denominado de chaperonas (DEVLIN *et al*, 2011).

É interessante notar que quando uma proteína sofre um processo de desnaturação, perda de sua estrutura nativa/conformação, ela não retorna à conformação/dobramento nativo quando está de volta a uma condição favorável. Esta característica é intrigante já que a informação para o dobramento proteico está na sequência de resíduos de aminoácidos desta proteína. Sendo assim, por que ela não adquire de volta a conformação nativa? Uma explicação seria a possibilidade do dobramento ocorrer durante os estágios iniciais de síntese, ao invés de começar apenas após o término da síntese proteica completa. Aqui, os dobramentos “prematureos” poderiam impedir demais dobramentos e, outra possibilidade, seria as chaperonas. Essas proteínas, também conhecidas como proteínas de choque térmico, são fundamentais para 1) manter, por exemplo, a proteína desdobrada até o final de sua síntese, 2) agirem como catalizadores, favorecendo a velocidade nos estágios finais do processo de dobramento e, 3) proteger a formação de dobramentos improdutivos por impedir regiões expostas vulneráveis (CAMPBELL; FARRELL, 2016).

4.3.2.4 Estrutura quaternária de uma proteína

A conformação formada pela união de duas ou mais cadeias polipeptídicas recebe o nome de estrutura quaternária. Nas regiões de contato entre as cadeias polipeptídicas, há cadeias laterais apolares muito agregadas, ligações de hidrogênio e até ligações dissulfeto, sendo essas as forças que estabilizam este tipo de estrutura.

Várias proteínas são formadas por mais de uma cadeia polipeptídica, sendo que estas cadeias podem ser estruturalmente idênticas (protômeros) ou não. Proteínas formadas por somente uma cadeia polipeptídica recebe o nome de monomérica, enquanto as que são formadas por duas ou mais subunidades (cadeias polipeptídicas), recebe o nome de oligoméricas (oligômeros). Dentro das oligoméricas, existem as formadas por duas subunidades, que recebe o nome de dimérica; três subunidades, trimérica, entre outras. Além dessas, algumas proteínas recebem o nome de multimérica quando é formada por várias subunidades.

Com relação às subunidades que compõem uma proteína com estrutura quaternária; elas podem exercer um papel funcional, individualmente; ou ainda podem trabalhar em conjunto, como é facilmente verificado com a hemoglobina. Nesta proteína, a ligação do oxigênio com uma subunidade facilita a ligação com a próxima, num processo que recebe o nome de cooperatividade (Figura 18).



Facilitando o entendimento!

O vídeo “*Four levels of protein structure*” publicado pelo Khan Academy no link: <https://www.youtube.com/watch?v=O5gN-IK6uKs> apresenta os diferentes níveis de organização das proteínas, com destaque para as diferentes interações existentes entre os polipeptídeos, conforme abordado neste capítulo. Confiram o vídeo para auxiliar no entendimento do conteúdo estudado.

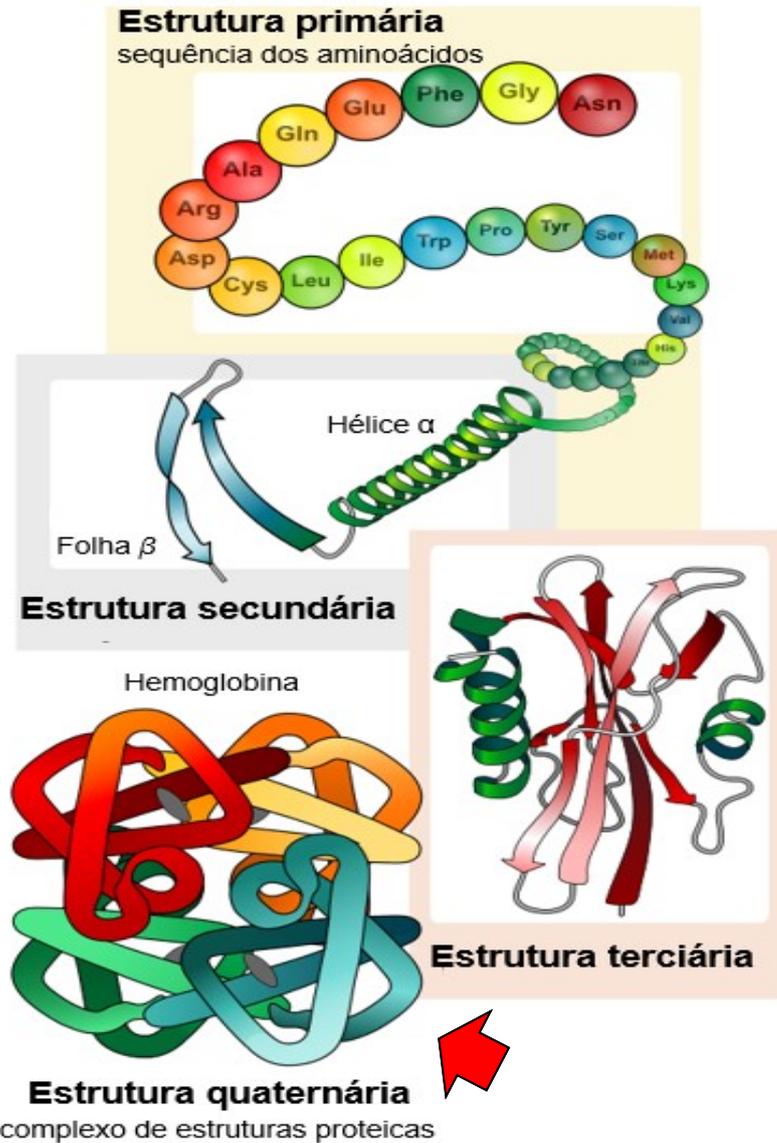


Figura 18 - Estruturas proteicas. Destaque (seta vermelha) para a estrutura quaternária, no caso a hemoglobina, com suas quatro subunidades e grupamentos prostéticos heme (grupo responsável pela ligação ao oxigênio).

Fonte: Adaptado de: LadyofHats, (2008). Disponível em: https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:225_Peptide_Bond-01.jpg. Acesso em 07 abr. 2021.

4.4 DESNATURAÇÃO

A estrutura de uma proteína é fundamental para sua atividade/função, de modo que alterações em sua estrutura podem comprometer sua funcionalidade. As proteínas exibem sua função em ambientes específicos, onde a temperatura, pH, concentração de determinados íons, água, são rigorosamente controlados e necessários. Assim, quando este ambiente sofre mudanças em suas condições, este ambiente por um todo, sofre com este processo, o que pode resultar em mudanças estruturais grandes ou pequenas nas

proteínas que ali se encontram. Mudanças pequenas que não alteram fortemente a arquitetura molecular é comumente considerada como adaptabilidade conformacional. Por outro lado, quando há alterações importantes nas estruturas secundárias, terciárias e quaternárias levando a uma perda da estrutura tridimensional de uma proteína, que seja suficiente para causar a perda de sua função, o processo é denominado de **desnaturação**. Este processo é, portanto, resultado da desorganização das estruturas proteicas e do desdobramento, sem que haja hidrólise das ligações peptídicas.

De modo geral, quando se pensa em desnaturação proteica se assume que a proteína perde sua atividade/funcionalidade, devido à perda de algumas propriedades. Quando se leva em consideração as proteínas alimentares, além da perda de algumas propriedades, as proteínas também perdem a sua solubilidade. Entretanto, para a indústria este processo é desejável uma vez que na interface óleo-água e ar-água há melhora nas propriedades emulsificantes e de formação de espuma. Por outro lado, há perda dessas propriedades quando se tem desnaturação térmica excessiva das proteínas de soja, contudo; neste tipo de desnaturação, verifica-se acentuada melhora na digestibilidade proteica de leguminosas. Se levarmos em conta a digestão, uma parcial desnaturação proteica, favorece este processo, aumento sua digestibilidade (DAMODARAN, 2019).

4.4.1 Desnaturantes

Várias são as condições que alteradas podem levar ao processo de desnaturação, como exemplo, a temperatura (calor), pressão hidrostática, cisalhamento, pH (ácidos ou bases fortes), solventes orgânicos, aditivos de baixo molecular, solutos orgânicos e detergentes.

4.4.1.1 Temperatura

O efeito do calor sobre as proteínas está relacionado com seu efeito, principalmente nas ligações de hidrogênio e nas interações eletrostáticas que são rompidas por serem exotérmicas por natureza. No caso das interações hidrofóbicas e endotérmicas, à medida em que se aumenta a temperatura, elas são estabilizadas. As interações hidrofóbicas têm sua força no intervalo de temperatura de 70–80 °C. Outro fator que também é influenciado pela temperatura é a entropia (grau de liberdade molecular de um sistema) conformacional que aumenta com a elevação da temperatura, o que leva a um estado desorganizado.

O efeito da temperatura quando analisado particularmente em algumas proteínas, mostra aspectos interessantes, como no caso das globulares. Nestas, a grande parte dos grupos carregados estão localizados na superfície proteica, portanto com exposição ao meio aquoso (dielétrico). Neste caso, a varredura dielétrica da água reduz as interações eletrostáticas atrativas e repulsivas entre os resíduos de aminoácidos, além da força iônica que reduz ainda mais essas interações. Outro fator que se deve levar em consideração é o fato de que como as pontes de hidrogênio são instáveis em meio aquoso, as interações hidrofóbicas é que garantem a estabilidade nas proteínas por criarem um meio dielétrico baixo. Assim, com o aumento da temperatura, se um meio não polar é mantido, as pontes de hidrogênio não sofrem ruptura. Em outras palavras, a desnaturação proteica promovida pelo aumento da temperatura não é influenciada normalmente pelas interações polares, apesar dessas interações serem afetadas pelo calor.

Quando há redução da temperatura, algumas proteínas podem sofrer desnaturação e dissociação reversíveis. À temperatura de 2 °C, a proteína de armazenamento da soja, glicinina, se agrega e precipita, se tornando solúvel quando a temperatura se eleva até atingir a do ambiente. Enzimas metabólicas importantes como a lactato desidrogenase e gliceraldeído fosfato desidrogenase, que são oligoméricas, em temperatura de 4 °C perdem grande parte de sua atividade, devido à dissociação de suas subunidades. Entretanto, quando essas proteínas são colocadas à temperatura ambiente, percebe-se a reassociação de suas subunidades após algumas horas, recuperando assim, suas atividades.

Outro fator a se levar em consideração com relação à estabilidade térmica das proteínas é a sua composição de aminoácidos. Aquelas que apresentam maior número de resíduos de aminoácidos hidrofóbicos, principalmente Val, Ile, Leu e Phe, costumam ser mais estáveis do que as que apresentam maior conteúdo de resíduos de aminoácidos hidrofílicos. O número percentual de alguns resíduos de aminoácidos reflete em uma maior termoestabilidade, onde a soma do número de percentual dos resíduos de Asp, Cys, Glu, Lys, Leu, Arg, Trp e Tyr tem correlação positiva, portanto, aumentando a estabilidade. Por outro lado, a temperatura de desnaturação é reduzida quando se correlaciona com a soma do número percentual de Ala, Asp, Gly, Gln, Ser, Thr, Val e Tyr.

Muitas proteínas resistem a altas temperaturas, por volta de 100 °C, a exemplo das proteínas de bactérias termofílicas e de arqueobactérias, e esta propriedade está relacionada também com a composição de aminoácidos, apresentando níveis mais baixos de Asn e Gln, quando comparadas aos organismos mesofílicos. Além disso, altos níveis de Ile e Pro são verificados em proteínas termoestáveis. Outra característica importante é o alto

número de resíduos de Pro, o que fornece rigidez a estrutura, de modo específico quando estão localizadas nas regiões de alça da cadeia proteica (DAMODARAN, 2019).

Proteínas com uma única subunidade normalmente tem reversibilidade no processo de desnaturação térmica. Quando essas proteínas são aquecidas durante um curto período a 100 °C ou aquecidas acima de suas temperaturas de desnaturação, e em seguida imediatamente resfriadas em temperatura ambiente, há recuperação completa de suas atividades. Mas se o aquecimento é realizado por um longo período a 90–100 °C, a desnaturação é irreversível.

A estabilidade das proteínas frente a desnaturação térmica também tem influência da água, onde se observa que proteínas que estão secas (em pó) são muito mais estáveis do que as que não estão. Este efeito é resultado da dinâmica proteica, já que sem água, as proteínas possuem uma estrutura estática, onde segmentos polipeptídicos apresentam restrita mobilidade.

Por fim, em soluções aquosas a adição de alguns sais e açúcares influenciam na termoestabilidade das proteínas. Assim, há aumento da temperatura de desnaturação quando se adiciona 0,5 M de NaCl às proteínas como β -lactoglobulina, globulina de aveia, albumina sérica e proteínas de soja; e estabilização proteica contra a desnaturação térmica ao se adicionar glicerol, glicose, lactose e sacarose.

4.4.1.2 Pressão hidrostática

Conforme discutido anteriormente, a desnaturação proteica provocada pelo aumento da temperatura, ocorre normalmente em um intervalo de 40–80 °C à pressão de uma atmosfera. Contudo, a desnaturação provocada pela pressão pode ocorrer em temperatura ambiente, se a pressão for alta. De modo geral, grande parte das proteínas, sofre desnaturação num intervalo de 1–12 kbar, mas o ponto médio da transição está no intervalo de 4–8 kbar (DAMODARAN, 2019).

A desnaturação proteica provocada pela pressão hidrostática é extremamente reversível, quando a pressão que foi aplicada é removida, com retorno da pressão atmosférica. Todavia, esse processo pode demorar algumas horas. Em proteínas oligoméricas, a pressão aplicada primeiramente provoca a dissociação das subunidades, e em seguida, a desnaturação. Para voltarem a ter atividades, as subunidades se reassociam e só depois de algumas horas ficam funcionais novamente.

Ao se analisar a estrutura de uma proteína globular, por exemplo, é possível notar que apesar dos resíduos de aminoácidos que fazem parte da cadeia polipeptídica estarem

compactados, há espaços vazios entre eles. Esse aspecto é o que torna as proteínas capazes de sofrer desnaturação pela pressão, já que são compressíveis e flexíveis. Uma vez que uma proteína globular é capaz de sofrer compressão pelo aumento da pressão hidrostática, há redução do volume da mesma, por volta de 30–100 mL/mol. Esse aspecto acontece pela hidratação dos resíduos de aminoácidos apolares que ficam expostos durante o desdobramento e pelo fim dos espaços vazios entre os resíduos de aminoácidos.

4.4.1.3 *Cisalhamento*

Batimento, amassamento, agitação, são exemplos de cisalhamento mecânico que podem causar a desnaturação proteica, sendo que nestes, há normalmente precipitação das proteínas que foram desnaturadas. Este processo é capaz de levar à desnaturação já que há adsorção, na interface ar-líquido, de moléculas de proteínas, além de ocorrer inclusão de bolhas de ar nas proteínas. Dependendo da flexibilidade proteica, já discutida anteriormente, as modificações de sua estrutura poderão ser maiores ou menores, sendo as de maior flexibilidade mais rapidamente propensas à desnaturação. Com relação à posição dos resíduos de aminoácidos neste processo; os de natureza polar se orientam em direção à fase aquosa, enquanto os de natureza apolar se posicionam em direção à fase gasosa (DAMODARAN, 2019).

4.4.1.4 *pH*

A variação no valor de pH também pode ser um agente desnaturante importante. Neste tipo de desnaturação, as ligações peptídicas são preservadas, mas outros tipos de interações sofrem ruptura, como 1) interações hidrofóbicas: rompida por detergentes, ureia e solventes orgânicos e; 2) ligações de hidrogênio: rompidas por extremos de pH já que modificam a carga líquida das proteínas promovendo repulsão eletrostática e assim a quebra das ligações de hidrogênio.

Quando as proteínas estão em seus pontos isoeletricos, elas são mais estáveis à desnaturação do que em outros valores de pH. O grau de desnaturação proteica é mais acentuado em valores extremos de pH alcalino o que é resultado da ionização dos grupos carboxílicos, sulfidril e fenólico, que na tentativa de se exporem mais ao ambiente aquoso, acabam por levar ao desdobramento da cadeia polipeptídica. A maioria das desnaturações provocadas por mudança de pH é reversível, desde que não extremas. Apesar disso, destruição de grupos sulfidril, hidrólises parciais de ligações peptídicas e desamidação de Asn e Gln podem levar a irreversibilidade (DAMODARAN, 2019).

4.4.1.5 Solventes orgânicos

As interações eletrostáticas, hidrofóbicas e as pontes de hidrogênio são altamente afetadas e de diferentes formas pelos solventes orgânicos. As interações hidrofóbicas entre os resíduos de aminoácidos na proteína são enfraquecidas, já que os solventes orgânicos aumentam a solubilidade das cadeias laterais desses resíduos com o solvente orgânico. Entretanto, há possibilidade de promoção e fortalecimento de pontes de hidrogênio peptídicas por alguns solventes orgânicos, a exemplo do 2-clorofenol que leva ao aumento de conteúdo de hélice α em proteínas do tipo globular (NELSON; COX, 2014). No caso das interações eletrostáticas, a ação dos solventes orgânicos pode ser explicada de dois modos, por aumentar a interação entre os grupos R de carga oposta e a repulsão de grupos R com mesma carga, através da redução da permitividade. Algumas enzimas são protegidas da desnaturação quando se adicionam baixas concentrações de alguns solventes orgânicos, enquanto em altas concentrações, há desnaturação, pelo efeito solubilizante das cadeias laterais apolares de resíduos de aminoácidos.

4.4.1.6 Aditivos de baixo peso molecular

Os compostos incluídos nessa classificação possuem efeito desestabilizador e estabilizador sobre a estrutura das proteínas (Quadro 4). Nesse caso, o mecanismo desses aditivos está relacionado às suas interações preferenciais com a superfície proteica e a fase aquosa. Os estabilizadores da estrutura proteica aumentam sua hidratação, enquanto se ligam fracamente na superfície da proteína, assim sua concentração ao redor da proteína é menor do que na solução. Uma vez que há esse gradiente de concentração, gera-se um gradiente de pressão osmótica ao redor da proteína o que leva ao aumento da temperatura de desnaturação térmica.

Quadro 4 - Efeitos estabilizantes e desestabilizantes da estrutura proteica por aditivos de baixo peso molecular.

Aditivos de baixo peso molecular	Estabilizadores	Desestabilizadores
Ureia		X
Hidrocloreto de Guanidina		X
Detergentes		X
Açúcares	X	
Sais neutros (sulfato, fosfato e fluoreto de sódio)	X (Cosmotrópicos)	
Sais neutros (brometo, iodeto, perclorato e tiocianato)		X (Caotrópicos)

Fonte: autoria própria.

Os desestabilizadores da estrutura proteica causam desidratação das proteínas por se ligarem à sua superfície, resultando a retirada de moléculas de água ao redor da proteína pela maior concentração de aditivo nessa região em comparação com o solvente. Quando esses aditivos interagem com a superfície proteica, de modo específico com os resíduos de aminoácidos não polares, há desdobramento proteico.

Quando há um aumento da força iônica em uma solução contendo proteínas, pela adição de sais neutros, as cargas provenientes da dissociação do sal interagem com cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos da proteína, o que reduz a interação entre as proteínas da solução. Deste modo, há aumento da solubilidade das proteínas no meio aquoso, sendo este fenômeno denominado de “*salting-in*”. Entretanto, caso haja grande aumento da força iônica devido à alta concentração de sal adicionado no meio contendo as proteínas, a água, por meio do seu poder de solvatação, interage tanto com os íons adicionados como com as proteínas. Contudo, a água tem maior tendência de solvatação com os íons. Nesse caso, uma vez que as moléculas de água estão interagindo com os íons, as proteínas começam a ter maior interação entre elas, resultando na redução da solubilidade no meio aquoso, e por consequência há precipitação delas. Esse aumento da força iônica com a insolubilidade proteica recebe o nome de “*salting-out*”.

4.4.1.7 Solutos orgânicos

As proteínas são desnaturadas pelos solutos orgânicos, especialmente ureia e cloreto de guanidina (GuHCl). Os mecanismos dessa desnaturação envolvem a ligação preferencial destes solutos orgânicos com a proteína desnaturada e a solubilização de resíduos de aminoácidos apolares nas soluções de ureia e de GuHCl. Neste último mecanismo, o que se observa é que uma vez que estes solutos são capazes de formar pontes de hidrogênio em alta concentração, eles rompem as pontes de hidrogênio da água, o que facilita a solubilização dos resíduos de aminoácidos hidrofóbicos. A desnaturação provocada por estes solutos normalmente é reversível, apesar da reversibilidade completa da proteína, que é induzida pela ureia, seja difícil de se ocorrer. A formação de cianato e amônio a partir da ureia, explica essa dificuldade, sendo o cianato responsável pela alteração da carga da proteína, por interagir com grupos amino (DAMODARAN, 2019).

Com relação a concentração de solutos orgânicos na desnaturação de proteínas globulares; o ponto médio de transição para a desnaturação na ureia e no GuHCl é de 4-6 M e 3-4 M, respectivamente. No caso da ureia e do GuHCl para se alcançar uma desnaturação completa, a concentração é de aproximadamente de 8 M e 6 M, respectivamente. Por outro lado, algumas proteínas globulares não são completamente

desnaturadas em 8 M de ureia, enquanto são desnaturadas para o GuHCl, na mesma concentração.

4.4.1.8 Detergentes

A desnaturação provocada pelos detergentes é irreversível, resultado de sua preferencial e forte ligação com a proteína desnaturada. O dodecil sulfato de sódio (SDS) é um exemplo de detergente com alto poder desnaturante, possuindo este efeito em faixa de concentração relativamente baixa (3-8 M) em proteínas globulares.



Facilitando o entendimento

A exposição das proteínas a agentes desnaturantes causa alterações importantes na estrutura proteica. Confira o vídeo “*Protein Denaturation*” publicado pelo canal “Careyourhealth7” no link: <https://www.youtube.com/watch?v=3IL_Df5ouUc>, apresenta informações interessantes sobre o assunto, assim como o vídeo: “*Protein Structure and Protein Denaturation HD Animation*”, publicado por Daniel Melesse no link: <<https://www.youtube.com/watch?v=O5uqdxQyJj8>>. Não deixe de conferir!

4.5 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PROTEÍNAS

Os seres humanos possuem diferentes hábitos e preferências alimentares, definidos a partir de inúmeros fatores, a exemplo dos culturais, econômicos/sociais, daqueles vinculados à saúde e aos atributos sensoriais dos alimentos. Sendo assim, pode-se considerar que o significado de um alimento, vai além do conjunto de nutrientes. da organização de sua matriz, das questões sociais e afetivas, perpassando também pelas especificidades sensoriais de cada um, que podem despertar o interesse ou a repulsa em cada indivíduo. As proteínas, nutriente foco desse capítulo, contribui com inúmeros atributos sensoriais dos alimentos, a partir das suas inúmeras propriedades funcionais.

O comportamento funcional das proteínas está intimamente relacionado com condições do meio, a exemplo do pH, força iônica, temperatura e/ou pressão, resultando em comportamentos imprevisíveis, mas que ao mesmo tempo, podem contribuir com um leque de aplicações na tecnologia de alimentos. Essa seção, irá apresentar e discutir

algumas de suas propriedades funcionais, assim como fatores do meio (alimento) que podem interferir em seu comportamento. O conhecimento do comportamento das propriedades tecnológicas das proteínas, quando submetidas em diferentes condições é essencial aos profissionais da área de alimentos, em especial, quando se deseja desenvolver novos produtos alimentícios. As diversas funções e aplicações das proteínas no processamento de alimentos são apresentadas no quadro 5.

Quadro 5 - Funções e aplicações de proteínas alimentares na tecnologia de alimentos

Função	Mecanismo	Alimentos	Tipo de proteínas
Solubilidade	Comportamento hidrofílico	Bebidas	Proteínas do soro de leite
Viscosidade	Ligação à água, forma e tamanho hidrodinâmico	Sopas, molhos de carne, molhos para salada, sobremesas	Colágeno
Ligação à água	Interações com a água (ligação de hidrogênio e hidratação iônica)	Bolos, pães, produtos cárneos embutidos e cozidos: salsichas e presuntos	Proteínas da carne (actina e miosina), proteínas do ovo
Geleificação	Retenção e imobilização de água, formação de redes	Carnes, géis, bolos, produtos de panificação, queijo	Proteínas da carne, do leite (caseína), do ovo
Coesão-adesão	Ligações hidrofóbicas, iônicas e de hidrogênio	Carnes, salsichas, massas, produtos assados	Proteínas da carne, do ovo e do soro de leite
Elasticidade	Ligações hidrofóbicas, ligações cruzadas dissulfeto	Carnes, produtos de panificação	Proteínas da carne e de cereais (formação do glúten)
Emulsificação	Formação de película e absorção nas interfaces	Salsichas, almôndegas, sopa, bolos, molhos	Proteínas da carne, proteínas do ovo, proteínas do leite
Formação e estabilização de espumas	Adsorção interfacial e formação de película	Chantilis, sorvetes, bolos, sobremesas, cervejas	Proteínas do ovo, do leite, do trigo, da cevada, como: proteína Z e LTP1
Fixação de lipídeos e aromas	Ligações hidrofóbicas, retenção	Produtos de panificação com baixo teor de gordura, <i>donuts</i>	Proteínas do leite, proteínas do ovo, proteínas de cereais

Fonte: Damodaran (2019); Silva; Ferreira; Teixeira (2006).

4.5.1 Emulsificação

Emulsões consistem em dois líquidos imiscíveis, a exemplo do óleo e da água, aos quais as gotículas são denominadas de fase dispersa e o líquido ao redor delas, de fase contínua. As emulsões são geralmente instáveis, com possibilidade de suas fases se

separarem ao longo do tempo, ocasionando a quebra da emulsão. Diversos alimentos e bebidas são naturalmente encontrados na forma de emulsão, como o leite, ou produzidos dessa forma, como maioneses e margarinas. Emulsões podem ser formadas tanto pela dispersão de componentes lipídicos numa fase aquosa, ou o contrário.

A partir do caráter anfifílico das proteínas, isto é, por possuírem em sua composição aminoácidos polares e não polares, essas macromoléculas podem contribuir em diferentes graus, com a formação e estabilidade das emulsões, considerando que emulsões são instáveis por natureza. Para isso, elas migram de forma espontânea para a interface água-lipídeo, adsorvendo-se na interface de ambos e estabilizando a dispersão, por interagir seletivamente com ambas as superfícies (separando assim, fisicamente a fase contínua da fase dispersa). Dessa forma, as proteínas contribuem com a manutenção da emulsão, evitando a coalescência das gotículas de gorduras.

O raciocínio lógico de que o principal fator responsável pelas propriedades emulsificantes de uma proteína estaria relacionado com a razão entre resíduos hidrofóbicos por hidrofílicos, não é aplicado na prática. Caso fosse, as proteínas vegetais, que possuem mais de 40% de resíduos de aminoácidos hidrofóbicos seriam excelentes surfactantes, melhores inclusive que proteínas do tipo albumina, a exemplo da ovoalbumina (origem animal) que contém menos de 30% de resíduos hidrofóbicos. Na prática, as atividades emulsificantes estão relacionadas também, com as características conformacionais de uma proteína, assim como a distribuição dos seus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos ao longo da cadeia polipeptídica.

Três atributos básicos são essenciais em uma proteína, para garantir excelente função surfactante, são eles:

- I. Capacidade de se adsorverem rapidamente à interface da emulsão (líquido-óleo);
- II. Potencial de se desdobrarem facilmente, a fim de se reorientar rapidamente na interface e;
- III. Capacidade de interação com moléculas adjacentes e formação de uma película coesiva e viscoelástica forte, capaz de resistir aos movimentos mecânicos e térmicos.

Algumas pequenas moléculas, com estruturas mais simples e bem definidas, isto é, contendo uma parte polar e outra apolar, como é o caso de alguns lipídeos (lecitina) que apresentam uma “cabeça” polar e uma cauda “apolar” são geralmente mais efetivas que proteínas, quando empregadas numa mesma concentração. Isto ocorre, devido à complexidade da estrutura proteica, que geralmente não apresenta uma distribuição da

parte polar e apolar tão bem definida como na lecitina, por exemplo, mas sim, distribuída de modo aleatório ao longo de toda a sua molécula.

A solubilidade de uma proteína, representa um aspecto importante com seu caráter emulsificante, no entanto, ainda não foi estabelecido um determinado grau de solubilidade para isso. Algumas observações contribuem com a associação positiva da solubilidade com o potencial emulsificante das proteínas, a exemplo da adição de NaCl (0,5 M) às proteínas miofibrilares (durante o processamento de embutidos cárneos emulsificados), que contribuem com o aumento de sua solubilidade e de sua capacidade de formar emulsão. Seguindo o mesmo raciocínio ligado à solubilidade, a proteína texturizada de soja possui baixa propriedade emulsificante, ligada à sua elevada insolubilidade.

Também existe certa associação do pH com a capacidade emulsificante das proteínas. Aquelas que apresentam elevada solubilidade no pH isoelétrico, a exemplo das proteínas da clara do ovo, geralmente possuem atividade emulsificante máxima nesse pH, devido à ausência de cargas finais das interações eletrostáticas entre suas moléculas, contribuindo com a formação de uma película altamente viscoelástica. No entanto, em alguns casos, as proteínas podem se flocular quando em pH equivalente ao seu ponto isoelétrico, reduzindo assim seu potencial como agente emulsificador. A elevada hidratação de algumas dessas proteínas inibe a floculação dessas proteínas.

A desnaturação parcial das proteínas (que não a deixe insolúvel), antes de agirem como emulsificantes também pode contribuir com o aumento dessa funcionalidade. Isso ocorre, devido ao aumento da flexibilidade de sua molécula, no entanto, a desnaturação excessiva pode agir de forma negativa, ao tornar a proteína insolúvel.

Uma molécula de proteína pode sofrer modificações químicas, a fim de aumentar sua propriedade emulsificante. A ligação covalente de compostos lipídicos com diferentes comprimentos contribui para o aumento do caráter hidrofóbico da proteína e sua propriedade de formar e estabilizar emulsões. Vários ácidos graxos saturados e insaturados têm sido utilizados para esse propósito, a exemplo do ácido caproico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico e formas oxidadas de ácido linoleico (JONGH; BROERSEN, 2012.)

4.5.2 Formação e estabilização de espuma

Espumas consistem na dispersão de bolhas de gás em um líquido, sendo que muitos bebidas e alimentos processados possuem a espuma como uma de suas características atrativas principais, a exemplo de sorvetes, suflês, musses, *marshmallows*,

cerveja e *chopp*. A estabilidade das espumas é determinada por um agente espumante capaz de formar uma camada de moléculas adsorvidas que separam as bolhas de ar da fase contínua líquida, semelhante à emulsificação (descrita na Seção 4.5.1).

Considerando essa propriedade funcional das proteínas, é importante diferenciar alguns termos. O poder “espumante” ou de “formar espumas” de uma proteína, está relacionado à sua capacidade de formar uma película fina e resistente na interface gás-líquido, fazendo com que grandes quantidades de bolhas de gás possam incorporadas. Por outro lado, seu poder de “estabilidade da espuma” indica a capacidade da proteína de estabilizar e manter uma espuma contra os efeitos gravitacionais mecânicos, responsáveis pela sua quebra ou ruptura, com drenagem do líquido.

Alguns fatores do meio estão diretamente associados com a formação e estabilização da espuma, dentre eles o pH (espumas estabilizadas por proteínas geralmente são mais estáveis no pH isoelétrico da proteína); concentração de sais (diferentes sais e teores afetam de forma distintas as proteínas, de modo que as proteínas globulares, como albumina do ovo e glúten, possuem sua capacidade de espumabilidade e estabilidade aumentada com a elevação da concentração de NaCl); presença de açúcares (de forma geral a adição de sacarose, lactose ou outros açúcares à solução proteica reduz a espumabilidade, mas contribui com sua estabilidade); a presença de lipídeos (em especial os fosfolipídeos em concentrações superiores a 0,5% reduzem as propriedades de formação de espuma, por serem mais ativos à superfície que as proteínas, diminuindo a adsorção das proteínas durante a formação da espuma); concentração de proteína (de forma geral, quanto maior for a concentração proteica, mais firme e estável será a espuma formada).

A hidrofobicidade de uma proteína é um fator importante para que realize de forma rápida e eficiente a etapa de adsorção para a interface ar-água, necessária ao processo de formação e estabilização de espuma. Dessa forma, estudos que investigaram a conjugação de proteínas com cadeias lipídicas têm se demonstrado eficaz para o aprimoramento dessa propriedade funcional.

Outro fator importante neste processo é a carga líquida da proteína, sendo que a carga mais alta retarda o processo de adsorção por meio das forças repulsivas elétricas envolvidas. Um estudo desenvolvido por Kudryashova *et al.* (2005) demonstrou que ovoalbumina com elevada agregação, tratada termicamente apresentou redução de dez vezes sua taxa de difusão para a interface, quando comparado com a proteína nativa. Contudo, os autores também observaram que a ovoalbumina agregada mantém se aderida à interface ar-água por tempo superior à proteína não agregada (com menor carga líquida).

Assim, a carga líquida da proteína consiste em mais um parâmetro que pode ser utilizado para controlar as propriedades reológicas de interfaciais de proteínas. Essa propriedade funcional de uma proteína é definida por um conjunto de fatores intrínsecos e extrínsecos às proteínas, que associados podem contribuir com a otimização das atividades de interface de ar e água das proteínas.

4.5.3 Agregação e gelificação

A agregação de proteínas é uma propriedade extremamente importante para as indústrias de alimentos, com a possibilidade de produção de alimentos com diferentes texturas. O gel é uma fase intermediária entre o sólido e o líquido, definido como sistema diluído que não se apresenta em estado constante de fluxo.

Geralmente os géis proteicos de alimentos são preparados por meio do aquecimento de uma solução proteica, relativamente concentrada. A proteína presente em seu estado “sol”, contém número limitado de grupamentos capazes de interagirem de forma não covalente para formar a rede. Esse estado é convertido ao “pró-gel” a partir de sua desnaturação, consistindo numa forma líquida viscosa em que um certo grau de polimerização e formação de gel já estão presentes. Além disso, esse estado pró-gel apresenta número maior de grupos funcionais expostos, com possibilidade de realizar ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. A conversão do sol em pró-gel é irreversível, por causa das inúmeras interações realizadas entre as cadeias proteicas desdobradas. A partir dessa etapa, há continuação da formação da rede, necessária com a gelificação da proteína. A partir então do resfriamento da solução para a temperatura ambiente ou de refrigeração, ocorre a formação de ligações não covalentes mais estáveis entre os grupos funcionais expostos da molécula,

As propriedades de gelificação das proteínas estão relacionadas ao fato deste polímero apresentar ligações cruzadas por meio de ligações covalentes ou de outro tipo, capazes de formar uma rede e reter moléculas de água e de outras substâncias com massa molecular pequena e semelhante. A agregação das proteínas pode atuar de forma essencial para induzir sua gelificação, assim como sua concentração no meio. A carga líquida e a estabilidade conformacional das proteínas também são parâmetros essenciais para induzir sua agregação. Os mecanismos de formação do gel, assim como a discussão mais detalhada desses parâmetros pode ser encontrada em Damodaran (2019) e Jongh e Broersen (2012).

4.5.4 Texturização

A conversão de um estado globular de proteínas para uma estrutura final física fibrosa, confere atributos sensoriais de textura similar ao da carne, caracterizado pela mastigabilidade, elasticidade, maciez e suculência.

Essa propriedade funcional é geralmente explorada em muitas proteínas vegetais, uma vez que, na maioria dos casos, elas não apresentam outras propriedades funcionais desejáveis à tecnologia de alimentos. Além disso, a texturização de proteínas vegetais, possibilitando aspectos sensoriais similares à carne, é de grande importância para atender a uma crescente parcela da população que tem adotado, por diferentes motivações, hábitos alimentares vegetarianos, assim como o estilo de vida vegano.

Um dos processos de texturização de concentrado proteico formado por proteínas globulares, consiste na formação de fibra (*spun-fiber*). Esse processo se inicia com aumento expressivo do pH para valores entre 12 e 13, sendo então o material armazenado por um período para que sua viscosidade aumente a partir da desnaturação proteica. A partir de então, é realizado o bombeamento para um dispositivo formado por uma placa com milhares de micro-orifícios. O extrusado fibroso é submetido a um banho com sal e ácido fosfórico com pH de 2,5, sofrendo coagulação imediata e se convertendo numa massa fibrosa. Na sequência esse material é amassado por rolos de aço, é lavado para remoção do excesso de acidez e sais, sofre adição de outros nutrientes (gorduras), assim como aromatizantes, corantes e ligantes. O material é aquecimento entre 80 e 90 °C para a gelificação da proteína adicionada como ligante e finaliza com a secagem e classificação por tamanho, para então ser envasado e comercializado.

Outro possível processo de texturização é a extrusão, que pode ser resumidamente descrita como o conjunto de processos compostos pela rápida cocção, contínua e homogênea, por meio de indução de energia térmica e cisalhamento. O material é então submetido à elevada pressão e temperatura por curto período, gerando alterações na forma, estrutura e composição do produto final. Proteínas vegetais texturizadas têm sido cada vez mais utilizadas como substitutos análogos de carne.

4.5.5 Fixação de aroma

De forma geral, as proteínas não apresentam características de sabor marcante, sendo na maioria das vezes insípidas e inodoras. Porém, essas macromoléculas podem ser ligar a compostos responsáveis pelo aroma. Essa propriedade pode contribuir positivamente, quanto negativamente para os produtos alimentícios, quando resultam em

off-flavors gerados por ligação de aldeídos, cetonas e álcoois provenientes do processo de oxidação de ácidos graxos insaturados. Essas moléculas orgânicas se ligam por meio de seus grupos carbonilas com as proteínas, gerando sabores indesejáveis. A ligação entre os compostos de sabor pode ser tão intensa, que resistem inclusive a determinados processos de extração.

A ligação de hexanal com proteínas de soja é uma das principais responsáveis pelo sabor descrito como: “gorduroso, semelhante a feijão” encontrado em muitos produtos de soja. Porém, essa propriedade funcional de fixação de aroma, pode ser explorada de forma a contribuir positivamente com a aceitação sensorial de muitos produtos alimentícios, sendo essencial para os análogos de carne que carregam em suas proteínas, compostos responsáveis pelo sabor típico de carne.

4.5.6 Outras propriedades funcionais

As proteínas podem ainda contribuir com outras propriedades funcionais durante o processamento de alimentos, a exemplo de: viscosidade, solubilidade e retenção de água. Estas propriedades não serão aprofundadas neste capítulo, mas podem ser encontradas com grande riqueza de detalhes em Damodaran (2019) e Castro (2018).

REFERÊNCIAS

- ACADEMIADECIENCIA. Anemia Falciforme. 2011. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=FBXcJN1ETa4>. Acesso em: 29 mar 2020.
- BERG, J.M.; STRYER, L.; TYMOCZKO, J. L. **Bioquímica**. 7 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014, 1114 p.
- BROWN, J. Proteína, suplementos, nutrição e muita discussão. Associação Brasileira de Nutrição. São Paulo. 2020. Disponível em: <https://www.asbran.org.br/noticias/proteina-suplementos-nutricao-e-muita-discussao>. Acesso em: 29 mar 2020.
- CAMPBELL, M. K.; FARRELL, S.O. **Bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016, 864 p.
- CASTRO, I.A. Proteínas, p. 117-171. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v.2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, 420 p.
- CHAMPE, P.C; HARVEY, R.A.; FERRIER, D.R. **Bioquímica ilustrada**, 3 ed., Porto Alegre: Artmed, 2006, 533 p.
- DAMODARAN, S. Proteínas, In: DAMODARAN, S; PARKIN, K.L. **Química de Alimentos de Fennema** – 5 ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2019, p.239-353

DANIEL MELESSE. Protein structure and protein denaturation HD animation. 2018. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=O5uqdxQyJj8>. Acesso em: 29 mar. 2020.

DEVLIN, T.M. **Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas**, 7 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2011, 1296 p.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN). Nomenclature and symbolism for amino acids and peptides. **Biochem. J.**, [s.l.], v. 219, 1984, p. 345-373. Disponível em: <http://bip.cnrs-mrs.fr/bip10/AA-BJ.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2021.

KUDRYASHOVA, E.V.; VISSER, A.J.W.G.; JONGH, H.H.J. Reversible self-association of ovalbumin at air-water interfaces and the consequences for the exerted surface pressure. **Protein Science**, [s.l.], v. 14, p. 483-493. Disponível em: <https://doi.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1110/ps.04771605>. Acesso em 29 mar. 2020.

MOREIRA, C.M.B. **Prions e as encefalopatias espongiformes transmissíveis**. Monografia – Curso de Biologia, Centro Universitário de Brasília. Brasília, p, 36, 2003.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**, 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2014, 1273 p.

PORTAL NEUROBIOLOGIA UFF. Neurotransmissores – GABA e glicina. 2016. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=nIKGU8lgEel>. Acesso em: 29 mar 2020.

PORTAL NEUROBIOLOGIA UFF. Neurotransmissores – Glutamato. 2016. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=nIKGU8lgEel>. Acesso em: 29 mar 2020.

QUIROGA, A.L.B. Proteínas. **Food Ingredients**. São Paulo, n. 22, p.58-90, 2012.

SASSO, R; BRITO, E. Aspartame. **Food Ingredients**. São Paulo, v.43, n.21, p.211-30, 2018.

SILVA, F.; FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; TEIXEIRA, N. Polipeptídeos e proteínas com influência na qualidade da espuma da cerveja e métodos analíticos utilizados no seu estudo. **Química Nova**, São Paulp-SP, v. 29, n. 6, p.1326-1331, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600030>. Acesso em: 29 mar. 2020.

TELESAÚDE GOIÁS. Aula estado – Fenilcetonúria. 2018. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=WC3UDSiJ_1g. Acesso em: 29 mar 2020.

UNIDADE DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS E QUÍMICA DE PROTEÍNAS (UFRGS). Uniprote, 2020. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/uniprote-ms/Content/02PrincipiosDeAnalise/espectrometria.html>. Acesso em: 29 mar /2020.

WENDY RIGGS. Endocrine 6 – Peptide hormones. 2015. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=TkRTXT669d4>. Acesso em: 29 mar 2020.

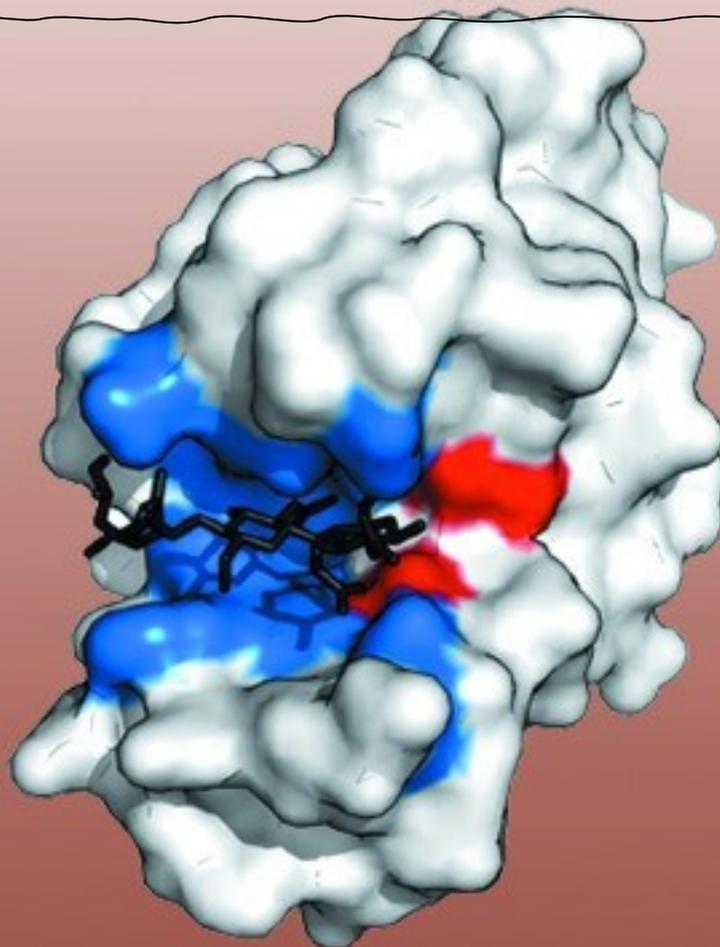


Autor: Bruno Martins Dala Paula

ENZIMAS

As enzimas são importantes componentes naturalmente presentes em muitos alimentos ou adicionados para desempenhar funções específicas. As enzimas são em sua grande maioria de origem proteica e apresentam determinada especificidade e seletividade aos seus substratos.

Neste capítulo serão apresentadas algumas características gerais das enzimas e sua composição proteica e não-proteica, exemplificando alguns cofatores e íons ativadores, necessários para a atividade enzimática. Diferentes mecanismos de ação serão brevemente descritos, assim como aos possíveis fatores que podem interferir na reação enzimática. As principais enzimas empregadas na área de alimentos serão apresentadas, agrupadas a partir da composição química de seus substratos. O capítulo ainda pretende exemplificar o emprego destas enzimas na área de alimentos, assim como os produtos obtidos por cada uma. Boa leitura!



5 ENZIMAS

O termo “enzima” foi criado por W. Kühne, em 1878, a partir do termo grego *enzyme*, que significa “na levedura”. Alguns exemplos que ilustram antigas aplicações de enzimas na área de alimentos, incluem fermentações alcoólicas de leveduras, processos digestivos em animais e malteamento de grãos, para a transformação do amido em açúcar.

De modo geral, as enzimas são proteínas, com exceção das ribozimas que não possuem estrutura proteica. Sua estrutura química varia em massa molecular de aproximadamente 8 kDa (≈ 70 aminoácidos, ex.: tiorredoxinas e glutarredoxinas) a 4.600 kDa (complexo piruvato descarboxilase). A maioria das enzimas possuem estrutura proteica quaternária, sendo sensíveis às alterações do meio que possam alterar/romper sua organização estrutural. As enzimas catalisam diferentes tipos de reações químicas/biológicas, acelerando as reações, com a possibilidade de serem regeneradas ao final do processo. Na prática, cada enzima apresenta determinada atividade, que pode ser afetada ao longo de seus ciclos de (re)utilização.

Cada enzima possui um (ou vários) sítio(s)/centro(s) ativo(s), constituído por uma região onde ocorre a sua ação catalítica (conversão do substrato em produto). Estruturalmente, o sítio ativo pode apresentar estrutura de fenda ou mesmo uma cova profunda, onde estão presentes resíduos de aminoácidos, coenzimas e íons ativadores. Para a ocorrência da ação catalítica, o substrato acomoda no sítio ativo da enzima, na posição em que os grupos químicos do centro ativo possam atuar sobre suas ligações químicas. Pode ocorrer uma reconformação estrutural da enzima a fim de promover a formação do complexo enzima-substrato. Na sequência há a formação de um produto e a regeneração da enzima (Figura 1).

Ao se considerar o tamanho das enzimas, constata-se que apenas alguns poucos aminoácidos, geralmente presentes no intervalo de 3 a 20, são responsáveis pela função catalítica. Sendo assim, fica claro que as enzimas contêm um número superior de resíduos de aminoácidos do que o necessário para a atividade catalítica. No entanto, as porções não catalíticas das enzimas também desempenham importantes papéis para a ocorrência da catálise enzimática, sendo alguns deles, aqui enumerados:

a) Orientação dos resíduos catalíticos para dentro do mesmo espaço tridimensional (centro ativo) onde acontece a ação enzimática, desempenhando um papel semelhante a um “andaime”;

b) A dobra polipeptídica contribui com a aproximação de outros resíduos, contribuindo por meio de diversas interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, forças de van der Waals) com o reconhecimento do substrato;

c) Fornece aproximação suficiente dos átomos, de modo que a água não esteja presente no interior da enzima (a limitação de água no interior das enzimas [cerca de 25% do volume da proteína] permite a formação de cavidades e fendas em seu interior, com características apolares, que aumentam as forças dipolo, facilitando a catálise);

d) Alguns resíduos de aminoácidos não catalíticos da enzima podem atuar como cofatores ou mesmo auxiliando na atração do substrato e/ou interação com a enzima e;

e) São também importantes por definir a conformação da proteína, considerando os diferentes fatores ambientais, como pH, força iônica e temperatura, agindo na modulação da estabilidade enzimática.

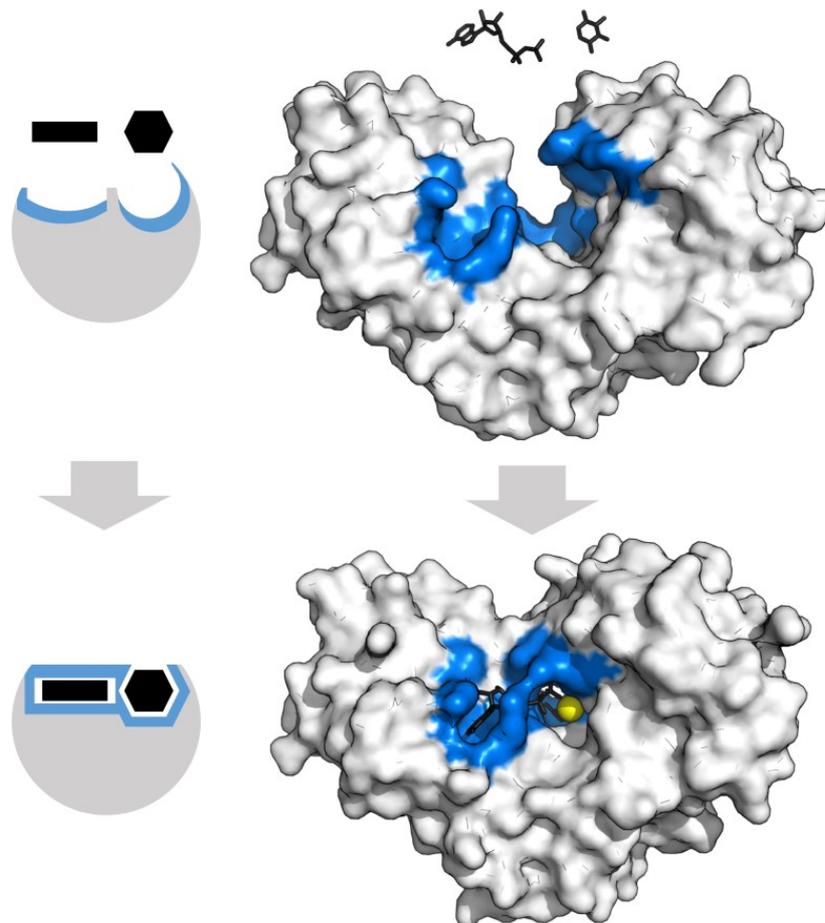


Figura 1 - Alteração da forma da enzima pelo ajuste induzido após interação com o substrato (complexo enzima-substrato). Sítio de ligação da enzima em azul, substrato na cor preta e cofator representado na cor amarela.

Fonte: Thomas Shafee (2015). Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme_catalysis#/media/File:Hexokinase_induced_fit.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

5.1 NATUREZA PROTEICA E NÃO PROTEICA DAS ENZIMAS

Algumas enzimas necessitam de componentes não proteicos, denominados de “**cofatores**” para desempenharem sua função catalítica, ou seja, tornar a enzima ativa. Os cofatores podem ser divididos em dois grupos: **coenzimas** ou **íons ativadores**. As coenzimas são moléculas orgânicas, de baixo peso molecular, fortemente ligadas à proteína, sendo muitas destas, representadas pelas vitaminas. A flavina é coenzima das flavoenzimas, a biotina, o lipoato, muitas vitaminas do complexo B e derivados da nicotinamida são cossustratos fortemente ligados e sofrem reações redox reversíveis. Por outro lado, quando uma enzima está ligada a um íon ativador é classificada como metaloenzima, podendo os íons ser de natureza metálica ou não. O Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} são exemplos de íons de natureza metálica, enquanto o Cl^- e Br^- possuem natureza não metálica.

Uma coenzima ou íon ativador que se ligue muito firmemente, ou mesmo covalentemente, a uma enzima é denominado de **grupo prostético**, embora alguns autores denominem de grupo prostético, apenas as coenzimas ligadas de forma muito intensa à enzima. A enzima completa, com sua atividade catalítica ativa, em conjunto com o(s) seu(s) respectivo(s) cofator é denominado de **holoenzima**, enquanto a parte proteica de uma dessas enzimas é denominada de **apoenzima** ou **apoproteína**.

5.2 ESPECIFICIDADE E SELETIVIDADE DA REAÇÃO ENZIMÁTICA

As enzimas apresentam diferentes níveis de especificidade e seletividade da reação enzimática. Embora os termos sejam comumente utilizados como sinônimos, há diferenças entre eles. Uma enzima pode ser **específica** ao reagir com substratos que apresentem determinado tipo de ligação química (ex.: peptídeos, éster, glicosídeo) ou grupo químico (ex.: aldo-hexose, álcool, pentadieno), ou pode exibir especificidade quando uma única reação química é catalisada para um ou mais substratos definidos. Além disso, elas também podem apresentar especificidade por produto e especificidade estereoquímica. Neste sentido, pode-se considerar por especificidade, a natureza geral e/ou exclusiva do tipo de reação enzimática catalisada. Por outro lado, o termo **seletividade** refere-se à preferência relativa ou à reatividade de uma determinada enzima, diante de substratos similares, que se configuram como competidores (PARKIN, 2019).

De modo geral, pode-se dizer que a especificidade enzimática ao substrato, está relacionada com a estrutura e composição de seu centro ativo. Com isso, há a possibilidade de o espectro de ação de uma enzima ser amplo, abrangendo um grupo de

compostos que possuem determinadas características químicas em comuns. Como exemplo, pode-se citar a diferença entre a utilização da quimosina (extraída do vitelo) ou da pepsina bovina na fabricação de queijo. A quimosina possui ação mais específica (maior seletividade) nas caseínas (grupo de proteínas prevalente no leite, representando cerca de 80% do conteúdo proteico), proporcionando atividade de coagulação de forma mais adequada que a pepsina, que não possui a mesma especificidade e seletividade e atua de forma diferenciada quando utilizada no leite.

5.3 MECANISMOS DE AÇÃO CATALÍTICA DAS ENZIMAS

As enzimas aceleram a velocidade de reações a partir da redução da barreira de energia necessária para o início da reação (transformação de um reagente em um produto), além de atuarem em diferentes outros mecanismos. A cinética das reações enzimáticas, assunto relacionado aos mecanismos de ação catalítica, não será aprofundada neste capítulo, para informações sobre este tópico, consulte Parkin (2019). A terminologia desenvolvida para expressar sobre a catálise enzimática foi padronizada a partir da unidade internacional “*U*”. A conversão de 1 μmol de substrato por minuto em condições padronizadas (geralmente otimizadas) é equivalente a 1 *U* de determinada enzima.

Existem quatro mecanismos básicos que explicam ações catalisadoras de diversas enzimas, são eles:

I) aproximação:

As unidades catalíticas e substrato estão próximos um ao outro em uma orientação favorável, o que facilita a reatividade. Além disso, uma vez que os reatantes estão no mesmo espaço do sítio ativo da enzima, sua molaridade efetiva é significativamente aumentada em relação à concentração da solução. Outro ponto importante desse mecanismo, perpassa o aumento do tempo de vida de associações intermoleculares entre reatantes (complexo substrato enzima), que por si só, contribui com o aumento da probabilidade de se alcançar o estado de transição da ação enzimática.

II) catálise covalente:

Envolve a formação de um intermediário covalente enzima-substrato ou cofator-substrato, com o mecanismo de catálise iniciado por ataque nucleofílico ou eletrofílico. Os centros nucleofílicos são ricos em elétrons e buscam centros deficientes em elétrons (núcleos) com os quais reagir. A catálise eletrofílica envolve a retirada de elétrons de centros reativos por eletrófilos, também chamados de dissipadores de elétrons.

III) catálise geral acidobásica

Neste mecanismo há a transferência de prótons no sítio ativo à medida que o(s) substrato(s) se transforma(m) em produtos durante o ciclo catalítico. Os resíduos de alguns aminoácidos agirão como ácidos gerais para doar um próton, e bases gerais para aceitar um próton.

IV) distorção conformacional

Este mecanismo consiste na premissa de que os domínios de interação dos substratos e das enzimas não são tão rígidos como implícito no conceito de chave-fechadura proposta em 1894. Um exemplo de ajuste induzido de catálise é a ativação da superfície das lipases, que cobre o sítio ativo da enzima e, a partir de sua alteração conformacional, permite que o substrato éster de ácido graxo tenha acesso ao sítio ativo e sofra hidrólise, acelerando consideravelmente a ocorrência da reação.

Alguns fatores extrínsecos à enzima podem afetar de forma considerável a velocidade de sua reação. Dentre eles, pode-se citar:

a) A concentração molar em que a enzima está presente no meio é diretamente proporcional à velocidade de reação;

b) A concentração molar do substrato também é determinante para a velocidade da reação enzimática;

c) O pH do meio, uma vez que toda enzima é funcional em uma determinada faixa de pH, podendo apresentar uma faixa mais limitada para seu pico de atividade;

d) A temperatura do meio reacional, sendo que o seu aumento está relacionado com o aumento da ação enzimática, mas a partir de um determinado valor, acontece a redução da velocidade de reação, provocada pela alteração/desnaturação da enzima.

5.4 CLASSIFICAÇÃO

As enzimas são classificadas a partir das reações que catalisam, atualmente existindo 7 classes conforme estabelecido pela Comitê de Nomenclatura da União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (NC-IUBMB, 2021), sendo elas:

EC 1: Oxirredutases (participam de reações de óxido-redução)

EC 2: Transferases (participam de reações de transferência de grupos funcionais)

EC 3: Hidrolases (participam de reações de hidrólise)

EC 4: Liases (participam de reações de adição a ligações duplas)

EC 5: Isomerases (participam de reações de isomerização)

EC 6: Ligases (participam de reações com formação de ligações covalentes com gasto de ATP)

EC 7: Translocases (participam de reações de translocações de hidrogênio, cátions e ânions inorgânicos, aminoácidos, peptídeos, carboidratos e derivados ou outros compostos).

As enzimas são geralmente nomeadas pela adição do sufixo “ase” ao nome dos substratos ou a um descritor de sua atividade. De forma menos comum, pode-se encontrar enzimas chamadas pelo nome de seus descobridores e nomeada a partir de sua fonte. No entanto, com objetivo de evitar ambiguidade quanto à nomenclatura das enzimas, foi estabelecido o sistema de nomenclatura internacional, que as divide nas classes apresentadas anteriormente, que por sua vez são compostas por subclasses, definidas a partir nos tipos de reações que catalisam.

Dessa forma, uma enzima recebe um número de classificação composto por quatro partes (EC, do inglês, Enzyme Commission “X.”Y”.”W”.”Z”.) e um nome sistemático que identifica a reação catalisada. O primeiro número referente à classe, o segundo, à subclasse (pode indicar a característica geral do substrato da enzima), o terceiro referente à sub-subclasse—um grupo de enzimas que apresentam uma característica específica, dentro de uma subclasse—(pode indicar uma característica mais específica do substrato) e o quarto número, determina o substrato. Exemplificado: EC 2.7.1.1, o primeiro número representa a classe das “Transferases”; o segundo número a subclasse das “Fosfotransferases”; o terceiro representa uma fosfotransferase que utiliza o grupo hidroxil como acceptor e; o quarto número uma D-glicose como acceptor do grupo fosforil.

5.5 PRINCIPAIS ENZIMAS EXÓGENAS DE USO EM ALIMENTOS

As enzimas alimentares podem ser classificadas em dois grandes grupos, as que são adicionadas aos alimentos a fim de proporcionar alterações desejáveis (**fontes exógenas**) e aquelas que estão naturalmente presentes nos alimentos (**fontes endógenas**), podendo ou não interferir na qualidade dos alimentos.

Algumas importantes enzimas (exógenas ou endógenas) para a área de alimentos serão aqui apresentadas. Para informações específicas sobre aplicações de enzimas em alimentos, consulte Delgado *et al.* (2020) e Liang *et al.* (2021).



Facilitando o entendimento

Caso deseje aprofundar seus conhecimentos sobre outras utilizações de enzimas em diferentes grupos de alimentos, não deixe de conferir o vídeo: “*Enzyme in Food Industry*”, publicado pelo canal Creative Enzymes no link: <https://www.youtube.com/watch?v=ZRKqGrFEeFo>.

5.5.1 Enzimas amilolíticas: α -amilase, β -amilase, glicamilase, pululanase e ciclomaltodextrina glicanotransferase

O amido é uma importante matéria-prima para a produção de inúmeros alimentos. As modificações enzimáticas deste polissacarídeo são efetuadas para a obtenção de dextrinas de diferentes graus de polimerização, além de xaropes com poder edulcorante, conforme o tipo de enzima e da extensão da atividade utilizada.

As α -amilase (EC 3.2.1.1) e β -amilase (EC 3.2.1.2) são enzimas que atuam sobre as ligações glicosídicas do tipo α -(1 \rightarrow 4) no amido. No entanto, estas enzimas possuem algumas particularidades. A α -amilase apresenta ação do tipo “endo-hidrolítica”, agindo sobre o substrato de forma aleatória em posições internas da molécula, com manutenção da configuração anomérica do carbono da extremidade (Figuras 2 e 3).

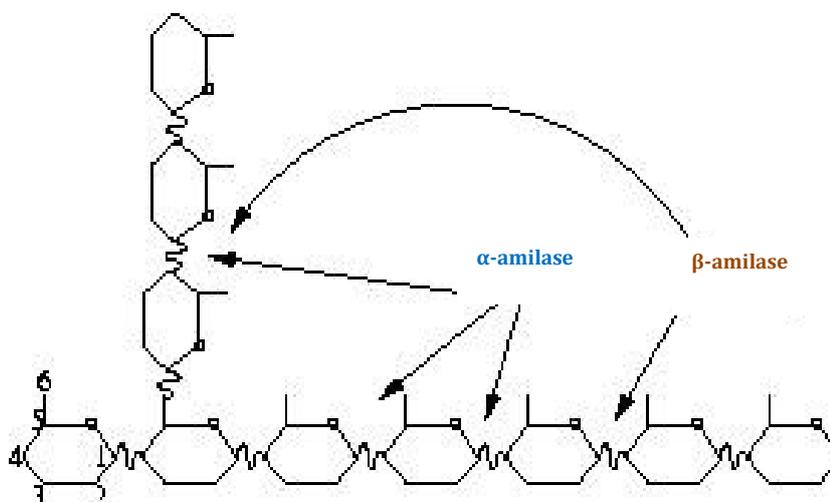


Figura 2 - Locais de ação no amido, das enzimas α e β -amilase.

Fonte: Adaptado de Lrh at English Wikibooks (2006). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Starch-breakdown-sites.jpg>. Acesso em 07 abr. 2021.

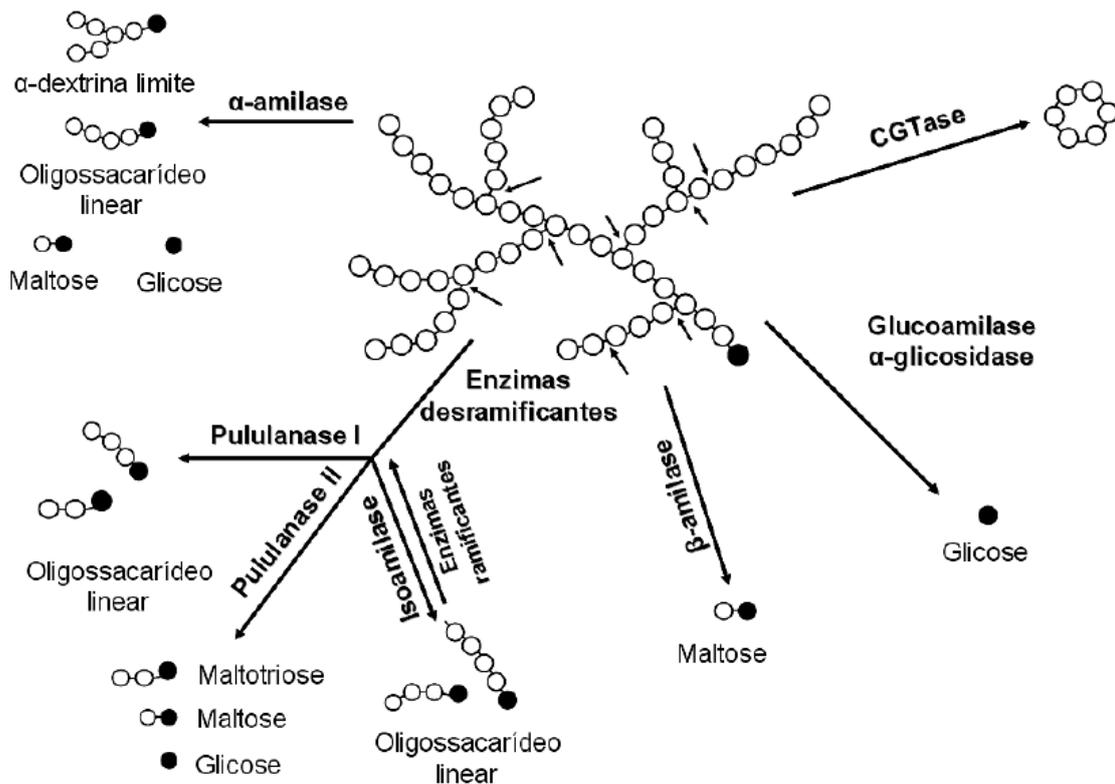


Figura 3 - Representação esquemática da ação de enzimas amilolíticas.

Fonte: OLIVEIRA (2017). Disponível em:

<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/156871/000905211.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 07 abr. 2021.

Como produtos de sua utilização no amido, resultam-se dextrinas-limites com ramificações α -(1 \rightarrow 6) e dextrinas ou oligossacarídeos unidos por ligações α -(1 \rightarrow 4) de diferentes graus de polimerização, com a possibilidade de se chegar ao dissacarídeo, α -maltose. Esta enzima se comporta de forma variada quanto a sua estabilidade térmica, dependendo da presença de Ca^{2+} para sua atividade, sendo também chamada de enzima dextrinizante.

A **β -amilase** é uma enzima com ação do tipo “exo-hidrolítica”, atuando sobre as ligações do tipo α -(1 \rightarrow 4) a partir da extremidade não redutora das cadeias de polissacarídeos. Esta enzima libera β -maltose e dextrinas de alto grau de polimerização com ramificações do tipo α -(1 \rightarrow 6) nas extremidades, uma vez que esta ligação não é clivada por esta enzima, sendo também chamada de enzima sacarificante (Figura 2 e 3). As dextrinas β -limite têm massa molecular média superior à das dextrinas α -limite, pois a ação exo da β -amilase não consegue ultrapassar os pontos de ramificações α -(1 \rightarrow 6), enquanto as α -amilase, por ser terem ação endo-hidrolítica (endoenzima), consegue fazê-lo.

A **glicoamilase ou amiloglicosidade (EC 3.2.1.3)** também age de forma semelhante à β -amilase de forma “exo-hidrolítica”, contudo esta enzima possui atividade contra as ligações do tipo α -(1 \rightarrow 6). Hidrolisa unidades de glicose a partir da extremidade não redutora de fragmentos lineares de amido. O produto de sua ação no amido resulta na completa despolimerização do amido, com produção unicamente da β -glicose (Figura 3).

As **pululanases** são encontradas em três diferentes tipos (tipo I, II e neopululanases). As pululanases do tipo I (EC 3.2.1.41), estão presentes em bactérias, leveduras e cereais. São conhecidas como enzimas “desramificadoras” ou “dextrinases-limite” pois hidrolisam dextrinas que contêm as ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 6), ou seja, os pontos de ramificação da amilopectina (Figura 3). A pululanase pode agir sobre fragmentos maiores, mas não menores que a pululana², sendo assim, age lentamente sobre a amilopectina e prefere dextrinas-limite que são produzidas durante os estágios avançados da liquefação e da sacarina do amido. As pululanases do tipo II (EC 3.2.1.41 ou 3.2.1.1), são principalmente de origem microbiana e hidrolisam as ligações α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6) no amido. As neopululanases (EC 3.2.1.125) e as isopululanases (EC 3.2.1.57), agem sobre as ligações α -(1 \rightarrow 4) da pululana em direção às extremidades redutora e não redutora do ponto de ramificação, respectivamente, para gerar os trissacarídeos α -(1 \rightarrow 6) ramificados panose e isopanose.

A **ciclomaltodextrina glicanotransferase (EC 2.4.1.9)** apresenta reações de hidrólise e transglicosilação intra e intermoleculares. É uma endoenzima α \rightarrow α redutora que promove reações de ciclização que resultam em hexa-(α), hepta-(β) e octa-(γ) sacarídeos, mais conhecidos como ciclodextrinas (Figura 3). Esta enzima apresenta pouca seletividade de substrato e produto, já que pode catalisar diferentes tipos de reações, dentre elas: hidrólise, ciclização, desproporcionamento ou acoplamento. Essa baixa seletividade é um fator que dificulta a obtenção exclusiva das ciclodextrinas, que são os principais produtos comerciais obtidos pelas ciclomaltodextrina glicanotransferase.

² Pululana é um polissacarídeo comestível, insípido, de uso comercial para a fabricação de filmes comestíveis, produzido a partir do milho pelo fungo *Aureobasidium pullulans*. Estruturalmente, consiste em unidades de maltotriose, também conhecidas como α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6). Três unidades de glicose em maltotriose são ligadas por meio de uma ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 4), enquanto as unidades de maltotriose adjacentes estão ligadas umas às outras por uma ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 6).

5.5.2 Enzimas que provocam modificações de açúcares: Xilose (glicose) isomerase, glicose oxidase, invertase, β -D-galactosidase

A **xilose (glicose) isomerase** (EC 5.3.1.5, D-xilose cetol-isomerase) é uma enzima de grande reconhecimento na produção de adoçantes (xarope de milho de alta frutose, por exemplo), a partir de amido de milho. É mais seletiva para xilose, embora atue de forma eficiente com glicose em reação de equilíbrio de isomerização, resultando frutose.

A **glicose oxidase** (EC 1.1.3.4, β -D-glicose-oxigênio 1-oxidoreductase) é uma enzima obtida do *Aspergillus niger*, relativamente estável a 60 °C e a uma faixa de pH de 4,5 a 7,5. Esta enzima é aplicada principalmente para eliminar a glicose de claras de ovos e reduzir o potencial de escurecimento durante a desidratação e o armazenamento, provocado pela ocorrência da reação de Maillard (ver Capítulo 8). Esta enzima também pode ser utilizada para gerar H₂O₂ para desempenhar função bactericida, em pastas de dente e via ação de lactoperoxidase no leite. Além desta aplicação, pode atuar como condicionador de massa (reforçador), pela geração de oxidantes, podendo servir como agente natural para substituir bromatos, visando induzir ligações dissulfureto no glúten.

A **invertase** (EC 3.2.1.26, β -D-frutofuranosídeo fruto-hidrolase) existe em diferentes isoformas em tecidos vegetais e de micro-organismos. Muitas desempenham ações de glicoproteínas, com atividade ótima de ação em pH 4-5 (invertases ácidas) e outras em pH 7-8 (invertases neutras/alcalinas). A invertase é uma glicosiltransferase $\beta \rightarrow \beta$ -redentora, sendo que o nome comum “invertase” expressa a capacidade da enzima de mudar (“invertar”) a rotação óptica de uma solução de sacarose, e não a estereoquímica da sua ação. Na indústria de alimentos é muito utilizada na confeitaria, podendo ser injetada em confeitados cobertos (imediatamente antes de ser coberto), possibilitando a ação da invertase sobre a sacarose e liquefação viscosa do centro do confeito, contribuindo com as características sensoriais de textura ou mesmo a doçura.

A **β -D-galactosidase** (EC 3.2.1.23, β -D-galactosídeo galacto-hidrolase ou lactase) é encontrada em mamíferos (trato intestinal) e produzido por micro-organismos. Por ser uma enzima $\beta \rightarrow \beta$ -redentora, a β -D-galactosidase também pode catalisar reações de transglicosilação da galactose com outros açúcares (lactose, galactose, glicose) por meio de ligações β -1,6, para formar oligossacarídeos não usuais de 2 a 5 DP. A enzima possui atividade ótima em ampla faixa de pH (5,5-6,5 para bactérias, 6,2-7,5 para leveduras e 2,5-5,0 para fungos) para aplicações comerciais e temperatura ótima na faixa de 35 a 40 °C para enzimas bacterianas e de 55 a 60 °C para enzimas fúngicas. Esta enzima está sujeita a inibição por produto (galactose). A produção de leite com baixo teor de lactose é feito com a aplicação direta da enzima ao leite, que é desnaturada durante o processo de

pasteurização. Outra possibilidade é a sua utilização, imobilizada em suportes, que são adicionados ao alimento e após sua ação, removidos por filtração ou centrifugação para nova reutilização.

5.5.3 Enzimas que promovem modificações de pectinas: poligalacturonase, pectinaesterase, pectato liase e pectina liase

As enzimas que provocam alterações das pectinas são geralmente encontradas em vegetais e micro-organismos, existindo múltiplas isoformas, sendo usadas em aplicações comerciais para o processamento de tecidos de frutas e hortaliças, a exemplo de algumas etapas do beneficiamento de sucos, como extração e clarificação.

As **poligalacturonases** (EC 3.2.1.15 galacturonídeo 1,4- α -galacturonidase para a forma endoativa e EC 3.2.1.67 e 3.2.1.82 para as formas exoativas) são enzimas $\alpha \rightarrow \beta$ inversoras. Estas enzimas agem despolimerizando a pectina e solubilizando, de forma progressiva, os fragmentos poliuronídeos. Na prática é possível observar o rompimento das lamelas médias (barreiras intercelulares) e diminuição da viscosidade, conforme a enzima prossegue com sua atividade.

As **pectinas metilesterases** (EC 3.1.1.11 pectina pectil-hidrolase) existem em inúmeras isoformas, sendo sua estabilidade variável em diferentes valores de temperatura e pH, conforme a origem da enzima. Estas enzimas atuam na metilação das pectinas, o que interfere diretamente na propriedade de formação do gel, deste polissacarídeo (ver Capítulo 3).

A **pectato liase** (EC 4.2.2.2, (1 \rightarrow 4) α -D-galacturonano liase) e a **pectina liase** (EC 4.2.2.10, (1 \rightarrow 4)-6-O-metil- α -D-galacturonano liase) despolimerizam a pectina, sendo que a pectato liase reconhece resíduos acídicos adjacentes à ligação cindível e a pectina liase reconhece resíduos metil-esterificados, adjacentes à ligação cindível. As pectina liases possuem pH ótimo de ação em torno de 6,0, enquanto as pectato liases, em torno de 8,5-9,5. Essa diferença é predominante na maior aplicação durante o processamento de suco das pectina liases, quando comparada à pectato liase.

De forma geral, as utilizações mais comuns das preparações de pectinases e enzimas relacionadas, abrangem a maceração de tecidos, liquefação de tecidos, aumento da recuperação ou extração (suco ou óleo), clarificação e facilitação da remoção de cascas, especialmente em frutas cítricas.

5.5.4 Enzimas modificadoras de proteínas: serina proteases, proteases aspárticas, cisteína proteases, metaloproteases

As proteases são enzimas muito estudadas, em virtude da função que desempenham no sistema digestório humano. Quatro classes de peptidases serão descritas.

As **serina proteases** são secretadas pelo pâncreas, pela tripsina (EC 3.4.21.4) pela quimotripsina (EC 3.4.21.1) e pela elastase (EC 3.4.21.37). Essas enzimas provenientes de vários *Bacillus* spp. são empregadas na produção de hidrolisado proteico e tendem a apresentar ampla seletividade entre aminoácidos, compreendidos na ligação peptídica.

As **proteases aspárticas** incluem endopeptidases digestivas como a pepsina, a quimosina de terneiro (conhecida popularmente como coalho ou renina), a catepsinas (possivelmente envolvida com o amaciamento de carnes no post mortem) e as peptidases substitutas da quimosina de *Mucor* spp. A seletividade na hidrólise proteica entre as proteases aspárticas é bastante semelhante, uma vez que reconhecem resíduos apolares, como os provenientes de aminoácidos aromáticos e Leu, com ampla seletividade (incluindo Asp, Glu) no local do substrato.

As **cisteína proteases** compreendem um grande grupo de enzimas, mais de 130 conhecidas, estando presentes em animais, vegetais e micro-organismos. Grande parte dos membros desse grupo pertence à família da papaína, além de outros membros representados pelas múltiplas isoformas das quimopapaínas (EC 3.4.22.6), e a caricaína (EC 3.4.22.30) do látex de *Carica papaya*; a actinidina (EC 3.4.22.14) do kiwi e da groselha; a ficina (EC 3.4.22.3) do figo (látex); a bromalaína (EC 4.3.22.4) do abacaxi; assim como as catepsinas lisossomais de tecidos animais. Essas enzimas são similares em termos de seletividade hidrolítica, além de possuírem ampla seletividade para ligações peptídicas, com preferência para aminoácidos aromáticos e básicos em P₁ e resíduos de substratos apolares (especialmente Phe) em P₂ do substrato peptídico.

As **metaloproteases** incluem a exoprotease carboxipeptidase (peptidil-L-aminoácido hidrolase EC 3.4.17.1, uma enzima digestiva), a endoprotease termolisina (de *Bacillus thermoproteolyticus*, EC 3.4.24.27) e a endoprotease neutra de *Bacillus amyloliquefaciens*. A maioria dessas enzimas requerem Zn²⁺ como íon ativador. A carboxipeptidase A e a termolisina possuem bolsas de ligação hidrofóbicas que favorecem cadeias laterais de aminoácidos apolares e aromáticos (em especial Leu e Phe), posicionadas em subsítios de substrato P₁. As carboxipeptidase A possuem

natureza de ação C-terminal exo, enquanto as termolisinas não são tão restritas, podendo alojar um segmento maior do peptídeo.



Facilitando o entendimento

O vídeo “Atividade enzimática de extratos vegetais na degradação da gelatina” apresenta um experimento que possibilita a visualização da atividade proteases existentes em algumas frutas, a exemplo do abacaxi. Confira o vídeo, publicado pelo Laboratório de Tecnologias Educacionais da Universidade Estadual de Campinas, em 2013, no link: <<https://www.youtube.com/watch?v=lumJnUyfWyl>>.

As proteases são comercialmente disponíveis em diferentes graus de pureza, sendo empregadas para otimizar a funcionalidade da proteína e do peptídeo sob seus aspectos nutricionais, sensoriais, de textura e físico-químicos de isolados proteicos. Também podem ser empregadas para reduzir a alergenicidade de produtos proteicos. Além disso, a quimosina de terneiro (renina) é comumente utilizada para a formação do coalho durante a produção de leite. A papaína e outras sulfidril endopeptidases são adicionadas às carnes para contribuir com o abrandamento das fibras musculares, tornando a carne mais macias, além de contribuir com a hidrólise do colágeno e elastina (tecido conectivo). A papaína pode ser empregada na produção de cerveja, visando corrigir uma falha tecnológica provocada pela turvação por resfriamento, que está associada à complexação de taninos e proteínas. Dessa forma, a papaína age na hidrólise dessas proteínas, minimizando a turvação da bebida. Outras aplicações incluem o condicionamento de massas (otimizar a força da massa, reduzindo o tempo de mistura); modulação do sabor, quando exopeptidases são empregadas para reduzir o amargor de pequenos peptídeos hidrofóbicos formados por ações de outras proteases em determinados alimentos, como: queijo, cacau, cerveja, carnes curadas, molho de peixe etc. (PARKIN, 2019).

5.5.5 Enzimas modificadoras de lipídeos: lipase

As lipases (EC 3.1.1.3; triacilglicerol acil-hidrolase) agem apenas na interface entre óleo-água. As lipases endógenas geralmente estão associadas à hidrólise de acilgliceróis e aos prejuízos associados à degradação de lipídeos, como a rancidez hidrolítica ou mesmo à rancidez oxidativa, já que ácidos graxos livres são mais propensos à oxidação que os acilgliceróis. As lipases exógenas, por sua vez, são empregadas com objetivos

específicos, a exemplo da liberação de ácidos graxos aromatizantes (cadeia curta) a partir de lipídeos e o rearranjo de grupos acil graxos ao longo do esqueleto do glicerol para criar triacilgliceróis.

As lipases disponíveis comercialmente apresentam diferentes seletividades a partir de suas diferentes fontes de obtenção. De forma generalizada, essas enzimas apresentam pH ótimo de 5,0 a 7,0 e intervalos de temperaturas ótimas entre 30 e 60 °C.

REFERÊNCIAS

DELGADO, L.; HECKMANN, C.M.; DI PISA, F.; GOURLAY, L.; PARADISI, F. Release of soybean isoflavones by using a beta-glucosidase from *Alicyclobacillus herbarius*.

ChemBioChem, [s.l.], v. 21, p. 1-10, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1002/cbic.202000688>

GALANTE, F.; ARAÚJO, M.V.F.de. **Princípios da Bioquímica** – para universitários, técnicos e profissionais da área de saúde. São Paulo – Editora Rideel, 2018, 512 p.

GAVA, A.J.; SILVA, C.A.B.da; FRIAS, J.R.G. **Tecnologia de alimentos** – princípios e aplicações. São Paulo: Nobel, 2008. 510 p.

LIANG, X.; YANG, H.; SUN, J.; CHENG, J.; LUO, X.; WANG, Z.; YANG, M.; TAO, D.B.; YUE, X.; ZHENG, Y. Effects of enzymatic treatments on the hydrolysis and antigenicity reduction of natural cow milk. **Food Science & Nutrition**, [s.l.], v. 9, p. 985-993, 2021.

NASCIMENTO, J.R.O.do; CORDENUNSI-LYSENKO, B.R.; PURGATOO, E. Enzimas, *In*: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v. 2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, p. 173-194.

NC-IUBMB. Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology. Enzyme Nomenclature. Disponível em:

<https://www.qmul.ac.uk/sbcs/iubmb/enzyme/>. Acesso em: 16 mar. 2021.

OLIVEIRA, A.C.G.de. **Seleção de fungos filamentosos com atividade amilolítica**. Trabalho de Conclusão de Curso. Ilha Solteira-SP: Universidade Estadual Paulista. 29 p. 2017.

PARKIN, K.L. Enzimas. *In*: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Artmed, 2019, p. 356-464.



Autor: Bruno Martins Dala Paula

VITAMINAS

As vitaminas são amplamente distribuídas nos alimentos. O conteúdo de vitaminas se diferencia consideravelmente entre itens alimentícios de um mesmo grupo básico. Esses compostos orgânicos apresentam funções e características químicas diversificadas, sendo importante o seu conhecimento para a tomada de decisões durante o processamento e armazenamento de alimentos.

Este capítulo irá apresentar as vitaminas, considerando suas características químicas, estabilidade, classificações, formas biologicamente ativas e fontes. Além disso, alguns fatores relacionados à variação de vitaminas nos alimentos serão apresentados e discutidos e referências complementares, específicas sobre cada uma delas, serão indicadas visando o aprofundamento do leitor sobre esses fascinantes componentes essenciais à vida.

B1

A

K

D

B12

C

E

B6



6 VITAMINAS

Alguns autores atribuem ao bioquímico polonês, Casimir Funk, a primeira utilização do termo vitamina, em 1912, derivada da combinação das palavras vital e amina. Hoje, apesar de extensivamente empregado, o termo apresenta incoerência com alguns dos componentes desse grupo, que não são aminas. Como bem descrito por Nelson e Cox (2018), existem inúmeros relatos e cartas históricas em que, mesmo desconhecendo a existência desses micronutrientes, os sintomas de suas carências foram notificados. Inchaço, vermelhidão e sangramento excessivo das gengivas foram relatados para explicar a situação do exército de Luís IX ao final da Sétima Cruzada, entre 1248 e 1254, e dos marinheiros de Jacques Cartier durante sua segunda viagem exploratória às terras Canadenses, entre 1535 e 1536. A tripulação de Jacques Cartier, assim como outras, foi severamente castigada pelo escorbuto, até que um índio americano, ensinou aos marinheiros a preparar um chá de cedro (contendo ácido ascórbico), que curava os efeitos do então desconhecido escorbuto.

As vitaminas compreendem um grupo de compostos orgânicos, formados por funções orgânicas diversas e encontrados em pequenas concentrações nos alimentos, sendo responsáveis por inúmeras funções biológicas. Por não serem sintetizadas pelo ser humano ou pela microbiota em quantidade suficiente para atender às necessidades diárias são consideradas como componentes essenciais.

As vitaminas desempenham inúmeras funções no organismo humano (Quadro 1), de forma geral, participam como coenzimas (ou como seus precursores) de inúmeras enzimas envolvidas com o metabolismo energético de carboidratos, proteínas e lipídeos, participam do sistema de defesa antioxidante do organismo, assim como em alimentos, são precursoras de hormônios, atuam na regulação e expressão gênica, além de desempenhar outras funções específicas. As funções biológicas das vitaminas podem ser encontradas com maior riqueza de detalhes em Cozzolino (2009); Benassi e Mercadante (2018) e Nelson e Cox (2018).

A indústria de alimentos busca, como um de seus principais objetivos durante a elaboração de produtos alimentícios, minimizar as perdas de vitaminas, oferecendo assim, produtos com elevada qualidade nutricional à população. No entanto, para alcançar essa meta, é extremamente importante conhecer as características químicas, a estabilidade, os fatores possíveis de interferir em suas transformações, com conseqüente perda da atividade biológica das vitaminas, a fim de se buscar soluções ou condições que minimizem suas perdas.

Quadro 1 - Principais funções e sinais de deficiência das vitaminas

Vitaminas	Algumas funções	Sinais de deficiência
Retinoides (Vit. A)	Participa do ciclo visual (grupo prostético das opsinas), crescimento de ossos e reprodução.	Fraqueza, anorexia, baixo ganho de peso, cegueira noturna.
Colecalciferol (D ₃), ergocalciferol (D ₂)	Balanço corporal de Ca e P (estímulo da absorção e redução da excreção de Ca), atua no processo de mineralização óssea, na secreção de insulina, na síntese de hormônios da tireoide e paratireoide, na inibição da produção de interleucina e imunoglobulina.	Raquitismo, fragilidade dos dentes, osteomalácia em adultos.
Tocóis ou tocotrienóis (Vit. E)	Proteção da membrana celular (antioxidante).	Problemas na pele, na produção de hormônios sexuais.
Grupo das Naftoquinonas (Vit. K)	Coagulação sanguínea.	Hemorragia.
Tiamina	Metabolismo de carboidratos (descarboxilação de piruvato).	Fadiga, instabilidade emocional, retardo no crescimento, perda de apetite.
Riboflavina	Cofator de várias enzimas, participa de inúmeros processos de oxido-redução, síntese de Acetil-CoA.	Dermatite seborreica, queilose (rachaduras nos cantos dos lábios), distúrbios oculares.
Ácido nicotínico	Metabolismo de proteínas, carboidratos e gordura.	Baixo ganho de peso, fraqueza, diarreia e dermatite.
Ácido pantotênico	Metabolismo de proteínas, carboidratos e gordura, faz parte da coenzima A, formação de esteróis (colesterol e hormônios adrenais).	Cansaço geral, comprometimento da coordenação motora, lesões na pele, redução do crescimento.
Piridoxina	Metabolismo de carboidratos, lipídeos, proteínas e aminoácidos (triptofano).	Anemia, dermatite, diminuição do peso, crescimento e anorexia.
Biotina	Metabolismo de proteínas, carboidratos e gordura.	Dermatite, perda de apetite, insônia, anemia e depressão.
Ácido fólico	Metabolismo de proteína (metilação de aminas) e ácidos nucleicos.	Anemia megaloblástica, defeitos no tubo neural em fetos, baixo ganho de peso.
Cobalamina	Síntese de purina e pirimidina, metabolismo de proteína (formação da metionina a partir da metilação da homocisteína), carboidrato e lipídeos.	Anorexia, baixo ganho de peso, infecções intestinais.
Ácido ascórbico	Cicatrização de ferimentos, contusões, participa da formação de hemoglobina, aumenta absorção de ferro.	Inchaço e sangramento das gengivas, hemorragia.

Fonte: Toledo e Nascimento (2010); Benassi e Mercadante (2018)

Em função da solubilidade das vitaminas em meio aquoso ou lipídico, esse grupo de micronutrientes é frequentemente dividido em vitaminas lipossolúveis (A, E, D e K) ou em vitaminas hidrossolúveis, composto por: ácido ascórbico, vitaminas do complexo B

(tiamina, riboflavina, niacina, grupo das 2-metil, 3-hidroxi, 5-hidroximetil-piridinas, folato, biotina, ácido pantotênico, grupo das cobalaminas). Existem também alguns compostos que ocasionalmente são considerados como vitaminas essenciais, a exemplo da: colina, betaína, carnitina e coenzima Q₁₀.

As vitaminas lipossolúveis são armazenadas no organismo, ao contrário das vitaminas hidrossolúveis, que de forma geral, são eliminadas, principalmente pela urina, quando consumidas em excesso. Essa é a razão da maior prevalência de casos de toxicidade relacionados às vitaminas lipossolúveis quando comparado com às hidrossolúveis.

A indústria de alimentos utiliza de estratégias como a adição de vitaminas em suas formulações a fim de restabelecer possíveis perdas ocorridas durante o processamento do alimento e como forma de atrair consumidores preocupados com a saúde, a partir do uso de *marketing* nutricional. Além disso, a adição de vitaminas em determinados alimentos e matérias-primas alimentícias se consagrou como política pública em inúmeros países do mundo, a exemplo do Brasil.

A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 150 de 2017, que atualiza a RDC nº 344, de 2002, estabelece os requisitos para o enriquecimento de farinhas de trigo e de milho com ferro e “ácido fólico”. É importante destacar que segundo as nomenclaturas científicas, o uso do termo “ácido fólico” é desencorajado, sendo recomendada a utilização do termo “folatos”. Dessa forma, a nomenclatura indicada será utilizada nesse texto, apesar de constar nas legislações aqui citadas, como ácido fólico. O regulamento técnico atual estabelece que as farinhas enriquecidas devem conter até a data de vencimento indicada em seu rótulo, teor igual ou superior a 140 µg de folato/100 g farinha, limitando-se, contudo, ao valor máximo de 220 µg de folato/100 g farinha. Para isso, a RDC estabelece que o enriquecimento deve ser realizado com ácido N-pteróil-L-glutâmico, como fonte de folato. A RDC nº 344 de 2002 trazia em seu texto a exigência do enriquecimento mínimo de 150 µg de folato/100 g farinha, não especificando limite máximo e não especificando o composto que poderia ser utilizado como fonte da vitamina, apenas se referindo que esse deveria possuir grau alimentício, sendo responsabilidade da empresa garantir sua estabilidade durante o prazo de validade do produto.

As especificidades que aparecem na RDC nº 150 de 2017 são extremamente importantes, ao se levar em consideração as contribuições da ciência de alimentos, em especial da química e bioquímica de alimentos, que estuda as transformações e estabilidade de nutrientes e compostos não-nutrientes na matriz alimentícia. Como será apresentado a seguir, já está bem definido na literatura científica que diferentes compostos

químicos fazem parte de um grupo de substâncias que apresentam determinada atividade biológica de uma vitamina. Assim sendo, diferenças básicas entre suas estruturas moleculares podem refletir em comportamentos e estabilidades distintas diante de uma condição específica. Por isso, deve-se ter extrema cautela com a utilização de tabelas sobre estabilidade de vitaminas (Tabela 1), visto que são generalizações de um grupo de compostos, podendo levar a erros grosseiros, caso sejam seguidas à risca. Como exemplo, pode ser mencionado o ácido tetra-hidrofólico (forma naturalmente encontrada nos alimentos), que apresenta elevada instabilidade oxidativa diante de inúmeros fatores do meio, enquanto sua forma sintética (utilizada na adição de alimentos) é extremamente estável.

Tabela 1 - Estabilidade geral de vitaminas e estimativa de perda durante a cocção

Nutriente	Efeito do meio (pH)			Presença de ar ou oxigênio	Luz	Calor	Perda máxima na cocção (%)
	Neutro	Ácido	Alcalino				
Vitamina A	E	I	E	I	I	I	40
Ácido ascórbico	I	E	I	I	I	I	100
Biotina	E	E	E	E	E	I	60
Carotenos*	E	I	E	I	I	I	30
Colina**	E	E	E	I	E	E	5
Vitamina B12	E	E	E	I	I	E	10
Vitamina D	E	E	I	I	I	I	40
Folato	I	I	I	I	I	I	100
Vitamina K	E	I	I	E	I	E	5
Niacina	E	E	E	E	E	E	75
Ácido pantotênico	E	I	I	E	E	I	50
Vitamina B6	E	E	E	E	I	I	40
Riboflavina	E	E	I	E	I	I	75
Tiamina	I	E	I	I	E	I	80
Tocoferóis	E	E	E	I	I	I	55

Fonte: Gregory (2019).

Nota:* Pigmentos encontrados em muitos vegetais, com certa atividade provitamina A, quando hidrolisados no organismo. **considerada em determinadas ocasiões como vitamina.

A depender da forma e/ou objetivo da adição de vitaminas no alimento, o processo receberá uma denominação específica. A seguir serão apresentados os principais termos associados com esse processo, são eles:

I. Restauração: quando o objetivo da adição de vitaminas é corrigir perdas inerentes ao processamento do alimento, restabelecendo dessa forma, o conteúdo original desse nutriente no alimento. A adição de ácido ascórbico ao final do processamento de suco pasteurizado de laranja pode ser definida como restauração, uma vez que visa corrigir perdas inerentes dessa vitamina durante o tratamento térmico.

II. Fortificação: esse processo compreende toda adição de vitamina em produtos alimentícios com o propósito de tornar a formulação, boa fonte da vitamina adicionada, mesmo que essa não esteja inicialmente presente nas matérias primas utilizadas.

III. Enriquecimento: quando se adiciona uma determinada vitamina, seguindo padrões estabelecidos por legislações vigentes da área de alimentos, a fim de atender um Padrão de Identidade e Qualidade, por exemplo.

IV. Nutrição: termo genérico que contempla todas as formas de adição de nutrientes, incluindo de vitaminas, em alimentos e matérias-primas alimentícias.

O presente capítulo se propõe a apresentar as estruturas, características químicas de estabilidade, assim como os principais fatores de perdas e alterações das vitaminas ao longo das etapas envolvidas nos sistemas alimentares.



Facilitando o entendimento

Caso deseje aprofundar seus conhecimentos sobre vitaminas em alimentos e suplementos, não deixe de conferir o vídeo: “*Food and Vitamins and Supplements! Oh My!*”, publicado pelo canal da Harvard Medical School no link: <<https://www.youtube.com/watch?v=j9E8bUIEslo&t=217s>>. Trata-se de um seminário realizado em 2013.

6.1 CAUSAS DAS VARIAÇÕES DE VITAMINAS NOS ALIMENTOS

Conhecer as causas responsáveis pelas oscilações dos conteúdos de vitaminas nos alimentos é de grande importância para os profissionais que lidam com a tecnologia e qualidade na produção de alimentos e refeições, ao considerar a necessidade de obtenção desses componentes essenciais por meio da alimentação. As vitaminas são encontradas no alimentos de origem vegetal e animal (Tabela 2), no entanto, apesar dos vegetais serem excelentes fontes desses micronutrientes, apenas as vitaminas B₂, C, E e K são sintetizadas por eles, além dos carotenoides, considerados compostos provitamina A, isto é, cerca de 8 a 10% (aproximadamente 50 tipos), dentre mais de 600 diferentes tipos de carotenoides, atualmente identificados, podem ser convertidos em compostos retinoides com função de vitamina A no organismo humano (DANTAS *et al.*, 2012).

Tabela 2 - Teor médio de vitaminas lipossolúveis e hidrossolúveis em alguns alimentos

Alimento (100 g)	Vit. A (RAE)	Vit. D (mcg)	Alfa-tocoferol (mcg)	Tiamina (mg)	Riboflavina (mg)	Niacina (mg)	Vit. B6 (mg)	Vit. B12 (mcg)	Vit. C (mg)	Folato (E.mcg)
Arroz, integral, cozido, s/sal e óleo (<i>Oryza sativa</i> L.)	0,00	0,00	0,19	0,07	tr	tr	0,07	0,00	0,00	4,02
Cenoura, s/casca, crua	370	0,00	0,58	tr	tr	tr	0,05	0,00	5,12	15,9
Abacate, polpa, <i>in natura</i> (<i>Persea americana</i> Mill)	3,11	0,00	0,02	tr	0,04	tr	tr	0,00	7,32	41,5
Goiaba, vermelha, inteira, <i>in natura</i> (<i>Psidium guajava</i> L.)	57,7	0,00	0,41	tr	tr	tr	0,03	0,00	89,1	43,4
Feijão, carioca, cozido (50% grão, 50% caldo), s/óleo, s/sal	NA	0,00	0,78	0,04	tr	tr	tr	0,00	tr	98,5
Leite, vaca, integral, fluído	48,8	1,19	0,08	0,04	0,24	1,52	tr	0,37	tr	5,18
Ovo, galinha, inteiro, cru	158	1,90	1,00	0,07	0,58	0,72	tr	0,87	0,00	46,0
Carne, boi, acém moída, cozida	tr	2,78	0,06	tr	0,32	1,76	tr	2,60	0,00	5,15
Carne, frango, coxa, s/pele, cozida, s/óleo, s/sal	tr	0,04	0,11	0,07	tr	8,20	tr	0,17	0,00	5,44
Óleo, soja	0,00	0,00	12,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: TBCA-7.0 (2020) disponível em: <http://www.tbca.net.br/index.html>. Acesso em 07 abr. 2021.

Leg.: RAE: equivalente em atividade de retinol; Vit.: Vitamina; E: equivalente; s/: sem.

6.1.1 Variações dos teores de vitaminas em alimentos de origem vegetal

Os alimentos de origem vegetal podem apresentar diferentes fatores associados aos seus conteúdos de vitamina, dentre eles: características genéticas da cultivar ou espécie, etapa de desenvolvimento da fruta ou hortaliça, sendo os teores de vitaminas dependentes do balanço de síntese e degradação, condições edafoclimáticas e tipo de cultivo empregado. Dessa forma, é extremamente importante para o avanço e adequado desempenho profissional de nutricionistas e de outros profissionais da área de alimentos, o acesso a tabelas de composição química de alimentos elaboradas a partir de amostragem local, a fim de tornar os dados mais fidedignos com os alimentos que a população terá acesso.

As frutas e hortaliças também apresentam variação no seu conteúdo vitamínico durante o período pós-colheita, sendo que nessa etapa, as perdas podem ser expressivas ou atenuadas a partir do manejo adequado do vegetal. Mesmo longe da planta mãe, os vegetais continuam respirando e produzindo inúmeros metabólitos. Existe uma clara diferença entre a velocidade da taxa respiratória e do amadurecimento de vegetais após a colheita, podendo ser agrupados em climatérios, quando continuam o processo de amadurecimento fora da planta mãe, com a produção de etileno e aumento da taxa respiratória e não-climatérios, quando devem ser colhidos em estágio de maturação adequado, uma vez que esses processos são realizados em ritmo extremamente lento, quando fora da planta mãe (para informações detalhadas, consulte o Capítulo 9).

Além disso, a depender das condições de manipulação e armazenamento de vegetais no pós-colheita, podem ocorrer lesões físicas, denominadas de injúrias mecânicas, acarretando a descompartimentalização de estruturas celulares e liberação de enzimas. Essas enzimas podem agir oxidando ou hidrolisando seus substratos, e com isso, interferir nos teores de vitaminas do alimento. As reações enzimáticas envolvendo vitaminas pode alterar sua forma, diminuindo sua atividade e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade.

Entende-se por biodisponibilidade, o grau que um determinado nutriente apresenta, em determinada matriz, em ser digerido, absorvido e utilizado em algum processo metabólico pelo organismo. A partir desse conceito, pode-se concluir que a biodisponibilidade de uma vitamina, por exemplo, pode ser diferente a depender do alimento ao qual está presente, assim como a partir de possíveis alterações em sua estrutura molecular.

Durante o processamento, limpeza e armazenamento de vegetais (frutas, hortaliças, legumes, cereais e leguminosas) pode haver perdas parciais ou mesmo

completa do conteúdo de vitaminas. Dentre os principais processos, merece destaque a remoção de partes dos vegetais que são fontes de vitaminas, a exemplo de cascas, talos, caules e outras. Em alguns casos, esses procedimentos são essenciais e as partes descartadas não são consumidas, por um ou mais das seguintes justificativas: não fazerem parte dos hábitos alimentares; pelas características sensoriais apresentadas; por preconceito ou desconhecimento; e por possuírem elevado teor de substâncias antinutricionais isto é, compostos que reduzem a biodisponibilidade de alguns dos nutrientes presentes no próprio alimento, ou que estejam presentes em outros alimentos que fazem parte da refeição. Por outro lado, em muitos casos, a prática do aproveitamento integral de alimento poderia ser incentivada, a fim de aproveitar fontes em potencial de nutrientes, além de reduzir a produção de resíduos pela indústria de alimentos. Durante o processo de refino de cereais, a exemplo do trigo utilizado para a produção de farinha refinada, há eliminação do farelo e do gérmen (fontes de vitaminas), resultando num produto com elevado teor do endosperma, rico em amido e com baixo conteúdo vitamínico.

Alguns tratamentos utilizados pela indústria de alimentos durante as etapas de pré-preparo de vegetais, podem comprometer o conteúdo de vitaminas nesses alimentos, a exemplo dos tratamentos com soluções alcalinas aplicados na remoção de cascas finas de frutas e legumes, como tomate e pêsego. O ácido ascórbico e a tiamina presente na superfície dos vegetais são os principais componentes afetados por esse tratamento, devido à instabilidade dessas moléculas em meio alcalino.

Toda e qualquer exposição dos vegetais em solução aquosa, seja durante a sanitização em solução de hipoclorito ou mesmo em salmoura (etapa utilizada como tratamento preparatório para reduzir o escurecimento enzimático em batatas congeladas) contribuem com a extração de vitaminas hidrossolúveis para o meio aquoso, sendo essa perda denominada de lixiviação. O descarte ou o não reaproveitamento do líquido que possui as vitaminas lixiviadas, representa perdas desses micronutrientes durante o preparo de alimentos ou refeições. No âmbito domiciliar ou em uma cozinha industrial, há a possibilidade do aproveitamento do caldo de cocção de vegetais para o preparo de outras componentes do cardápio, a exemplo do arroz ou da sopa. No entanto, não se deve esperar o aproveitamento integral do conteúdo vitamínico lixiviado, que pode sofrer redução parcial a partir dos diferentes tratamentos térmicos submetidos durante as consecutivas cocções.

É importante mencionar que o tamanho dos cortes realizados nos vegetais, previamente à imersão em água, assim como o pH da água (líquido extrator), são fatores possíveis de intensificar as perdas por lixiviação. Ou seja, determinados cortes que resultam em porções pequenas dos vegetais, contribuem com o aumento da superfície de

contato e, conseqüentemente, facilitam o processo de lixiviação de vitaminas. O tipo de material do recipiente ao qual os alimentos estão armazenados (seja na sanitização ou na cocção), a exemplo de recipientes metálicos, pode interferir no grau das perdas, por aumentar a oxidação por meio de sua ação catalítica.

Além da remoção física de partes dos vegetais fontes de vitaminas, a moagem, a trituração e outros processos de redução de tamanho, são também responsáveis por aumentar a superfície de contato dos alimentos ao oxigênio atmosférico, e conseqüentemente, expandir as perdas das vitaminas mais sensíveis à oxidação.

Os diversos tratamentos térmicos aplicados aos alimentos de origem vegetal também contribuem com perdas de vitaminas por degradação térmica, além do aumento de ocorrência da oxidação. Esses tratamentos podem ser mais brandos, a exemplo do branqueamento e da pasteurização ou mais intensos, atingindo temperaturas superiores a 100 °C, como os processamentos de esterilização comercial com uso de autoclaves. Perdas de vitaminas por lixiviação também estão presentes ao longo das etapas dos diferentes tratamentos térmicos, cujo aquecimento envolve imersão do alimento em líquido. No entanto, se as condições forem ajustadas e aplicadas de forma adequada à cada vegetal, irá contribuir com a redução da taxa de degradação de vitaminas pela inativação de enzimas oxidativas ou hidrolíticas, naturalmente presentes nos vegetais.

A etapa de armazenamento dos alimentos contribui ligeiramente com a redução do conteúdo de vitaminas, quando comparada com as etapas de processamento térmico. Além disso, alguns fatores aplicados durante o tratamento para reduzir o crescimento microbiano, auxiliam na manutenção dos teores vitamínicos, como: a manutenção da temperatura de refrigeração, a acidificação do meio, a eliminação do oxigênio das embalagens ou aplicação de atmosfera modificada.

6.1.2 Variações dos teores de vitaminas em alimentos de origem animal

Os alimentos de origem animal, também podem apresentar variações no conteúdo de vitaminas, a depender: de questões genéticas, raça do animal, nutrição e manejo da criação, assim como pelas condições climáticas. Exemplo desta última, refere-se ao aumento dos teores de lipídeos e das vitaminas lipossolúveis no leite produzido por vacas durante o inverno, quando comparado com o leite produzido durante o verão, que apresenta reduzido conteúdo lipídico.

O manejo nutricional inadequado do animal pode resultar em reduções dos teores de vitaminas encontrados em seus tecidos, como em seus produtos. Gama *et al.* (2008)

verificou que adições crescentes de óleo de soja (1,5%, 3,0% e 4,5%) na ração de vacas leiteiras contribuíram positivamente com o incremento de ácidos graxos mono e poli-insaturados em manteigas artesanais produzidas com o leite dos gados estudados, mas percebeu redução significativa nos teores de carotenoides e na estabilidade oxidativa das manteigas, associada ao aumento dos ácidos graxos insaturados. Isso, possivelmente, pela possível redução do consumo de outros componentes da ração que eram fontes da provitamina A e que foram substituídos pelos crescentes teores de óleo de soja.

As etapas de pré-preparo de carnes, como corte, remoção parcial de gordura e tecido conjuntivo, contribuem com a redução de vitaminas por exsudação da carne e por remoção de partes fontes de vitaminas, em especial as lipossolúveis. Os inúmeros tratamentos utilizados na produção de derivados cárneos, como a cura, cocção, fermentação, defumação e outros, promovem perdas de vitaminas por oxidação, ação do calor e inativação/interação química com os aditivos e outros ingredientes utilizados.

O processamento térmico da pasteurização, assim como aqueles que usam temperaturas mais bruscas, a exemplo do UHT (do inglês, *Ultra-High Temperature*) também são responsáveis por alterar o teor das vitaminas, que a depender do produto, são restauradas a partir de sua adição ao final do processo.

6.2 VITAMINAS LIPOSSOLÚVEIS

As vitaminas lipossolúveis são encontradas associadas à fração lipídica dos alimentos e são absorvidas juntamente com os lipídeos da dieta. Dessa forma, é de se esperar que indivíduos que optem por dietas de baixo aporte calórico, com redução excessiva de lipídeos, durante longos períodos, possam manifestar sintomas de deficiências dessas vitaminas.

No organismo, as vitaminas lipossolúveis são armazenadas associadas ao tecido adiposo e em outros órgãos, como no fígado, por exemplo.

6.2.1 Vitamina A

Esse grupo de vitaminas compreende os compostos retinoides, que possuem um anel β -ionona, ligado a uma cadeia de hidrocarbonetos com insaturações conjugadas e ramificações metila nos carbonos 9 e 13. Esses compostos apresentam em comum, atividade biológica de vitamina A, sendo encontrada na forma de retinol, retinal, (cuja terminação da cadeia insaturada de carbonos irá apresentar uma hidroxila ou um grupo

funcional de aldeído, respectivamente) e de seus ésteres. Também pode ser encontrada, porém em menor proporção, na forma de ácido retinóico, com a terminação da cadeia insaturada de carbonos composta por ácido carboxílico (Figura 1).

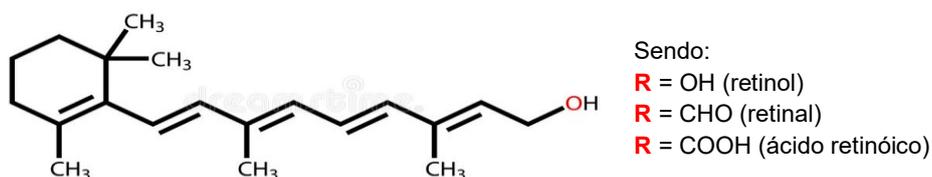


Figura 1 - Representação estrutural dos compostos retinoides.

Fonte: Adaptado de Edgar181 (2007). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Retinoic_acid.png. Acesso em 07 abr. 2021.

Os alimentos de origem vegetal não são fontes de vitamina A, mas sim de pigmentos carotenoides que podem ser clivados por enzimas oxidativas, presentes na mucosa intestinal dos seres humanos nos carbonos centrais C15-C15', gerando duas moléculas ativas de retinol. No entanto, dos mais de 600 tipos de carotenoides já identificados, apenas cerca de 10% apresentaram atividade de provitamina A, sendo o β -caroteno (Figura 2) aquele com maior atividade entre eles.

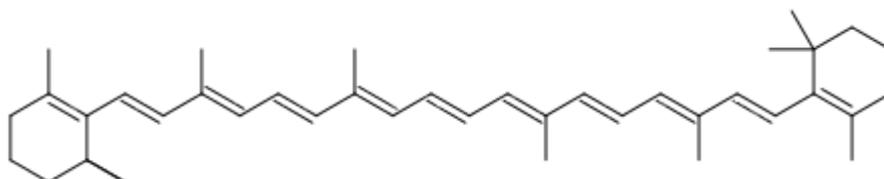


Figura 2 - Representação estrutural da molécula de um β -caroteno.

Fonte: Rubber Duck (2015). Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-Carotene_conjugation.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Apesar de existir a possibilidade de duas moléculas com atividade de vitamina A serem geradas a partir de cada molécula de β -caroteno, na prática, isso não acontece, devido a ineficiência do processo de conversão. O U.S. *Institute of Medicine* recomenda que os carotenoides sejam expressos em: unidades equivalentes de atividade de retinol. Assim sendo, 1 μ g de atividade equivalente de retinol seria equivalente a 12 μ g de β -caroteno.

Para que esses compostos apresentem atividade de vitamina A ou provitamina A, algumas similaridades da estrutura molecular devem ser preservadas, são elas:

manutenção de ao menos um anel β -ionona intacto e não oxigenado, além de ter cadeia lateral isoprenoide (cadeia lateral formada por unidades repetidas de isopreno, isto é, um hidrocarboneto ramificado de cinco carbonos – Figura 3) com terminação de uma função de álcool, aldeído ou carboxila.

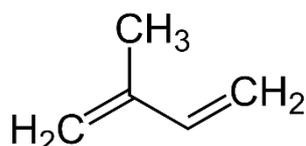


Figura 3 - Estrutura química de um isopreno.

Fonte: Jü (2010). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isoprene_Structural_Formulae_V.1.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

A estabilidade desse grupo de compostos costuma acompanhar a estabilidade dos lipídeos, sendo os compostos retinoides suscetíveis de oxidação (ver oxidação lipídica na seção 3.3 Oxidação lipídica do Capítulo 3. lipídeos). As perdas de vitamina A em alimentos estão geralmente associadas às reações que envolvem a cadeia lateral isoprenoide, seja por autooxidação ou por isomerização geométrica. A tabela 3, apresenta a atividade de vitamina A de compostos retinoides com diferentes isomerizações.

Tabela 3 - Atividade relativa de vitamina A de isômeros geométricos de carotenoides

Composto e isômero	Atividade relativa de vitamina A
β -caroteno	
<i>All-trans</i>	100
9- <i>cis</i> (neo-U)	38
13- <i>cis</i> (neo-B)	53
α -caroteno	
<i>All-trans</i>	53
9- <i>cis</i> (neo-U)	13
13- <i>cis</i> (neo-B)	16

Fonte: Gregory (2019).

A isomerização fotoquímica dos compostos vitamínicos A pode acontecer de forma direta ou indireta a partir de fotossensibilizadores, assim como a degradação oxidativa pode acontecer por peroxidação direta ou indireta de radicais livres gerados durante a oxidação lipídica.

Informações adicionais sobre estabilidade de vitamina A podem ser encontradas em Huerta-Ángeles *et al.* (2020); Lee *et al.*, (2020); Loganathan *et al.* (2020) e Morozova

et al. (2020).

6.2.2 Vitamina D

A atividade das substâncias componentes do grupo de vitamina D está associada aos análogos de esteróis lipossolúveis, incluindo o colecalciferol (vitamina D₃), ergocalciferol (vitamina D₂) (Figura 4) e seus derivados. Os compostos derivados da vitamina D possuem estrutura química similar, diferindo apenas na cadeia lateral C-17. O processo de formação inclui ação de radiação ultravioleta com modificação na estrutura vitamínica e transformação em seu metabólito ativo: 1,25(OH)₂D₃ (1,25-diidroxicolecalciferol), também chamado de calcitriol.

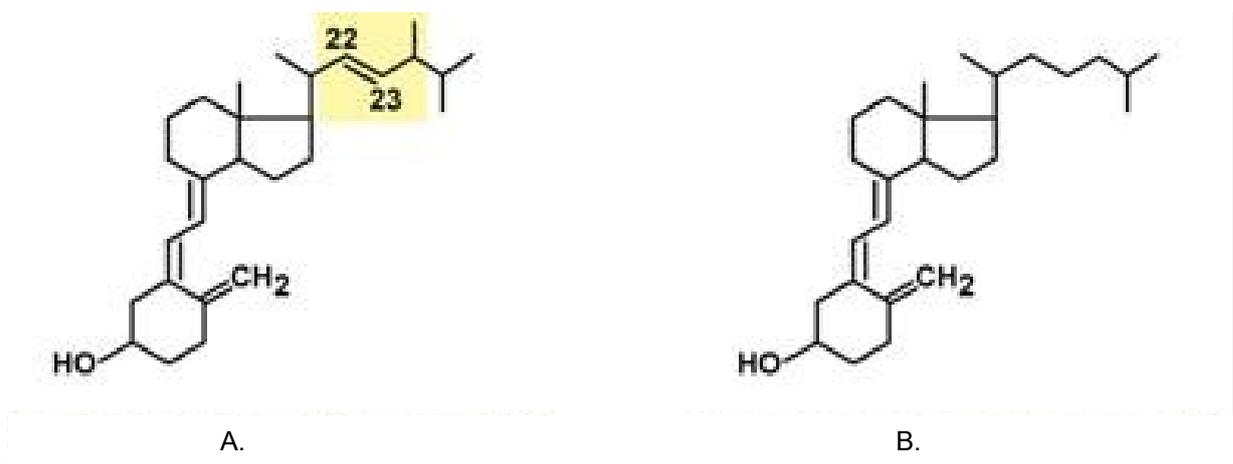


Figura 4 - Estrutura molecular de A) Vitamina D₂ (ergocalciferol); B) vitamina D₃ (colecalciferol).

Fonte: Yundex-yandex (2001). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S03-stroenie-form-vitamina-d.jpg>. Acesso em 07 abr. 2021.

A vitamina D é suscetível à degradação pela luz, ocorrendo inclusive em embalagens de leite de vidro, ao longo de seu armazenamento. No entanto, ainda não se tem estabelecido os mecanismos responsáveis por sua perda, se estão diretamente relacionados à ação da luz, ou indiretamente, a partir da oxidação semelhante à lipídica. De forma geral, sua estabilidade às condições gerais de armazenamento dos alimentos é relativamente boa, não sendo a principal preocupação durante a produção de alimentos.

Informações adicionais sobre estabilidade de vitamina D podem ser encontradas em Zaerie; Abbasi e Faghieh (2019) e Mahmoodani *et al.* (2018).

6.2.3 Vitamina E

Os tocóis (quatro tocoferóis e quatro tocotrienóis) são representantes desse grupo de compostos orgânicos definidos como vitamina E. Os tocoferóis possuem dois anéis de hidrocarbonetos, sendo um deles composto por cinco carbonos e um átomo de oxigênio, ligado a uma cadeia lateral, saturada para os tocoferóis e com três insaturações (todas na configuração *trans*) para os tocotrienóis (nos carbonos C-3, C-7 e C-11) (Figura 5).

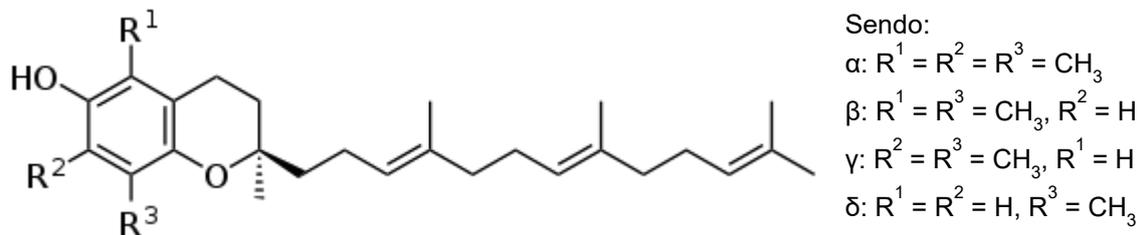


Figura 5 - Estrutura geral do α , β , γ e δ tocotrienóis. Os tocoferóis diferem apenas na ausência das insaturações ao longo da cadeia carbônica lateral.

Fonte: Adaptado de Calvero (2007). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tocotrienols.svg>. Acesos em 07 abr. 2021.

O grupo da vitamina E tem a capacidade de agir como antioxidante nos alimentos e no organismo vivo, sendo todos os seus representantes muito apolares. O mecanismo antioxidante adotado por esses compostos consiste na doação de hidrogênio fenólico e um elétron. Além disso, essas substâncias são encontradas em todas as membranas biológicas, sendo levantada a hipótese de seu papel na estabilidade delas, a partir de sua atividade antioxidante. Esses compostos são geralmente adicionados em alimentos lipídicos para aumentar sua vida útil.

Os tocóis são razoavelmente estáveis na ausência de oxigênio e de radicais livres, sendo relativamente resistentes às etapas de processamento envolvidos nos enlatados. Contudo, na presença de oxigênio molecular, sua estabilidade diminui consideravelmente, a partir dos radicais livres que podem ser formados por um dos inúmeros fatores gatilhos. Sendo assim, pode-se afirmar que a estabilidade da vitamina E é bem similar à apresentada pelos lipídeos insaturados, a partir da variação de atividade de água em um alimento (muito instável em baixíssimas e elevadas atividade de água, e estabilidade moderada em valor de atividade de água próximo à formação da monocamada de água nos alimentos).

Outras informações complementares sobre estabilidade da vitamina E estão disponíveis em Chen *et al.* (2020); Lee *et al.* (2020); Loganathan *et al.* (2020) e Morozova

et al. (2020).

6.2.4 VITAMINA K

A vitamina K sintetizada nos cloroplastos de vegetais é a forma de filoquinona (K_1), enquanto aquela obtida a partir do metabolismo da microbiota intestinal de animais, consiste na naftoquinonas (K_2) (Figura 6), cuja extensão da cadeia lateral pode ser variável. O componente obtido sinteticamente e utilizado na adição de alimentos, consiste na menadiona, que apresenta a mesma estrutura cíclica de ambas as formas, com exceção da cadeia lateral de hidrocarbonetos.

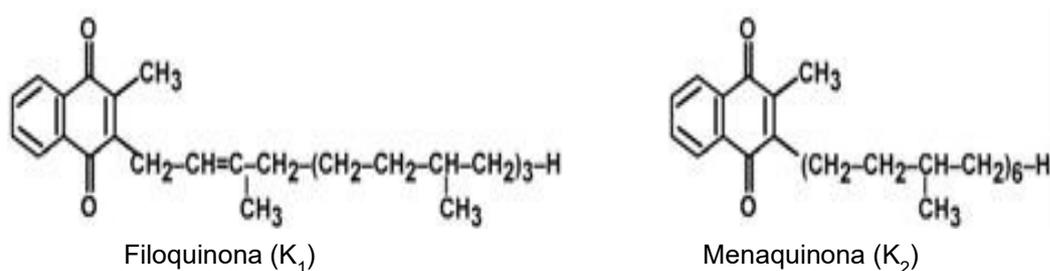


Figura 6 - Estrutura molecular da vitamina K.

Fonte: Adaptado de: Yundex-yandex (2001). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S03-stroenie-form-vitamina-k.jpg>. Acesso em 07 abr. 2021.

A estabilidade dessa vitamina é reduzida pelo processo de hidrogenação de óleos e gorduras, no entanto, esses componentes apresentam boa estabilidade à luz e ao calor. Os compostos vitamínicos K podem ser reduzidos para sua forma hidroquinona, a partir de agentes redutores, no entanto, sua atividade biológica não é afetada.

Informações complementares sobre estabilidade de vitamina K podem ser encontradas em Wang *et al.* (2019) e Gutzeit *et al.* (2007).

6.3 VITAMINAS HIDROSSOLÚVEIS

As vitaminas hidrossolúveis estão associadas à fração aquosa ou hidrofílica dos alimentos e seu suprimento diário aos seres humanos é essencial, uma vez que não são armazenadas de forma apreciável. Assim como as vitaminas lipossolúveis, os componentes desse grupo desempenham inúmeras funções biológicas, sendo

necessárias em pequenas quantidades. Seu excesso é eliminado na urina e em geral, esses componentes orgânicos apresentam baixo peso molecular.

6.3.1 Ácido ascórbico

O ácido L-ascórbico (AA) é um composto orgânico, derivado de um monossacarídeo, geralmente glicose ou galactose, altamente polar, o que contribui com a sua elevada solubilidade em água. Pode ser sintetizado por plantas e diversos animais, com exceção dos humanos. Essa vitamina apresenta a estrutura de uma lactona, sendo suas propriedades redutoras provenientes da porção 2,3-enodiol. O grupamento hidroxila do C-3 de sua molécula pode ser facilmente ionizado ($pK_{a1} = 4,04$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo possível ocorrer a ionização da hidroxila do C-2, porém de forma muito menos favorável ($pK_{a2} = 11,4$).

A molécula de AA pode apresentar alguns isômeros ópticos, a exemplo do ácido D-ascórbico (diferindo na posição dos ligantes do C-5) e do ácido L-isoascórbico (diferindo na posição dos ligantes do C-4), que apesar de serem quimicamente semelhante ao AA, não apresentam atividade nutricional de vitamina C, embora sejam empregados como ingredientes alimentares (em especial em produtos cárneos, durante o processo de cura a fim de evitar a formação excessiva de nitrosaminas e em vegetais para reduzir o escurecimento enzimático), devido às suas propriedades de redução e antioxidante.

Na presença de íons metálicos, luz, calor ou condições levemente alcalinas (pH acima de 6,0), o ácido L-desidroascórbico (DHA) pode ser gerado a partir da oxidação da cadeia carbônica do AA, com a perda de dois elétrons a partir da dissociação de dois hidrogênios (Figura 7). O DHA apresenta atividade vitamínica ligeiramente inferior ao AA, podendo ser facilmente regenerado ao seu precursor, a partir de um processo de redução no organismo humano ou sofrendo hidrólise da lactona, gerando de forma irreversível, o ácido 2,3-dicetogulônico, com perda da atividade de vitamina C.

As perdas de AA no alimento são principalmente provenientes à sua elevada solubilidade em água, acarretando elevadas perdas por lixiviação, durante o pré-preparo de frutas e hortaliças. Além disso, a oxidação do AA à DHA, seguida da hidrólise da lactona, gerando o ácido 2,3-dicetogulônico é outra importante via de redução da atividade vitamínica, assim como reações de isomerização e formação de outras substâncias sem atividade de vitamina C. A presença de íons metálicos como Cu^{2+} e Fe^{2+} contribuem com a aceleração da oxidação do AA, assim como a catálise realizada por algumas enzimas naturalmente presentes em vegetais, como as peroxidases e ácido ascórbico oxidase.

Inúmeros produtos originados pela degradação do AA já foram identificados, sendo o pH do meio, a atividade de água, os teores de oxigênio, de metais catalisadores e de espécies reativas de oxigênio, fatores relevantes para a orientação desses compostos. De forma geral, pode se dividir os produtos gerados em três grandes grupos, sendo eles: intermediários polimerizados; ácidos carboxílicos insaturados de cadeia e comprimento de 5 e 6 carbonos; e produtos de fragmentação com cinco ou menos carbonos.

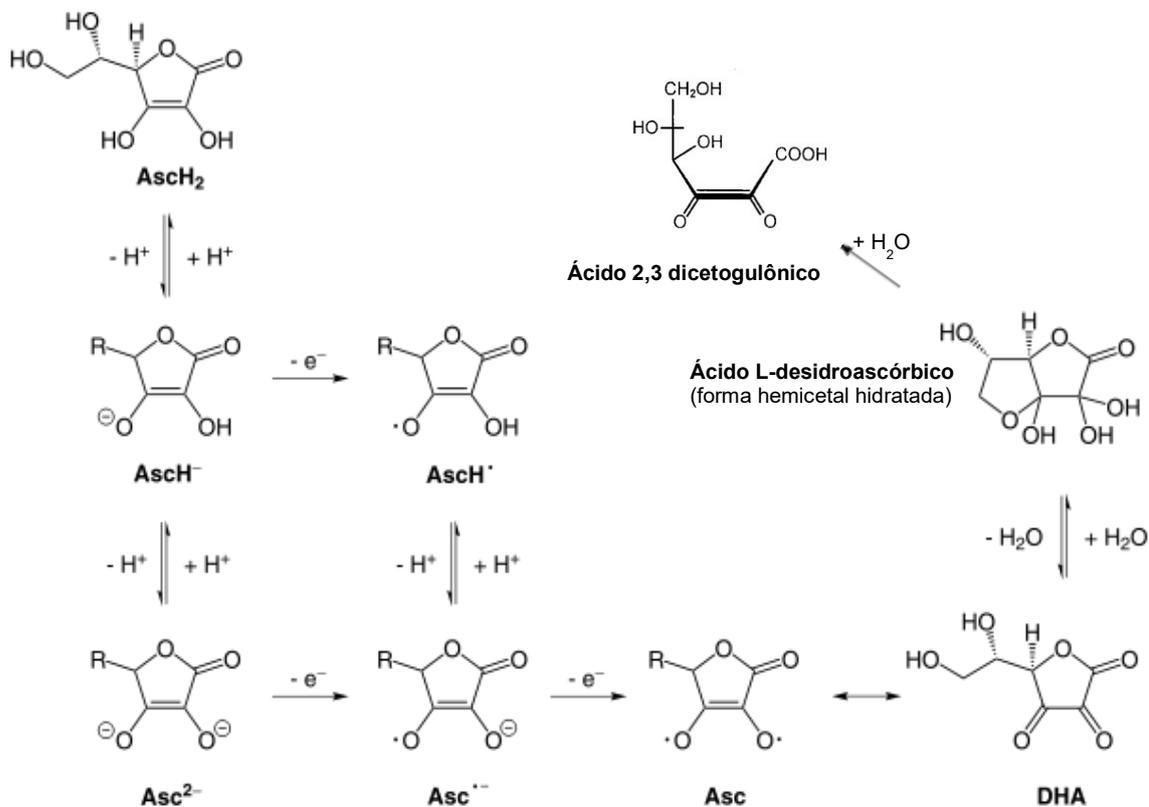


Figura 7 - Representação da oxidação sequencial do ácido L-ascórbico. Apenas o ácido 2,3-dicetogulônico não apresenta atividade de vitamina C. Leg.: AscH₂: ácido L-ascórbico; AscH⁻: ácido semidesidroascórbico; AscH[•], Asc²⁻, Asc^{•-}, Asc[•], Asc: formas de transição (oxidadas e radicalares) do ácido semidesidroascórbico para o ácido L-desidroascórbico; DHA: ácido L-desidroascórbico.

Fonte: Adaptado de Yikrazuul (2009):

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ascorbic_acid_all.svg

Os ácidos carboxílicos gerados pela degradação do AA podem participar como um dos reagentes de uma etapa da Reação de Maillard, denominada de degradação de Strecker, juntamente com aminoácidos, e desta forma, estarem também envolvidos com o escurecimento não-enzimáticos de alimentos. Por isso é altamente recomendado que o armazenamento por longos períodos de sucos contendo elevados teores dessa vitamina seja realizado em condições especiais de congelamento. A utilização de sulfitos como

aditivo para reduzir a ocorrência do escurecimento em alimentos, também está associado com a preservação do AA, a partir da formação de produtos contendo enxofre que inibem a participação da vitamina nas reações de escurecimento não-enzimático.

Por ser considerada como uma das vitaminas mais sensíveis e suscetível a degradação e oxidação, sendo afetada por inúmeras etapas do processamento de alimentos, muitas vezes, o grau de perda de AA é utilizado como um parâmetro para avaliar a severidade de um tratamento térmico ao conteúdo vitamínico geral, daquele alimento.

Informações adicionais sobre estabilidade do ácido ascórbico podem ser conferidas em Ordóñez-Santos e Martínez-Girón (2019).

6.3.2 Tiamina

A tiamina, também chamada de vitamina B₁ possui estrutura de uma base nitrogenada, correspondente a uma pirimidina, unida a um anel tiazol, por meio de um metileno. Os compostos com atividade de vitamina B₁ são encontrados em diferentes formas (tiamina, hidrocloreto de tiamina, mononitrato de tiamina e pirofosfato de tiamina) sendo o pirofosfato de tiamina a de maior ocorrência (Figura 8). Essa forma atua como coenzima de inúmeras enzimas envolvidas, principalmente com o metabolismo de carboidratos. A forma comercialmente encontrada dessa vitamina para adição em alimentos é a de sais de hidrocloreto e mononitrato.

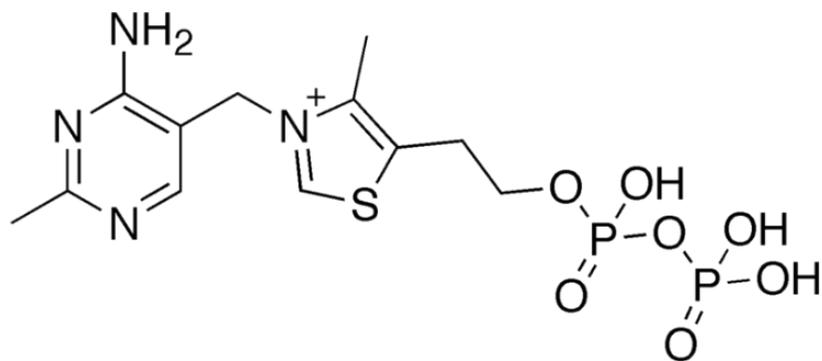


Figura 8 - Estrutura molecular do pirofosfato de tiamina.

Fonte: Edgar181 (2007). Disponível em:

https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Thiamine_diphosphate.png. Acesso em 07 abr. 2021.

Assim como as demais vitaminas hidrossolúveis, o conteúdo de tiamina nos alimentos pode ser reduzido por lixiviação, assim como pela ação de luz ultravioleta e por ação de dióxido de enxofre ou sulfitos. Essa vitamina apresenta excelente estabilidade em alimentos com baixa atividade de água à temperatura ambiente (até 37 °C). Fato comprovado a partir da observação de redução, quase nula, dos seus teores em cereais

matinais. No entanto, as perdas são aceleradas com o aumento da temperatura para 45 °C e a partir da elevação da atividade de água para valores superiores a 0,4, com picos de perdas ao redor de 0,5 a 0,65.

Alguns animais (peixes e crustáceos) apresentam tiaminases, enzimas capazes de degradar a tiamina, ocasionando leve redução de seus teores no pós-abate. Os taninos, presentes em muitos alimentos de origem vegetal, também podem ser responsáveis pela perda da atividade vitamínica da tiamina, ao se ligarem com sua molécula. Outros importantes fatores a serem considerados quanto à estabilidade dos compostos com atividade de vitamina B₁ são os diferentes graus de estabilidade de suas distintas formas ativas, em diferentes valores de pH. O pirofosfato de tiamina e sua forma livre, a tiamina, exibem taxas semelhantes de degradação térmica, quando em pH 4,5, no entanto, o pirofosfato aumenta cerca de três vezes a sua taxa de degradação em pH 6,5, o que não se observa com a tiamina livre.

Informações adicionais sobre estabilidade de tiamina são apresentadas em Goulette *et al.* (2020); Ali *et al.* (2019) e Voelker *et al.* (2018)

6.3.3 Riboflavina

O nome de riboflavina é dado ao grupo de pigmentos fluorescentes amarelos denominados de flavinas que apresentam atividade biológica de vitamina B₂, isto é, funcionam como coenzimas (FAD) de diversas enzimas que necessitam de flavina para catalisarem reações de óxido-redução no metabolismo humano. Esses compostos são mais estáveis em meio ácido, sendo rapidamente degradados em meio alcalino ou na presença de bicarbonato de sódio, comumente adicionado ao cozimento de vegetais para a manutenção da coloração verde escura. De forma geral, essa vitamina apresenta perda relativamente baixa na maioria dos processamentos de alimentos.

A luz é um dos principais fatores relacionados à degradação de riboflavina, que sofre lise da molécula, com perda do ribitol (cadeia carbônica hidroxilada de cinco elementos, ligada ao nitrogênio 5 da cadeia cíclica central da riboflavina - Figura 9), gerando a lumiflavina (com permanência de um grupo metil no nitrogênio 5) e o lumicromo (eliminação completa do ribitol).

A degradação fotoquímica da riboflavina acontece em leite armazenado em embalagens de vidro, na presença de luz visível, com significativa redução de seus teores. Essa vitamina também pode estar associada com a degradação/oxidação fotoquímica de lipídeos, do ácido ascórbico e de outras vitaminas, a partir da ação como

fotossensibilizador desempenhada pela riboflavina. Informações complementares sobre a estabilidade de riboflavina pode ser obtida em Schiano *et al.* (2019) e Hustad *et al.* (2012).

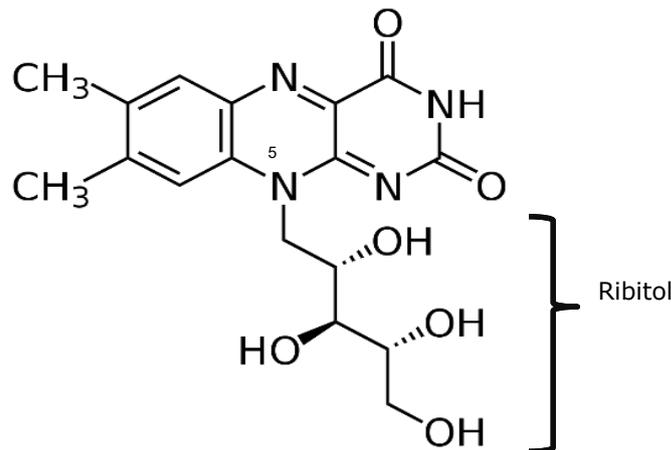


Figura 9 - Estrutura molecular de uma da riboflavina.

Fonte: Adaptado de Calvero (2007). Disponível em:

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Riboflavina#/media/Ficheiro:Riboflavin.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

6.3.4 Niacina

Também chamada de vitamina B₃, o nome niacina é atribuído aos ácidos nicotínico (piridina 3-ácido carboxílico) (Figura 10A) e seus derivados: nicotinamida (Figura 10B) e nicotinamida adenina dinucleotídeo (Figura 10C) que apresentam atividade biológica dessa vitamina.

A nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e sua forma fosfatada (NADP), estando oxidada ou reduzida, atuam como coenzimas em inúmeras reações metabólicas envolvendo desidrogenases, estando relacionadas ao metabolismo de carboidratos, respiração celular e síntese de gorduras. Essa vitamina pode ser encontrada amplamente distribuída em alimentos de origem animal e vegetal, estando presente na forma de ácido nicotínico em alimentos vegetais e como nicotinamida ou mesmo em sua forma de coenzimas (NAD e NADP) nos alimentos de origem animal, necessitando, neste caso, serem hidrolisadas no trato gastrointestinal, para absorção por difusão no intestino delgado.

A niacina e seus derivados possuem ótima estabilidade térmica, à luz, oxigênio, ácidos e álcalis, no entanto, como os demais compostos hidrossolúveis, essa vitamina pode apresentar redução de seus níveis por meio de lixiviação.

Informações complementares sobre estabilidade de vitamina B₃ podem ser

encontradas em Campbell *et al.* (2019); Dominique *et al.* (2019) e Muhamad; Yusoff e Gimibun (2015).

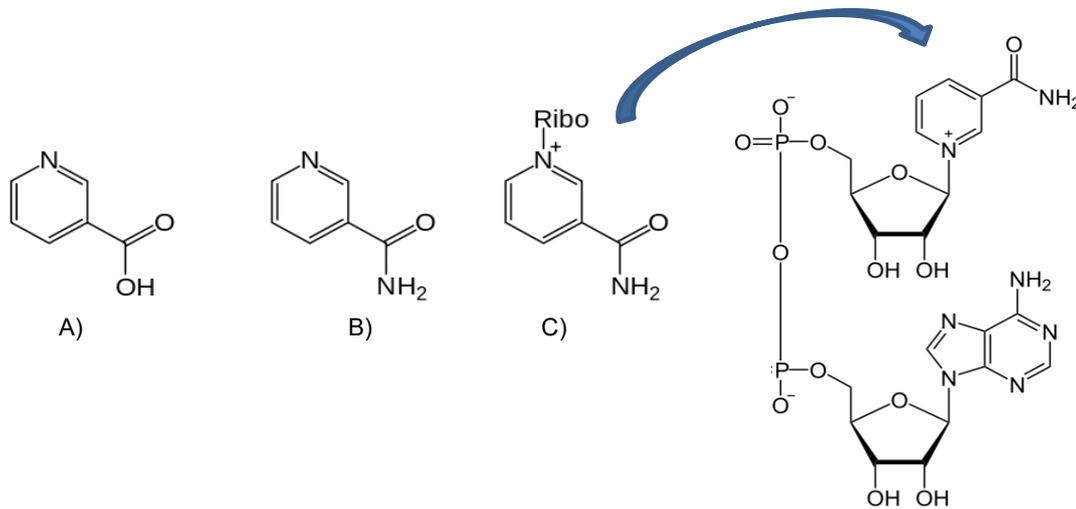


Figura 10 - Estrutura molecular da A) niacina, B) nicotinamida e C) nicotinamida adenina dinucleotídeo (apresentada de forma esquemática e em destaque, sua estrutura química completa).

Fonte: Adaptado de Mysidi (2007):

<https://it.wikipedia.org/wiki/Niacina#/media/File:NAD:NADP.jpg>;

https://www.wikiwand.com/en/Nicotinamide_adenine_dinucleotide. Acesso em 07 abr. 2021.

6.3.5 Vitamina B₆

Os compostos derivados da 2-metil, 3-hidroxi, 5-hidroximetil-piridinas que apresentam atividade biológica de vitamina B₆, fazem parte desse grupo vitamínico, diferindo entre si, a partir do grupo funcional: aldeído (Figura 11A), álcool (Figura 11B) ou amina (Figura 11C) presente no carbono 4, contado em sentido horário na molécula, a partir do nitrogênio, que recebe o número 1. Essas formas podem também ser encontradas fosforiladas no grupo 5'-hidroximetil, formando os respectivos compostos, piridoxal 5'-fosfato (Figura 11D), piridoxina 5'-fosfato (Figura 11E) e piridoxamina 5'-fosfato (Figura 11F).

Nos alimentos de origem vegetal, uma parcela considerável das moléculas de vitamina B₆ é encontrada em sua forma glicosilada, sendo necessário sofrer hidrólise por enzimas glicosidases no intestino ou em outros órgãos, para se tornarem biologicamente ativas.

Essa vitamina pode sofrer perdas por alteração de suas formas químicas, degradação térmica ou fotoquímica, complexação com proteínas, peptídeos e aminoácidos, assim como lixiviação em água. As perdas, na ordem de 20 a 25% do teor

inicial dessa vitamina, podem ser observadas após a realização de branqueamento e preparo de conservas, em grãos-de-bico e feijão-de-lima. A vitamina B₆ também pode perder a sua atividade biológica, a partir de reações com radicais livres.

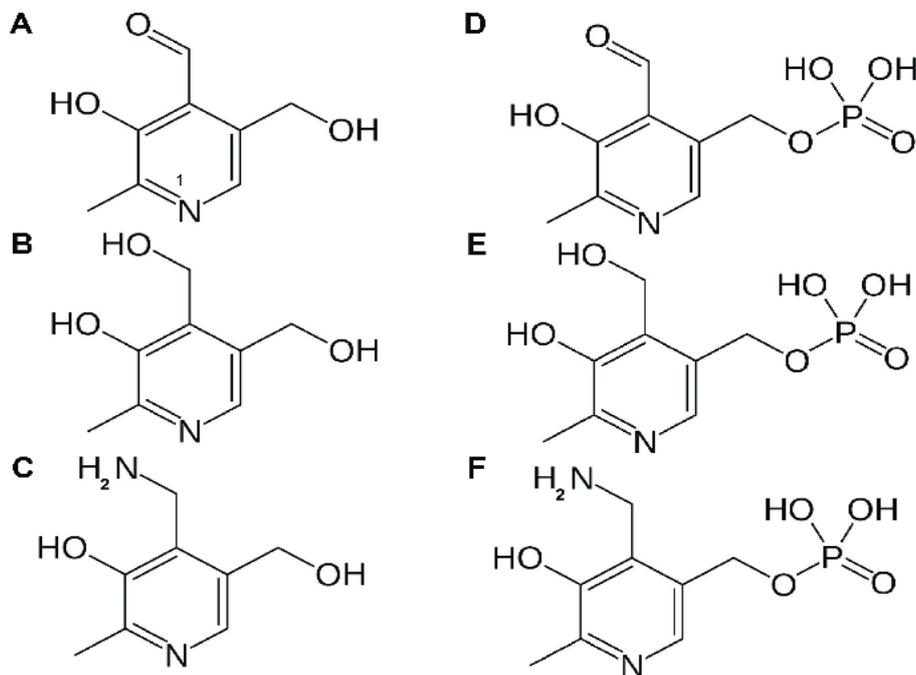


Figura 11 - Estrutura molecular de diferentes formas da vitamina B₆. A) piridoxal; B) piridoxina; C) piridoxamina; D) piridoxal 5'-fosfato; E) piridoxina 5'-fosfato; e F) piridoxamina 5'-fosfato.

Fonte: Strobe; Sraeten (2018). Disponível em:

<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2018.00443/full>. Acesso em 07 abr. 2021.

O piridoxal, encontrado naturalmente em leite e derivados, apresenta baixa estabilidade térmica, sendo que o processo de esterilização comercial de leite evaporado ou fórmulas infantis ocasiona perdas de 40 a 60% dos teores iniciais dessa forma da vitamina B₆. No entanto, a partir de estudos envolvendo formulações infantis, foi verificado que a piridoxina praticamente não apresentou reduções em seu conteúdo, quando esses alimentos foram submetidos aos mesmos tratamentos térmicos.

Outras informações sobre estabilidade e métodos analíticos da vitamina B₆ podem ser encontradas em Ali *et al.* (2019) e Hustad *et al.* (2012).

6.3.6 Folato

Os compostos que possuem atividade biológica similar ao ácido pteroil-L-glutâmico são chamados de folatos, que apresenta a forma de tetrahidrofólico, como a biologicamente ativa. Atualmente, não se recomenda a utilização do termo “ácido fólico”, assim como “folacina”. O folato é formado por um ácido L-glutâmico, ligado a partir de seu grupo amina ao grupo carboxila do ácido para-aminobenzóico, que se liga a uma 2-amina-4-hidroxipteridina (Figura 12), gerando um composto com atividade vitamínica de folato, também chamado de vitamina B₉.

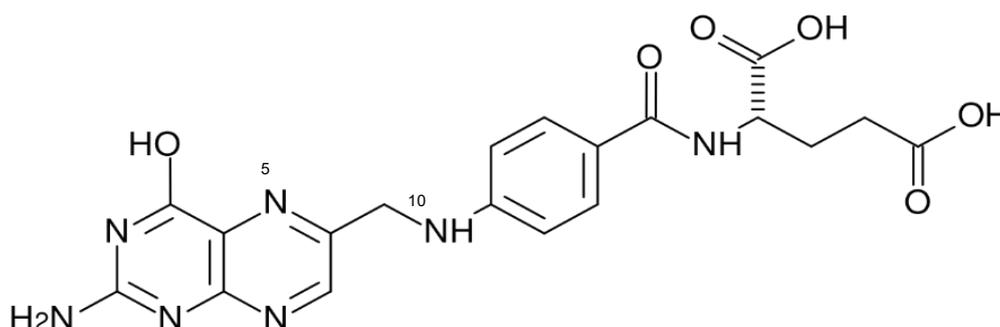


Figura 12 - Estrutura molecular geral de um folato.

Fonte: Adaptado de Mysid (2007). Disponível em:

https://pt.wikipedia.org/wiki/Defici%C3%ancia_de_folato#/media/Ficheiro:Folic_acid_structure.svg.

Acesso em 07 abr. 2021.

O pteroil-L-glutâmico pode ser encontrado nos alimentos em quantidades traço. No entanto, a principal forma de ocorrência dessa vitamina nos alimentos de origem animal, vegetal e em fontes microbiológicas, são as espécies de poliglutamil de 5,6,7,8-tetrahidrofolatos (H₄ folatos). Existem inúmeras espécies químicas de H₄ folato, formadas a partir de diferentes grupos de carbonos substituintes (-CH₃; -CHO; -CH=NH; CH₂; -CH=) que podem estar ligados em diferentes combinações no nitrogênio de número 5 e/ou 10 (Figura 12). Essas formas apresentam diferentes comportamento de estabilidade química, resultante da influência do carbono substituinte sobre a suscetibilidade à degradação oxidativa da molécula.

As formas químicas dessa vitamina utilizadas em alguma forma de nutritificação de alimentos, apresentam excelente estabilidade diante do processamento e armazenamento de alimentos, ocorrendo pouca perda durante o armazenamento prolongado, em condições de baixa umidade. No entanto, níveis consideráveis podem ser perdidos por lixiviação, durante muitas etapas do preparo doméstico de alimentos.

Informações adicionais sobre estabilidade de folatos podem ser conferidas em

Wusigale *et al.* (2020), Bationo *et al.* (2020) e Hustad *et al.* (2012).

6.3.7 Biotina

Essa vitamina participa de reações bioquímicas de carboxilação e transcarboxilação, principalmente na síntese de ácidos graxos, de ácidos nucleicos e vários aminoácidos. Sua estrutura química (ácido 2'-ceto-3,4,dimidazolido-2-tetra-hidrotiofenil valérico) consiste em duas cadeias cíclicas, uma contendo dois átomos de nitrogênio e a outra um átomo de enxofre e uma ramificação saturada de cinco carbonos. Essa vitamina pode ser encontrada, amplamente distribuída em alimentos de origem vegetal e animal, em duas formas: D-biotina (Figura 13) e a biocitina, que consiste na união da carboxila terminal da ramificação da biotina com um aminoácido lisina.

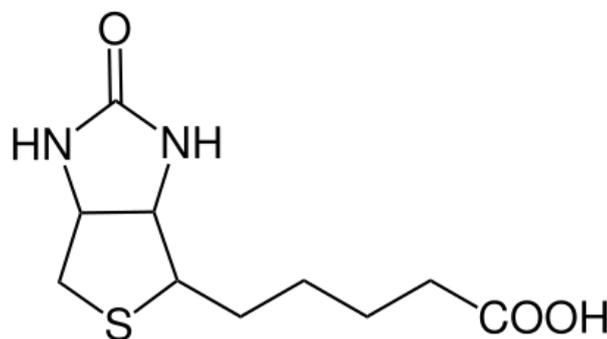


Figura 13 - Estrutura química da D-biotina.

Fonte: Wesalius (2015). Disponível em: <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Biotin.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

Essa vitamina apresenta elevada estabilidade ao calor, à luz e ao oxigênio, podendo, no entanto, ser degradada em valores extremos de pH (muito baixo ou alto), por hidrólise da ligação do grupo amida, nitrogênio e carbonila (-N-C=O) presente no anel biotina. Dentre as vitaminas, a biotina é uma das que apresenta menor número de estudos, em especial de pesquisas envolvendo sua estabilidade. Em síntese, essa vitamina apresenta boa estabilidade ao longo do armazenamento de alimentos com baixa umidade, a exemplo de cereais, podendo haver perdas por meio da lixiviação e em presença de peróxido de hidrogênio, capaz de oxidar o enxofre de sua molécula, gerando um composto sem atividade biológica.

Os efeitos de alguns reagentes químicos sobre a estabilidade de biotina podem ser encontrados em Bronw e Vigneaud (1941), e um estudo sobre a estabilidade térmica do sistema de proteínas (avidina e estreptavidina) combinadas com biotina em González; Argaraña e Fidelio (1999).

6.3.8 Ácido pantotênico

O D-N-(2-4-dihidroxi-3,3-dimetil-butiril-β-alanina), também chamado de ácido pantotênico, consiste no aminoácido β-alanina unido por uma ligação amida a um hidroxiácido (2,4-dihidroxi-3,3-dimetil-butírico - Figura 14A). Essa vitamina participa da formação da coenzima A (Figura 14B), componente essencial para a ocorrência do ciclo de Krebs, um processo oxidativo aeróbico visando a formação de energia, a partir de carboidratos, lipídeos ou aminoácidos. Também participa como grupo prostético da proteína transportadora de acil, na síntese de ácido graxo (sem o agrupamento adenosil da coenzima A).

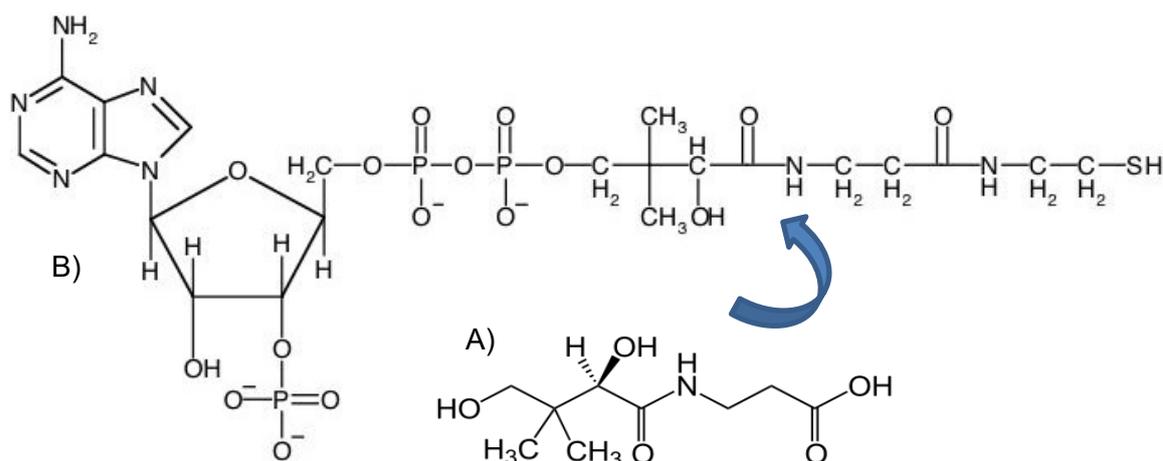


Figura 14 - Estrutura molecular do ácido pantotênico.

Fonte: Adaptado de Jü (2013). Disponível em: [https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:\(R\)-Pantothenic_acid_Formula_V.1.svg](https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:(R)-Pantothenic_acid_Formula_V.1.svg); https://it.wikipedia.org/wiki/File:Coenzima_A.jpg. Acesso em 07 abr. 2021.

Quando em solução, o ácido pantotênico apresenta maior estabilidade na faixa de pH entre 5 a 7, apresentando perdas quando seu alimento fonte é submetido ao processo de cocção úmida, devido ao fenômeno de lixiviação. Sua estabilidade nos alimentos é consideravelmente boa quando comparado às outras vitaminas, sendo a lixiviação, o principal mecanismo de sua perda.

Outras informações sobre a estabilidade do ácido pantotênico podem ser encontradas em Cascaval *et al.* (2017) e Muhamad; Yusoff e Gimibun (2015).

6.3.9 Vitamina B₁₂

Os compostos pertencentes ao grupo das cobalaminas que apresentam atividade vitamínica similar à apresentada pela cianocobalamina, são genericamente denominados de vitamina B₁₂, contribuindo com a redução de determinadas causas de anemia. Esse grupo de compostos é, dentre as vitaminas, aquele com o maior peso molecular. Sua estrutura consiste num anel corrina com quatro grupos pirrólicos e um íon de cobalto no centro do anel, ligado de forma covalente e coordenada aos quatro nitrogênios dos grupos pirrólicos e em uma quinta ligação com o nitrogênio do grupo dimetilbenzimidazolil (Figura 15). Uma sexta ligação ao íon cobalto (representada pela letra R, na Figura 15) pode ser feita por: cianeto (cianocobalamina); grupo 5'-deoxiadenosil (5'-deoxiadenosilcobalamina); grupo metila (metilcobalamina); glutaciona (glutationilcobalamina); água (aquocobalamina); um íon hidroxila (hidroxicobalamina), sendo que todas essas formas apresentam atividade vitamínica B₁₂, ou por outros ligantes como nitrito, amônia ou sulfito.

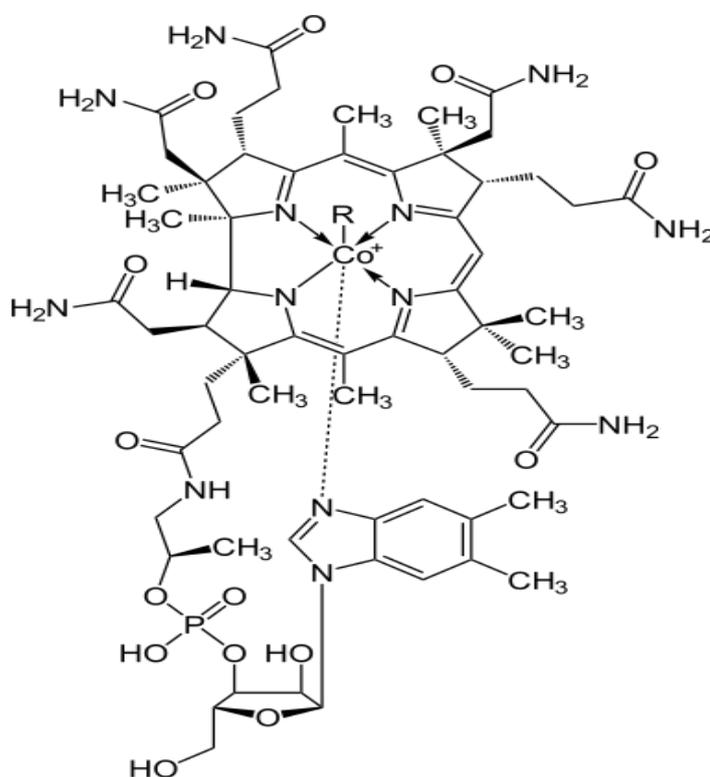


Figura 15 - Estrutura molecular geral de compostos cobalaminas. As diferentes formas serão geradas a partir das possibilidades de diferentes ligantes “R” com o íon cobalto.

Fonte: Neurotiker (2007). Disponível em:
<https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Cobalamin.svg>. Acesso em 07 abr 2021.

De modo geral, as formas da vitamina B₁₂ apresentam boa estabilidade diante das

condições comumente empregadas no processamento e armazenamento de alimentos. Alguns autores relatam retenção dessa vitamina em leite líquido submetido à pasteurização, equivalente a uma média de 96%, com resultados similares quando testado o processamento UHT, que envolve temperaturas superiores a 100 °C. Também foi verificado em cereais matinais, perda equivalente a 34%, considerando todas as etapas de seu processamento, seguido por 12 meses de armazenamento em temperatura ambiente.

Algumas vitaminas hidrossolúveis, como o ácido ascórbico, a tiamina e nicotinamida, quando presentes em solução, podem acelerar a degradação da vitamina B₁₂, no entanto, a maioria dos alimentos de origem animal, fontes de vitamina B₁₂, não possuem teores significativos de ácido ascórbico, sendo dada pouca relevância para as interações com as citadas vitaminas do complexo B. A estabilidade dessas vitaminas cai lentamente à medida que são expostas em meios ácidos, ou alcalinos, luz e reagentes oxidantes, podendo ser hidrolisada nos grupamentos amidas, gerando derivados carboxílicos da vitamina, sem atividade biológica.

Outras informações sobre estabilidade de vitamina B₁₂ podem ser encontradas em Bajaj e Singhal (2020); Mazzocato; Thomazini e Trindade (2019) e Hustad *et al.* (2012).

6.4 OUTROS COMPOSTOS CONSIDERADOS VITAMINAS ESSENCIAIS

Estudos recentes apontam outros compostos orgânicos como essenciais para a manutenção da saúde humana, (no entanto, ainda sem um consenso), dentre eles, a colina, que faz parte de diversos componentes celulares. Essa substância pode ser produzida no organismo humano, mas evidências científicas apontam a necessidade de suplementação dessa substância a partir da alimentação.

A colina (Figura 16A) possui excelente estabilidade diante das condições gerais de processamento de alimentos, não sendo frequentemente adicionada com propósito nutricional em alimentos, a não ser como parte de algum ingrediente, a exemplo da fosfatidilcolina que é utilizada como emulsificante.

A betaína (Figura 16B), um produto da degradação da colina, também encontrada em elevadas concentrações em vegetais, como a beterraba, espinafre, mas também em alimentos de origem animal, como camarão e derivados, tem papel importante como alternativa ao 5-metil-H₄ folato no processo de produção da metionina a partir da homocisteína. A betaína tem importante papel para auxiliar no balanço de metionina, conservando os níveis de homocisteínas.

A L-carnitina (Figura 16 C), encontrada em elevadas concentrações em alimentos de origem animal, possui função de transporte de ácidos orgânicos através das membranas biológicas, contribuindo assim, com inúmeros processos metabólicos, estando envolvido no aporte ou eliminação de produtos do metabolismo. Essa substância possui elevada estabilidade, considerando as condições geralmente empregadas durante o processamento de alimentos.

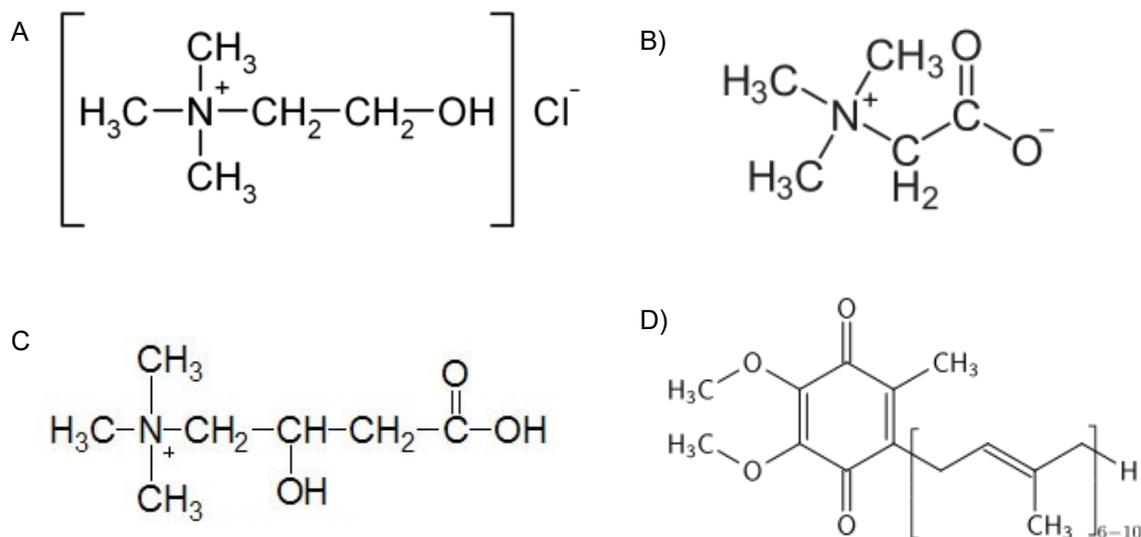


Figura 16 - Estrutura química de A) cloridrato de colina; B) betaína; C) carnitina; D) ubiquinona ou coenzima Q₁₀.

Fonte: Adaptado de Dschanz (2006); Neurotiker (2007) e Krishnavedala (2014):

https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Betain_-_Betaine.svg;

https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Choline_chloride.png;

<https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Carnitin.svg>;

<https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Ubiquinone.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

A coenzima Q10 (Figura 16 D) tem função associada com o sistema de transportes de elétrons mitocondriais. Sua forma ubiquinol compõe um importante sistema antioxidante do organismo, no entanto, essa substância não é considerada essencial, por ser sintetizada em níveis suficientes para desempenhar o seu papel nos organismos vivos. Apesar disso, existem evidências de sua utilização terapêutica no suporte nutricional de doenças cardíacas, na doença de Parkinson, por apresentar ação antagônica aos efeitos colaterais de fármacos e dos distúrbios do metabolismo mitocondrial a partir de sua função antioxidante.

Outras informações sobre estabilidade dos compostos apresentados nesse tópico podem ser conferidas em Hustad *et al.* (2012).

REFERÊNCIAS

- ALI, A.; ATHAR, M.M.; AHMED, M.; NADEEM, K.; MURTAZA, G.; FAROOQ, U.; SALMAN, M. Stability-indicating HPLC-PDA assay for simultaneous determination of paracetamol, thiamine and pyridoxal phosphate in tablet formulations. **Acta Pharm**, [s.l.], v. 69, p. 249-259, 2019. Disponível em: <https://content.sciendo.com/view/journals/acph/69/2/article-p249.xml>. Acesso em: 28 mar. 2020.
- BAJAJ, S.R.; SINGHAL, R.S. Degradation kinetics of vitamin B₁₂ in model systems of different pH and extrapolation to carrot and lime juices. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 272, 109800, 2020.
- BATIONO, F.; HUMBLLOT, C.; SONGRÉ-OUATTARA, L.T.; HAMA-BA, F.; MERRER, M.L.; CHAPRON, M.; KARILUOTO, S.; HEMERY, Y.M. Total folate in West African cereal-based fermented foods: Bioaccessibility and influence of processing. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s.l.], v. 85, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103309>. Acesso em 28 mar. 2020.
- BENASSI, M.T.; MERCADANTE, A.Z. Vitaminas, In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v.2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, p. 195-239.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 344, de 13 de dezembro de 2002. **Diário Oficial da União**. 18/12/2002. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0344_13_12_2002.html. Acesso em: 24 mar. 2020.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 150, de 13 de abril de 2017. **Diário Oficial da União** 17/04/2017. Disponível em: <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=37&data=17/04/2017>. Acesso em: 24 mar. 2020.
- BROWN, G.B.; VIGNEAUD, V.D. The effect of certain reagents on the activity of biotin. **Journal of Biological Chemistry**, [s.l.], v. 141, p. 85-89, 1941. Disponível em: <https://www.jbc.org/content/141/1/85.full.pdf>. Acesso em 28 mar. 2020.
- CASCAVAL, D.; POSTARU, M.; KLOETZER, L.; BLAGA, A.C.; GALACTION, A.I. Chemical stability of vitamin B5. International Conference on advancements of medicine and health care through technology, Meditech, 2016. **IFMBE Proceedings**, [s.l.], v. 59, p. 341-344, 2017.
- CAMPBELL, M.T.D.; JONES, D.S.; ANDRES, G.P.; LI, S. Understanding the physicochemical properties and degradation kinetics of nicotinamide riboside, a promising vitamin B₃ nutritional supplement. **Food & Nutrition Research**, [s.l.], v.63, 2019. Doi:[10.29219/fnr.v63.3419](https://doi.org/10.29219/fnr.v63.3419). Acesso em: 28 mar. 2020.
- CHEN, H.; MAO, L.; HOU, Z.; YUAN, F.; GAO, Y. Role of additional emulsifiers in the structures of emulsion gels and stability of vitamin E. **Food Hydrocolloids**, v. 99, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105372>. Acesso em: 28 mar. 2020.
- COZZOLINO, S.M.F. **Biodisponibilidade de nutrientes** 3 ed., Barueri, SP: Manole, 2009, 1172 p.

DOMONIQUE, T. *et al.* Safety of nicotinamide riboside chloride as a novel food pursuant to Regulation (EU) 2015/2283 and bioavailability of nicotinamide from this source, in the context of Directive 2002/46/EC. **EJ EFSA Journal**. (Scientific Opinion), v. 17, n. 8, 2019. Disponível em: <https://efsa-onlinelibrary-wiley.ez37.periodicos.capes.gov.br/doi/pdfdirect/10.2903/j.efsa.2019.5775>. Acesso em: 28 mar. 2020.

GAMA, M.A.S.; LOPES, F.C.F.; RIGUEIRA, J.C.S.; MENDONÇA, A.C.; BANDEIRA, C.M.; DALA-PAULA, B.M.; GLÓRIA, M.B.A.; RIBEIRO, M.T.; RIBEIRO, C.G.S.; PEIXOTO, M.G.C.D. Perfil de ácidos grasos y estabilidad oxidativa de mantecas elaboradas con leche de vacas que reciben dietas com aceite de soja. **Nutrición y Salud**, [s.l.], n. 54, p.56-57, 2008.

GERGORY, J.F. Vitaminas, In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2019, p. 539-624.

GONZÁLEZ, M.; ARGARAÑA, C.E.; FIDELIO, G.D. Extremely high thermal stability of streptavidin and avidin upon biotin binding. **Biomolecular Engineering**, [s.l.], v. 16, n. 1-4, p. 67-72, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1050-3862\(99\)00041-8](https://doi.org/10.1016/S1050-3862(99)00041-8). Acesso em 28 mar. 2020.

GOULETTE, T.R.; ZHOU, J.; DIXON, W.R.; NORMAND, M.D.; PELEG, M.; MCCLEMENTS, D.J.; DECKER, E.; XIAO, H. Kinetic parameters of thiamine degradation in NASA spaceflight foods determined by the endpoint method for long-term storage. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 302, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125365>. Acesso em: 28 mar. 2020.

GUTZEIT, D.; BALEANU, G.; WINTERHALTER, P.; JERZ, G. Determination of processing effects and of storage stability on vitamin K₁ (phyloquinone) in sea buckthorn berries (*Hippophaë rhamnoides* L. ssp. *Rhamnoides*) and related products. **JFS: Food Chemistry and Toxicology**, [s.l.], v.72, n. 9, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00567.x>. Acesso em 28 mar. 2020

HUERTA-ÁNGELES, G.; BRANDEJSOVÁ, M.; STEPÁN, P.; PAVLÍK, V.; STARIGAZDOVÁ, J.; ORZOL, P.; KOPECKÁ, K.; HALAMKOVÁ, P.; KULHÁNEK, J.; VELEBNÝ, V. Retinoic acid grafted to hyaluronan for skin delivery: Synthesis, stability studies, and biological evaluation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v; 231, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115733>. Acesso em 28 mar. 2020

LEE, W.J.; TAN, C.P.; SULAIMAN, R.; HEE, Y.Y.; CHONG, G.H. Storage stability and degradation kinetics of bioactive compounds in red palm oil microcapsules produced with solution-enhanced dispersion by supercritical carbon dioxide: A comparison with the spray-dryin method. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 304, 2020. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125427>. Acesso em: 28 mar.2020.

LOGANATHAN, R.; TARMIZI, A.H.A.; VETHAKKAN, S.R.; TENG, K.T. Retention of carotenes and vitamin E, and physico-chemical changes occurring upon heating red palm olein using deep-fat fryer, microwave oven and conventional oven. **Journal of Oleo Science**, [s.l.], v. 69, n. 3, p. 167-183. 2020. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/69/3/69_ess19209/pdf. Acesso em: 28 mar. 2020.

MAHMOODANI, F.; PERERA, C.O.; ABERNETHY, G., FEDRIZZI, B.; CHEN, H. Lipid oxidation and vitamin D3 degradation in simulated whole milk powder as influenced by

processing and storage. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 261, p. 149-156, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.043>. Acesso em 28 mar. 2020.

MASSARIOLI, A.P.; MELO, P.S.; ALENCAR, S.M. Composição dos alimentos, In: AUGUSTO, P.E.D. **Princípios de Tecnologia de Alimentos**, v. 3., Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, p. 3-58.

MAZZOCATO, M.C.; THOMAZINI, M.; FAVARO-TRINDADE, C.S. Improving stability of vitamin B12 (Cyanocobalamin) using microencapsulation by spray chilling technique. **Food Research International**, [s.l.], v. 126, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108663>. Acesso em: 28 mar. 2020.

MOROZOVA, K.; BULBARELLO, A.; SCHAEFER, C.; FUNDA, E.; PORTA, F.; SCAMPICCHIO, M. Novel isothermal calorimetry approach to monitor micronutrients stability in powder forms. **LWT – Food Science and Technology**, [s.l.], v. 117, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108594>. Acesso em: 28 mar. 2020.

MUHAMAD, N.; YUSOFF, M.; GIMBURN, J. Thermal degradation kinetics of nicotinic acid, panthothenic acid and catechin derived from Averrhoa bilimbi fruits. **RSC Advances**, [s.l.], v. 5, n. 90, p. 74132-74137, 2015. Disponível em: <https://pubs-rsc.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2015/RA/C5RA11950B#!divAbstract>. Acesso em 28 mar. 2020.

ORDÓÑEZ-SANTOS, L.E.; MARTÍNEZ-GIRÓN, J. Thermal degradation kinetics of carotenoids, vitamin C and provitamin A in tree tomato juice. **International Journal of Food Science and Technology**, [s.l.], v. 55, p. 201-210, 2020. Disponível em: <https://doi.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1111/ijfs.14263>. Acesso em: 28 mar. 2020.

RIBEIRIO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, 2 ed. Revista, São Paulo: Editora Blucher, 2007, 184 p.

SCHIANO, A.N.; JO, Y.; BARBANO, D.M. Does vitamin fortification affect light oxidation in fluid skim milk? **Journal of Dairy Science**, [s.l.], v. 102, n. 2, p. 4877-4890, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30904314/>. Acesso em: 28 mar. 2020.

STROBBE, S.; STRAETEN, D.V.D. Toward eradication of B-vitamin deficiencies: consideration for crop biofortification. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.], v. 9, article 443. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2018.00443/full>. Acesso em: 25 mar. 2020

TOLEDO, R.S.; NASCIMENTO, A.H. Vitaminas e minerais. **XI Simpósio Brasil Sul de Avicultura e II Brasil Sul Poultry Fair**, Chapecó, SC. p. 73-84, 2010.

VOELKER, A.L.; MILLER, J.; RUNNING, C.A.; TAYLOR, L.S.; MAUER, L.J. Chemical stability and reaction kinetics of two thiamine salts (thiamine mononitrate and thiamine chloride hydrochloride) in solution. **Food Research International**, [s.l.], v. 112, p. 443-456, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.056>. Acesso em 28 mar. 2020.

ZAREIE, M.; ABBASI, A.; FAGHIH, S. Thermal stability and kinetic study on thermal degradation of vitamin D₃ in fortified canola oil. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 84, n. 9, p. 2475-2481, 2019. Disponível em: <https://doi.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1111/1750-3841.14764>. Acesso em 28 mar. 2020.

Cap. 6 - VITAMINAS
Autor: Bruno Martins Dala-Paula

WANG, T.; SHEN, L.; SUN, L.; ZHANG, Y.; LI, H.; WANG, Y.; QUAN, D. Why is glycocholic acid sodium salt better than deoxycholic acid sodium salt for the preparation of mixed micelle injections? **Food Science & Nutrition**, [s.l.], v. 7, n. 11, p. 3875-3680, 2019. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6848834/>. Acesso em: 28 mar. 2020.

WUSIGALE; HU, L.; CHENG, H.; GAO, Y.; LIANG, L. Mechanism for inhibition of folic acid photodecomposition by various antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v.68, p. 340-350, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06263>. Acesso em: 28 mar. 2020.



Autora: Flávia Beatriz Custódio

MINERAIS E CONTAMINANTES METÁLICOS EM ALIMENTOS

Os minerais são nutrientes fundamentais na dieta humana. A demanda desses nutrientes é constante, mas em doses baixas. Quando ingeridos em concentrações elevadas, alguns minerais podem ser tóxicos. Estão presentes em produtos de origem vegetal e animal em diferentes proporções e disponibilidade para serem absorvidos.

Este capítulo abordará as principais características químicas dos minerais e suas fontes alimentares. Serão apresentados alguns fatores que impactam na variação dos teores e biodisponibilidade desses nutrientes nos alimentos. Além disso, serão apresentados alguns aspectos relacionados aos minerais que podem ser considerados como contaminantes em alimentos e apresentarem efeitos tóxicos.



7 MINERAIS E CONTAMINANTES METÁLICOS EM ALIMENTOS

Os minerais são nutrientes que estão presentes em alimentos de origem vegetal e animal em diferentes proporções e tem diversas funções nos organismos vivos. Na aplicação da alimentação e nutrição, consideram-se minerais os nutrientes que não contém carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio em sua forma elementar. Podem ser definidos também como os constituintes que permanecem na cinza após combustão da matéria orgânica.

Os minerais podem ser classificados em macroelementos, quando a ingestão diária recomendada é maior do que 50 mg (cálcio, fósforo, sódio, potássio, enxofre, magnésio, cloreto) e em microelementos ou elementos traços, quando necessários em quantidades menores que 50 mg/dia (ferro, iodo, manganês, zinco, selênio, cobre, molibdênio, cobalto, flúor). Os macroelementos constituem 60 a 80% de todo material inorgânico no corpo humano e apresentam elevada frequência nos alimentos em geral.

7.1 QUÍMICA DOS MINERAIS

Os minerais em alimentos estão presentes em diversas formas ou espécies, representados por complexos ou íons livres. A forma em que o mineral está presente no alimento afeta sua reatividade e solubilidade em água e conseqüentemente influencia sua absorção, seu efeito biológico e sua estabilidade ao processamento. Os elementos dos grupos I-A e VII-A da tabela periódica são encontrados nos alimentos predominantemente como espécies iônicas livres (Na^+ , K^+ , Cl^- e F^-) e apresentam boa solubilidade em água.

A maioria dos outros minerais está presente como complexos coordenados fracos, quelatos ou ânions que contêm oxigênio. Dentre os ânions, destacam-se pelo aspecto nutricional o iodeto (I^-) ou o iodato (IO_4^-) e os fosfatos nas suas diversas formas de ionização (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , PO_4^{-3} , H_2PO_4^- e H_3PO_4). Os cátions são representados por uma ampla gama de substâncias e complexos, importantes pelos aspectos nutricional ou tóxico. Os complexos resultantes das reações entre os minerais catiônicos e outros componentes dos alimentos abrangem desde hidratos de metal a pigmentos que contêm minerais e enzimas (metaloenzimas). Exemplos de íons presentes nos alimentos ligados a moléculas orgânicas incluem o ferro presente no grupo heme, o cobre nos citocromos, o magnésio na clorofila e o cobalto na vitamina B_{12} (Figura 1).

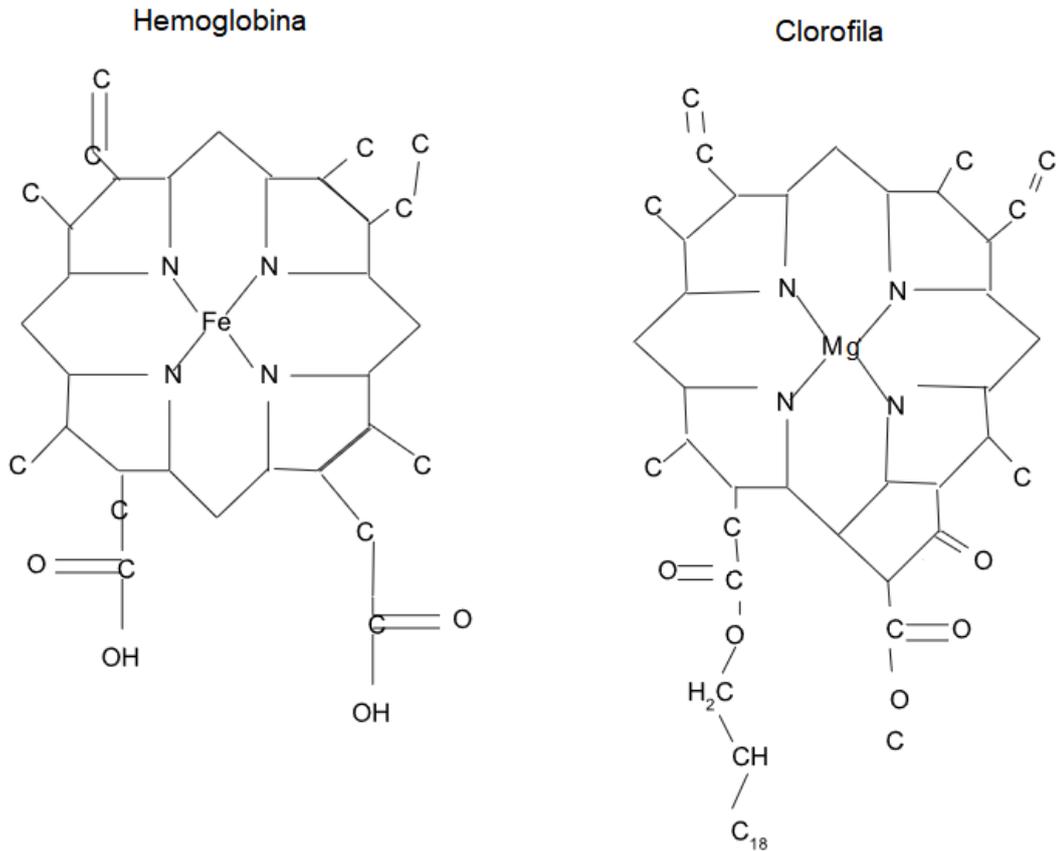


Figura 1 - Representação parcial das estruturas moleculares da hemoglobina e clorofila, com destaque para a presença do ferro e do magnésio, respectivamente, no complexo metálico.

Fonte: Adaptado de Jcauctking (2016).

Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hemoglobin-Chlorophyll.svg>.

Acesso em 07 abr. 2021.

Na formação de complexos, as espécies ligantes são classificadas de acordo com o número de ligações que podem formar com um elemento. As espécies são denominadas ligantes monodentados, como a água e a amônia, quando são capazes de formar uma ligação e em geral, ligantes multidentados, como o oxalato, a glicina, o EDTA (íon etileno diamino-tetracético) e os fitatos (Figura 2), quando podem formar duas ou mais ligações. O complexo resultante da combinação de um íon metálico com um ligante multidentado, resultando em uma estrutura de anel que inclui o íon metálico é conhecido como quelato. Os quelatos são muito importantes em alimentos e em todos os sistemas biológicos, devido a maior estabilidade quando comparados a complexos metálicos que não são quelatos.

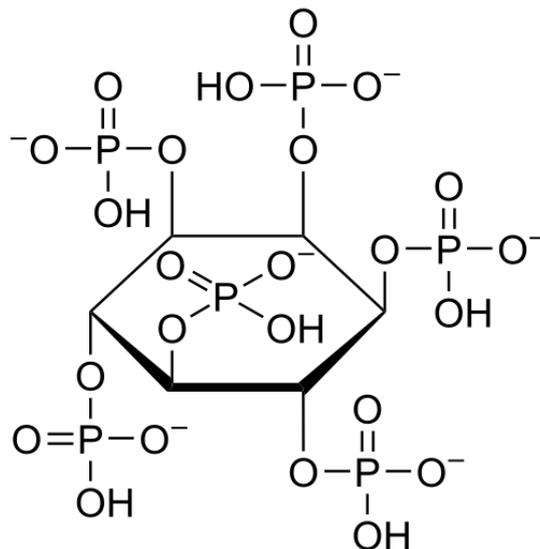


Figura 2 - Estrutura química do fitato, também conhecido como hexafosfato de *mio*-inositol, que apresenta capacidade ligante em cada grupo fosfato.

Fonte: Hbf878 (2018). Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Phytate.svg>. Acesso em 07 abr. 2021.

7.2 BIODISPONIBILIDADE DOS MINERAIS

O conteúdo de minerais em um alimento não implica necessariamente que esses nutrientes estejam disponíveis para exercer suas funções no organismo humano. Os minerais presentes nos alimentos, em geral, encontram-se já complexados ou podem interagir com outros compostos no trato digestório. Essas interações podem influenciar a absorção e o aproveitamento dos minerais de forma positiva ou negativa. Além da interferência durante a absorção, os minerais estão sujeitos a alterações desde seu transporte pela corrente sanguínea até a sua eliminação do organismo, afetando suas funções biológicas.

O termo biodisponibilidade compreende a proporção de nutrientes alimentares ingeridos, que foram efetivamente absorvidos e utilizados. Para isso é necessário considerar o nutriente desde a absorção ou captação pela mucosa intestinal, passando pela distribuição e assimilação celular, até a conversão em sua forma biologicamente ativa. A avaliação da ingestão alimentar de cada substância deve considerar a quantidade consumida na refeição a partir dos teores de minerais encontrados nos alimentos, mas também a especiação do elemento; as ligações moleculares; a matriz alimentar (característica do alimento); a presença de inibidores da absorção; o estado nutricional do indivíduo; os fatores genéticos; os fatores relacionados ao indivíduo, como ciclo da vida; e a ocorrência de interações positivas ou negativas.

Para os minerais, a biodisponibilidade é geralmente baixa, podendo variar de 2 a 50%, com algumas exceções, como o sódio e o potássio, que apresentam ampla absorção. Na tabela 1, é possível observar a redução nos teores de ferro, zinco e cálcio presentes nos diferentes alimentos após digestão enzimática *in vitro*. O grau de liberação de minerais de produtos alimentares pode variar consideravelmente, dependendo do tipo de mineral, item alimentar e sua composição matricial.

A retenção dos minerais no organismo é dependente de fatores extrínsecos, ou seja, condições relacionadas ao nutriente, e fatores intrínsecos, relacionados ao indivíduo e suas condições fisiológicas prevalentes. Os fatores extrínsecos geralmente estão intimamente associados à composição do alimento e da dieta do indivíduo, enquanto os fatores intrínsecos estão relacionados à distribuição dos nutrientes pelo organismo, mobilização, ativação, armazenamento ou excreção.

Os fatores extrínsecos estão relacionados ao aumento ou à redução da absorção dos minerais em função das variações nas condições de osmolaridade e pH, que favorecem a ocorrência de reações químicas, reduções e oxidações, adsorções entre os diversos componentes do alimento, reações de solubilização e precipitação dos minerais e competições entre os nutrientes ou competições por quelantes presentes.

Os minerais, para serem absorvidos, devem inicialmente ser extraídos da matriz alimentar e devem ser solubilizados no meio aquoso gastrointestinal. Dessa forma, é importante considerar a forma química ou espécie do mineral ingerido para se avaliar sua absorção e conseqüentemente sua biodisponibilidade. Os minerais são muito instáveis nas condições do meio intraluminal. Sua solubilidade no meio aquoso do trato digestório é influenciada pelo gradiente de pH e por sua valência e pela presença de componentes orgânicos reativos. Por exemplo, quanto mais alcalino o meio, menor será a solubilidade dos sais de cálcio e com isso menor a absorção. O fosfato inorgânico também tem sua absorção aumentada em valor de pH ligeiramente ácido.

Os minerais nas formas ou complexos orgânicos apresentam conformação mais estável, menos influenciada pelas variações de pH do trato gastrointestinal. São menos ou nada reativos e mais solúveis nas condições presentes no lúmen. Os quelatos de ferro, zinco e cálcio são as formas preferidas a serem utilizadas nos suplementos alimentares ou para a fortificação e enriquecimento de alimentos, pela estabilidade no meio intraluminal e elevada biodisponibilidade.

Tabela 1 - Teores de ferro em diferentes alimentos e teores disponíveis após digestão enzimática *in vitro*

Alimento	Teor de ferro (mg/100 g b.s.)	Ferro disponível (mg/100 g b.s.)	Redução (%)	Teor de zinco (mg/100 g b.s.)	Zinco disponível (mg/100 g b.s.)	Redução (%)	Teor de cálcio (mg/100 g b.s.)	Cálcio disponível (mg/100 g b.s.)	Redução (%)
Cevada	2,7	0,16	94,1	2,0	0,59	70,5	78,4	23,8	69,6
Milho	0,75	0,24	68,0	0,76	0,63	17,1	14,5	7,5	48,3
Cuscuz (trigo)	2,0	0,28	86,0	1,7	0,27	84,1	86,5	16,6	80,8
Arroz polido	0,67	0,16	76,1	1,6	0,48	70,0	23,6	14,7	37,7
Arroz integral	1,0	0,15	85,0	1,8	0,73	59,4	37,2	10,3	72,3
Feijão vermelho	3,5	0,33	90,6	1,9	1,0	47,4	30,5	8,4	72,5
Ervilha	3,8	0,96	74,7	1,8	1,3	27,8	69,3	29,1	58,0
Lentilha	5,3	1,7	67,9	2,3	2,1	8,7	48,4	28,5	41,1
Castanha do Brasil	2,2	0,64	68,0	2,4	0,50	79,2	170,3	32,6	80,9
Castanha de caju	5,4	2,8	48,1	3,0	1,6	46,7	24,1	6,9	71,4
Amêndoa	2,5	0,05	98,0	1,5	0,03	98,0	132,4	15,3	88,4
Noz	2,1	0,06	97,1	1,8	0,21	88,3	73,1	5,5	92,5

Fonte: Adaptado de Suliburska e Krejpcio (2014).

Leg.: b.s.: base seca.

7.2.1 Fatores facilitadores da biodisponibilidade

Alguns facilitadores podem ter sua ação baseada na melhoria da captação de nutrientes pela mucosa intestinal. Refeições ricas em proteínas têm a propriedade de aumentar a captação de nutrientes minerais pela mucosa em consequência da aceleração do fluxo sanguíneo, gerada pela entrada significativa e concomitante de aminoácidos ao enterócito. Além disso, quando quelados aos aminoácidos, os microelementos são absorvidos com eles e são menos influenciados pelo pH intraluminal ou pela presença de antagonistas. Estudos realizados com ferro, cálcio, zinco e selênio mostram incrementos de até 15% na absorção destes minerais nessas situações. A absorção de selênio parece ser melhorada na presença de maiores quantidades de aminoácidos sulfurados, presentes em carnes e ovos.

Ácidos orgânicos, como os ácidos cítrico, ascórbico e láctico, são fortes promotores da absorção de alguns minerais. Supõe-se que esses ácidos orgânicos melhoram a biodisponibilidade por formar quelatos solúveis com o mineral. O ácido ascórbico é, em especial, um potente facilitador da absorção de ferro, pois além da formação de quelante solúvel, ele apresenta poder redutor, promovendo a redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} , que apresenta maior solubilidade e biodisponibilidade.

Outro exemplo de facilitador é o calcitriol (forma ativa da vitamina D), que promove a absorção intestinal do cálcio por favorecer o transporte ativo dos íons cálcio. Além disso, o calcitriol parece reduzir o efeito dos fitatos, provavelmente pelo estímulo na produção de fitase pelas células da mucosa intestinal.

7.2.2 Fatores inibidores da biodisponibilidade

Interações antagonistas e a saturação de receptores específicos na mucosa intestinal são eventos inibidores da absorção e do aproveitamento dos minerais. Os antagonismos ocorrem pela competição entre dois nutrientes ou com outros componentes dos alimentos de configuração química similar, por ligação a sítios comuns de absorção na mucosa intestinal, proteínas plasmáticas transportadoras ou mesmo no nível metabólico por sítios alostéricos de enzimas. Por exemplo, a relação cálcio-fósforo durante a digestão parece ser importante, devendo estar em torno de 1:1 para que a absorção de ambos se processe normalmente. Uma proporção maior de cálcio prejudica a absorção de fósforo.

A ingestão de minerais, quando excessiva e/ou desbalanceada, induz à ocorrência de interações entre eles, causando efeitos negativos na absorção e no metabolismo. A suplementação de cálcio administrada de forma inadequada pode induzir à anemia,

bloqueando a absorção e o transporte de zinco e de ferro. O mesmo pode ocorrer com a suplementação de zinco, induzindo anemia e hipocupremia; ou com a suplementação de ferro, reduzindo a captação de zinco pela mucosa, seu armazenamento no enterócito, transporte e distribuição pelo organismo.

Dentre os inibidores da absorção de minerais, predominam os presentes em produtos de origem vegetal. Destacam-se os fitatos, hemiceluloses, oxalatos, fosfatos e polifenóis. Dentre os inibidores presentes em produtos de origem animal, têm-se as fosfoproteínas, componentes do leite e dos ovos.

O ácido fítico e seus complexos de minerais (fitatos) são as principais formas de armazenamento de fósforo em sementes, como fosfato. Esses grupos fosfatos são ionizados em pH fisiológico e com isso, o ácido fítico é um potente quelante de cátions, em especial de minerais di e trivalentes, como Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} e Mg^{+2} , formando quelatos com baixa biodisponibilidade. Apesar do ácido fítico reduzir a biodisponibilidade de importantes minerais, a sua eliminação, como estratégia de melhora nutricional do alimento, tem sido questionada, devido a evidências que indicam que ele tem efeito protetor contra alguns tipos de câncer e outros efeitos benéficos. Para mais informações sobre os efeitos antinutricionais e protetores do ácido fítico, consulte as referências Schlemmer *et al.* (2009), Kumar *et al.* (2010), Vucenik (2019) e Omoruyi *et al.* (2020).

Taninos e demais compostos polifenólicos presentes em diversos alimentos podem reduzir a biodisponibilidade de ferro das refeições em até 50%. O efeito inibidor marcante ocorre mais em função da quantidade de taninos, do que de suas espécies. Os oxalatos têm ação inibidora mais branda, mas pode impactar o aproveitamento do cálcio e do ferro.

7.3 ASPECTOS NUTRICIONAIS DOS MINERAIS

Os minerais não apresentam características energéticas e sim uma variedade de funções no organismo humano. Mais de um quarto de todas as enzimas conhecidas necessitam de cátions metálicos para exercer sua atividade catalítica (MORAN *et al.*, 2013). Além disso, são identificadas outras diversas funções como regulação do equilíbrio ácido-base dos líquidos corporais e pressão osmótica, regulação da contração e relaxamento muscular, sinalização celular, resistência e rigidez dos ossos e dentes, transporte de oxigênio e gás carbônico (Quadro 1).

O organismo não é capaz de sintetizar esses compostos e dessa forma, os minerais são considerados nutrientes essenciais. A necessidade humana de ingestão de minerais varia de alguns microgramas a cerca de 1 g por dia (IOM, 2000). Esses minerais essenciais

apresentam uma faixa recomendada de ingestão, com um limite inferior para que não ocorra deficiência e um limite superior para que não haja efeito tóxico. A manutenção da quantidade de minerais no corpo é alcançada pelo consumo de diversos alimentos e pelos mecanismos homeostáticos do organismo, que regulam a absorção, excreção e armazenamento desses nutrientes.

Quadro 1 - Principais minerais em alimentos e aspectos nutricionais

(Continua)

Mineral	Principais funções	Deficiência	Principais fontes
Cálcio	Consolidação do tecido ósseo e dentes; contração muscular e tonicidade cardíaca; coagulação sanguínea; transmissão nervosa.	Redução do crescimento, osteomalácia, cáries dentárias.	Leite e derivados, gema de ovo e hortaliças folhosas verdes.
Fósforo	Consolidação do tecido ósseo e dentes; metabolismo energético; sinalização celular; reprodução celular.	Rara. Fraqueza, desmineralização óssea.	Carnes, ovos, leites e derivados, cereais e bebidas acidificadas com H ₃ PO ₃ .
Sódio	Equilíbrio hídrico e ácido base do líquido corporal; transmissão dos impulsos nervosos.	Rara. Câibras musculares.	Sal de cozinha, alimentos marinhos.
Potássio	Equilíbrio do líquido corporal; transmissão neural; contração muscular; tônus vascular.	Fraqueza muscular.	Frutas, hortaliças, cereais integrais.
Enxofre	Constituintes de compostos ativos dos tecidos, cartilagens e tendões.	Sem relatos.	Ovos, carnes, leguminosas, brócolis, cebola, repolho e couve-flor.
Magnésio	Cofator de diversas enzimas.	Rara, exceto em algumas situações clínicas. Falha de crescimento, fraqueza, espasmos.	Hortaliças folhosas verdes, grãos integrais, castanhas e leguminosas.
Ferro	Transporte de oxigênio; constituintes de enzimas envolvidas no metabolismo energético.	Anemia ferropriva (fraqueza, palidez, falta de ar, resistência reduzida a infecções).	Fígado, carnes vermelhas, leguminosas e hortaliças folhosas verdes.
Iodo	Síntese de hormônios da tireoide.	Bócio. Retardo no crescimento e retardo mental.	Sal iodado e alimentos marinhos.

(Conclusão)

Mineral	Principais funções	Deficiência	Principais fontes
Cobre	Cofator de enzimas; necessário na maturação dos leucócitos; responsável por mobilizar o ferro para a síntese de hemoglobina.	Anemia, defeitos na síntese de tecido conjuntivo com consequências vasculares e problemas ósseos, disfunções imunológicas e no sistema nervoso central.	Castanhas, fígado e frutos do mar.
Zinco	Cofator de metaloenzimas; regulação da expressão gênica; regulação da atividade dos linfócitos CD4 e NK; maturação do esperma e da ovulação.	Retardo no crescimento, atraso na maturação sexual, dificuldades de cicatrização, diminuição da resposta imune.	Carnes, vísceras, ovos, pescado, castanhas e germen de trigo.
Manganês	Cofator de enzimas. Participa no processo de crescimento e reprodução.	Anomalias esqueléticas, distúrbios do sistema nervoso e anomalias reprodutivas.	Cereais, leguminosas, castanhas, frutas e hortaliças.
Cobalto	Constituinte da vitamina B ₁₂	Não relatada.	Carnes, vísceras, leite.
Molibdênio	Constituintes de várias enzimas	Não relatada.	Leguminosas, cereais, vísceras.
Selênio	Antioxidante, metabolismo dos hormônios tireoidianos, regulação de células T imunitárias e modulação de resposta inflamatória.	Miocardite, osteoartrite, aumento do risco de algumas neoplasias.	Castanha do Brasil, pescado, cereais integrais, leite.
Cromo	Síntese de ácidos graxos e colesterol no fígado; ativação da insulina.	Hiperglicemia, glicosúria.	Carnes, gorduras, óleos vegetais e grãos integrais.
Flúor	Manutenção da estrutura óssea	Cárie dental.	Água fluorada, frutos do mar, chá, café, arroz, espinafre, alface.

Fonte: autoria própria.

De forma geral, os minerais apresentam ampla faixa entre a ingestão segura e o limite superior, de modo que a deficiência ou a toxicidade não são comuns, quando dietas variadas são consumidas e os mecanismos homeostáticos funcionam adequadamente. O sódio tem sido foco de importante discussão devido ao seu alto consumo em muitas populações e a identificação desse consumo excessivo estar correlacionado a maior risco de agravos de doenças cardiovasculares. A recomendação atual da Organização Mundial

de Saúde (OMS) é de que o consumo de sódio seja inferior a 2 g por dia. O NaCl, principal constituinte do sal de cozinha, contém 40% de sódio em peso, o que significa um consumo inferior a 5 g de sal por dia.

Concomitantemente com a sugestão de ingestão reduzida de sódio, a OMS também sugere uma ingestão mínima de 3,5 g de potássio por dia, reconhecida como fator protetor da hipertensão, pois induz a perda de água e sódio no corpo. A razão entre as concentrações de sódio e potássio tem uma associação mais forte com a hipertensão incidente do que as doses desses minerais individualmente. Para altas proporções de Na/K, o risco de hipertensão é maior do que em proporções menores (IWAHORI *et al.*, 2017) e essa proporção em dietas saudáveis deve permanecer menor ou igual a 1.

Contrapondo a ingestão elevada de sódio, as deficiências para alguns elementos minerais são comuns, com grandes variações das prevalências entre as regiões geográficas e socioeconômicas. Dentre esses minerais, podemos citar deficiências nas dietas humanas de cálcio, iodo, ferro, selênio, zinco e cobalto (como vitamina B₁₂). A deficiência desses minerais resulta da combinação entre a ingestão baixa desses minerais, devido à alimentação desbalanceada (consumo de alimentos pobres em nutrientes ou baixo consumo de alimentos) e um baixo aproveitamento desses minerais, que está relacionado à biodisponibilidade.

A desnutrição mineral tem sido apontada como um dos maiores problemas nutricionais mundiais. Dentre os principais minerais discutidos estão o ferro, o cálcio e o zinco. A anemia por deficiência de ferro é um problema global de saúde pública que afeta países em desenvolvimento e desenvolvidos e tem um forte impacto na saúde humana, bem como no desenvolvimento social e econômico. Essa anemia se manifesta em todas as etapas do ciclo de vida, mas é mais prevalente em mulheres grávidas e crianças jovens.

O cálcio é um micronutriente essencial necessário para as funções biológicas do corpo, como indicado no Quadro 1. A ingestão adequada de cálcio reduz o risco de doenças crônicas, como osteoporose, hipertensão, câncer de cólon, câncer de mama, cálculo renal, síndrome dos ovários policísticos, câncer de ovário e vários outros distúrbios. A captação insuficiente de cálcio resulta em doenças como raquitismo em crianças e osteoporose em idosos. O zinco também está envolvido em diversas funções metabólicas, fazendo parte de várias metaloenzimas com diversas ações. A deficiência de zinco gera diminuição da resposta imune, dificultando a cicatrização de feridas e redução do apetite.

Dentre as estratégias para redução das deficiências nutricionais estão a diversificação da dieta; a suplementação, como em alguns casos de patologias e grupos susceptíveis; a fortificação; e a biofortificação. A fortificação ou enriquecimento de

alimentos significa a adição de um ou mais nutrientes essenciais a um alimento com o objetivo de prevenir ou corrigir uma deficiência nutricional na população ou em grupos populacionais específicos. A fortificação ocorre em uma etapa do processamento de alimentos e fatores como interferência nas características do alimento e estabilidade do nutriente devem ser considerados. A fortificação mineral de alimentos é prática comum e podemos citar no Brasil a obrigação da adição de iodo no sal marinho e a adição de ferro em farinhas. Atualmente, a biofortificação tem sido pesquisada e incentivada como uma prática mais sustentável de enriquecimento dos alimentos. Na biofortificação, obtêm-se, a partir de melhoramento genético convencional ou engenharia genética, variedades que apresentem maior conteúdo de minerais e vitaminas.



Facilitando o entendimento!

Assista ao vídeo “Biofortification: It all starts with a seed” produzido pela HaverstPlus (2018), contendo uma animação sobre a biofortificação: <https://www.youtube.com/watch?v=kSzHCdtJ_v0>.

O vídeo apresenta uma animação que fornece um breve panorama da técnica de criação conhecida como "biofortificação" e como ela pode combater a fome oculta (deficiência de micronutrientes) e melhorar a vida das pessoas.

7.4 FATORES QUE INFLUENCIAM OS TEORES DE MINERAIS NOS ALIMENTOS

O conteúdo mineral em alimentos pode variar bastante, dependendo de fatores genéticos e climáticos, manejo agrícola, composição do solo e grau de maturação do alimento. Alterações também ocorrem no processamento, como em processos térmicos e separações de materiais.

Os solos têm composição mineral variada e o pH pode influenciar significativamente a biodisponibilidade do mineral para as plantas. O aumento no valor de pH do solo, por exemplo, diminui a disponibilidade de ferro, zinco, manganês e níquel para as plantas e aumenta para o molibdênio e selênio. Além disso, as plantas têm mecanismos fisiológicos para a regulação da absorção de minerais do solo e isso pode variar entre espécies e cultivares.

Alguns estudos têm buscado evidências científicas para diferenças de composição de alimentos orgânicos, principalmente, em comparação com os alimentos produzidos convencionalmente. Algumas diferenças têm sido identificadas entre a composição nutricional, polifenóis e alguns contaminantes metálicos (BRANTSÆTER *et al.*, 2017; MIE *et al.*, 2017). Muitas discussões têm sido realizadas em relação aos praguicidas utilizados na agricultura. O uso de alguns fertilizantes e agroquímicos pode carrear metais ao solo, que podem migrar para o alimento e ser consumido pelo ser humano ou por animais (LOPES *et al.*, 2011).

Algumas alterações no teor e na biodisponibilidade de minerais podem ocorrer durante o processamento de alimentos. Perdas por lixiviação durante o cozimento e branqueamento podem ser consideráveis para os minerais mais solúveis e que não estão complexados. A biodisponibilidade de minerais é influenciada pelo pH da preparação. Cocção de alimentos em meio ácido pode favorecer a redução de alguns minerais, afetando negativamente sua solubilidade no meio intraluminal.

Nos cereais e em outros grãos, os minerais estão concentrados no farelo, gérmen e nas camadas mais externas do endosperma. Dessa forma, a moagem para obtenção de farinhas, remove os minerais junto dos farelos e gérmen. A farinha de trigo branca, por exemplo, pode apresentar uma perda em torno de 75% de ferro, zinco, manganês e cobre comparado aos teores desses minerais no grão de trigo integral.

Os compostos fenólicos e fitatos podem ser parcialmente degradados pelo processamento térmico, o que pode contribuir para melhorar a biodisponibilidade dos minerais. Dessa forma, a opção por alguns alimentos processados pode favorecer o aproveitamento dos minerais que complexam com compostos fenólicos e fitatos. No entanto, não é sempre que o processamento térmico influencia positivamente no aproveitamento de minerais. Foi observada a diminuição da biodisponibilidade de ferro, zinco e cálcio em fórmulas enterais que foram aquecidas, possivelmente pela perda de ácido ascórbico e interações com outras moléculas (GALÁN; DRAGO, 2014).

Alguns minerais podem ser adicionados durante o processamento, como é o caso da adição de cálcio na produção de alguns queijos. No caso do cálcio em queijos, deve-se observar ainda o pH. Em valores mais baixos de pH, a perda desse mineral solubilizado no soro drenado é maior.

O processamento pode apresentar um fator de concentração para os minerais. Isso pode ser observado nos produtos desidratados. A retirada da fração gordurosa, como no caso da obtenção do cacau em pó a partir da massa de cacau, também apresenta fator de concentração de vários minerais, visto que a maioria apresenta hidrossolubilidade e

permanecem na fração não lipídica.

A escolha dos materiais de equipamentos e embalagem deve ser criteriosa para que não haja migração de metais, na maioria das vezes indesejáveis, para o alimento.

7.5 CONTAMINANTES INORGÂNICOS

Níveis excessivos de minerais, inclusive os essenciais, podem ser prejudiciais ao organismo humano. Os macroelementos raramente apresentam efeitos tóxicos, no entanto, uma importante discussão atual é a consequência do consumo elevado de sódio. Nesse cenário a ingestão excessiva de sódio está relacionada à adição do sal de cozinha nas preparações culinárias e nos produtos industrializados. Por outro lado, temos a possibilidade de ter nos alimentos minerais não essenciais, que são indesejáveis devido aos seus potenciais efeitos tóxicos. Os metais não essenciais de interesse em alimentos devido aos seus efeitos toxicológicos são arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg).



Facilitando o entendimento!

Assista ao vídeo “Bioacumulação e biomagnificação” produzido por F.B. Paganini e F. Tubenchlak (2013), contendo uma animação explicando o que é a bioacumulação e o que é a biomagnificação: <<https://www.youtube.com/watch?v=zvy2rlhwO8Y>>.

O vídeo apresenta a definição de bioacumulação, ou seja, o acúmulo de uma substância ao longo da vida de um organismo vivo, e biomagnificação, que é o aumento do teor de uma substância a medida que aumentamos o nível da cadeia alimentar

7.5.1 Arsênio

O arsênio apresenta propriedades químicas e físicas intermediárias entre um metal e um não metal e por isso é frequentemente denominado metaloide ou semimetal. O arsênio pode existir em quatro estados de valência: -3 , 0 , $+3$ e $+5$. O arsenito (As^{+3}) e o arseniato (As^{+5}) são os estados predominantes em condições redutoras e oxidantes respectivamente. Além do arsênio inorgânico, encontramos em materiais biológicos, compostos arsenicais orgânicos, como ácido monometilarsônico, ácido dimetilarsínico, arsenobetaina e arsenocolina.

O arsênio é amplamente distribuído na crosta terrestre em baixos teores em todas as rochas, solo, água e ar. Estima-se que cerca de um terço do fluxo atmosférico de arsênico seja de origem natural. O arsênio inorgânico de origem geológica é encontrado nas águas subterrâneas usadas como água potável em várias partes do mundo. A mineração, a fundição de metais não ferrosos e a queima de combustíveis fósseis são os principais processos industriais que contribuem para a contaminação antrópica por arsênio do ar, da água e do solo. Historicamente, o uso de pesticidas contendo arsênico deixou grandes áreas de terras agrícolas contaminadas. O uso de arsênio na preservação da madeira também levou à contaminação do meio ambiente.

A principal fonte de exposição ao arsênio pela população em geral é pelo consumo de alimentos e água. Baixos teores de arsênio inorgânico e orgânico são encontrados na maioria dos alimentos. As maiores concentrações são encontradas em pescado, seguido de carnes, cereais, vegetais, frutas e produtos lácteos. Arsênio inorgânico é a forma predominante nas carnes, aves, produtos lácteos e cereais e os compostos orgânicos predominam no pescado, frutas e vegetais.

Os compostos inorgânicos são mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (ácidos monometilarsênico e dimetilarsínico). Muitos compostos orgânicos, presentes em sistemas biológicos são muito menos tóxicos, como a arsenobetaina e a arsenocolina. Os efeitos tóxicos da exposição crônica por arsênico estão relacionados a sintomas gastrointestinais, distúrbios das funções cardiovasculares e do sistema nervoso. Os compostos arsenicais inorgânicos são carcinogênicos para humanos (Grupo 1), enquanto os ácidos monometilarsênico e dimetilarsínico foram considerados pela International Agency for Research on Cancer - IARC (2012) como possível carcinógeno para humanos (Grupo 2B).

7.5.2 Cádmi

O cádmio ocorre naturalmente no ambiente em sua forma inorgânica, como resultado de emissões vulcânicas e intemperismo das rochas. Além disso, o cádmio pode ser liberado no meio ambiente por águas residuais e incineração de resíduos, e a contaminação de solos agrícolas pode ocorrer pelo uso de fertilizantes, por deposição do ar e por lodo de esgoto contendo cádmio. O fator de transferência do cádmio do solo para a planta é elevado e dessa forma, alimentos cultivados em solos contaminados são a principal fonte de exposição desse metal para a população em geral.

O cádmio pode atravessar membranas biológicas por diferentes mecanismos e

uma vez dentro das células, liga-se a metaloproteínas, dentre outros ligantes, e não é facilmente eliminado pelas células. Dessa forma, o cádmio se acumula no organismo em tecidos, como intestino, fígado e rins. O tempo de meia vida do cádmio no corpo humano é estimado em 10 a 30 anos. Esse acúmulo pode levar à disfunção tubular renal irreversível.

O cádmio não tem função biológica conhecida em animais e humanos, mas simula outros metais divalentes que são essenciais para diversas funções biológicas. O desequilíbrio da homeostase do cálcio, zinco ou ferro desempenha um papel fundamental em sua ação toxicológica. A alta ingestão de cádmio pode levar a distúrbios no metabolismo do cálcio e na formação de cálculos renais, além de afetar o sistema esquelético e o sistema respiratório. Ainda de acordo com IARC (2012), existem evidências suficientes em seres humanos e em animais experimentais para a carcinogenicidade do cádmio.

Arroz, trigo, raízes e tubérculos, vegetais folhosos e moluscos representam grupos de alimentos que contribuem significativamente para a exposição alimentar total ao cádmio.

7.5.3 Chumbo

O chumbo é um metal tóxico ubíquo na natureza e de ocorrência natural no meio ambiente. De maneira geral, a contaminação dos alimentos advém, principalmente, do meio ambiente (pelo solo, água e ar), do processamento e do uso de utensílios e recipientes de armazenamento. Plantas e animais podem bioacumular o chumbo sem ocasionar a biomagnificação na cadeia alimentar terrestre ou aquática, devido ao fato de que, em vertebrados, o chumbo é estocado principalmente nos tecidos ósseos, reduzindo o risco de sua transferência para outros indivíduos da cadeia trófica.

A alimentação é a principal via de exposição ao chumbo para a população não ocupacional. A biodisponibilidade do chumbo no organismo humano varia consideravelmente com a idade, estado fisiológico (gravidez, lactação, menopausa) e com as propriedades físico-químicas do alimento e da dieta. A distribuição do chumbo na corrente sanguínea ocorre pela interação com metalo-proteínas e peptídeos. Em indivíduos adultos, aproximadamente 94% do total do chumbo corpóreo está concentrado nos ossos, e em crianças, esse percentual é de 73%. O tempo de meia-vida no sangue é de aproximadamente 30 dias e nos ossos de 10 a 30 anos

Mesmo em níveis relativamente baixos de chumbo no sangue, efeitos adversos no

organismo têm sido associados a esse metal, podendo afetar vários sistemas do organismo humano, incluindo o neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular e renal. A exposição humana ao chumbo está associada ao retardo no desenvolvimento mental com conseqüente perda de QI (quociente de inteligência) de crianças, a danos renais e ao aumento na pressão sanguínea em adultos. Para saber mais sobre a presença e teores de chumbo em alimentos produzidos e/ou comercializados no Brasil, consulte o artigo de revisão sistemática de Vasconcelos Neto *et al.* (2019).

7.5.4 Mercúrio

De modo geral, duas categorias de mercúrio podem ser estabelecidas como agente tóxico de fonte alimentar: mercúrio inorgânico e compostos orgânicos de mercúrio. As formas inorgânicas estão presentes amplamente nos alimentos, principalmente vegetais, devido à absorção pelo solo. As formas orgânicas têm fonte em pescado, principalmente como metilmercúrio, mas já foram identificadas outras formas, como etilmercúrio e fenilmercúrio.

O metilmercúrio sofre bioacumulação e biomagnificação e dessa forma, a quantidade de mercúrio é maior em espécies carnívoras e em peixes mais velhos. Os peixes acumulam mercúrio tanto pelo alimento, quanto pela água, no entanto, à medida que o nível trófico aumenta, a contribuição da água como fonte de metilmercúrio decresce. Aves que se alimentam desses peixes também podem receber elevada carga de mercúrio bioacumulado.

O metilmercúrio é quase que completamente absorvido pelo trato gastrointestinal, enquanto a absorção do mercúrio inorgânico não passa de 15% por essa via. O mercúrio inorgânico apresenta efeitos renais, incluindo danos no túbulo proximal e nefropatia progressiva. A maior parte do metilmercúrio se distribui entre o cérebro, fígado e rins. A distribuição ocorre por todos os tecidos num período de quatro dias, tendo limites máximos estabelecidos no cérebro dentro de 5 a 6 dias. Pela elevada deposição no córtex cerebral, os principais danos à saúde humana estão relacionados aos efeitos neurotóxicos em adultos e de forma mais sensível em cérebros em desenvolvimento (fetos, recém-nascidos e crianças).

A toxicidade do metilmercúrio ocorre principalmente pela interrupção do metabolismo cerebral do selênio. O selênio apresenta atividade antioxidante e é necessário para as atividades de selenoenzimas com papéis críticos no desenvolvimento do cérebro fetal, crescimento e metabolismo dos hormônios da tireóide. Já foi demonstrado que o excesso de selênio (razão molar Se:Hg acima de 1:1) pode reduzir ou inibir o efeito

tóxico do metilmercúrio. Para saber mais a respeito, vocês podem ler os artigos de Bjørklund *et al.* (2017); Ralston e Raymond (2018); Ralston *et al.* (2019) e Spiller (2018).

REFERÊNCIAS

BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4 ed., Berlin: Springer, 2009, p. 421-428.

BJØRKLUND, G., AASETH, J., AJSUVAKOVAD, O.P., NIKONOROVE, A.A., SKALNY, A.V., SKALNAY, M.G., & TINKOV, A.A. Molecular interaction between mercury and selenium in neurotoxicity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 332, p. 30-37, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.10.009>

BRANTSÆTER, A.L.; YDERSBOND, T.A.; HOPPIN, J.A.; HAUGEN, M.; MELTZER, H.M. Organic Food in the Diet: Exposure and Health Implications. **Annual Review of Public Health**, v. 38, p. 295–313, 2017.

COZZOLINO, S.M.F. (Org.) **Biodisponibilidade de Nutrientes**. 5 ed., Barueri, SP: Manole, 2016. 1443 p.

GALÁN, M.G.; DRAGO, S.R. Food matrix and cooking process affect mineral bioaccessibility of enteral nutrition formulas. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 3, p. 515-521, 2014. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6280>.

IARC – International Agency for Research on Cancer. Arsenic, metals, fibres, and dusts. cadmium and cadmium compounds: a review of human carcinogens. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, 100C, p. 121-145, 2012. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-8.pdf>. Acesso em 01 jun 2020.

IOM - Institute of Medicine. **Dietary reference intakes**: applications in dietary assessment. Washington, D.C.: National Academy Press, 2000.

IWAHORI, T.; MIURA, K.; UESHIMA, H. Time to Consider Use of the Sodium-to-Potassium Ratio for Practical Sodium Reduction and Potassium Increase. **Nutrients**, v. 9, n. 7, p. 700, 2017. <https://doi.org/10.3390/nu9070700>

KUMAR, V.; SINHA, A.K.; MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: A review. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 945-959, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.052>

LOPES, C.; HERVA, M.; FRANCO-URÍA, A.; ROCA, E. Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluating the risk of transfer into the food chain. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, p. 918-939, 2011.

MIE, A.; ANDERSEN, H.R.; GUNNARSSON, S.; KAHL, J.; KESSE-GUYOT, E.; REMBIAŁKOWSKA, E.; QUAGLIO, G; GRANDJEAN, P. Human health implications of organic food and organic agriculture: a comprehensive review. **Environmental Health**, v. 16, p. 111-133, 2017.

MILLER, D.D. Minerais, p. 409-444. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

MORAN, L.A.; HORTON, H.R.; SCRIMGEOUR, K.G.; PERRY, M.D. **Bioquímica**. 5 ed., São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013. 798 p.

OMORUYI, F.O.; STENNETT, D.; FOSTER, S.; DILWORTH, L. New frontiers for the use of IP6 and inositol combination in treating Diabetes Mellitus: a review. **Molecules**, v. 25, n. 7, p. 1720, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25071720>.

RALSTON, N.V.C., & RAYMOND, L.J. Mercury's neurotoxicity is characterized by its disruption of selenium biochemistry. **Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects**, v. 1862, p. 2405–2416, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2018.05.009>.

RALSTON, N.V.C., KANEKO, J.J., & RAYMOND, L.J. Selenium health benefit values provide a reliable index of seafood benefits vs. risks. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 55, p. 50-57, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.05.009>

REIS, N.T. **Nutrição clínica: interações**. Rio de Janeiro: Rubio, 2004. 580 p.

SCHLEMMER, U.; FRØLICH, W.; PRIETO, R.M.; GRASES, F. Phytate in foods and significance for humans: food sources, intake, processing, bioavailability, protective role and analysis. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 53, Suppl 2, p. S330-S375, 2009. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200900099>.

SHIBAMOTO, T.; BJELDANES, L.F. **Introdução à Toxicologia de Alimentos**. 2 ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. 320 p.

SPILLER, H.A. Rethinking mercury: the role of selenium in the pathophysiology of mercury toxicity. **Clinical Toxicology**, v. 56, p. 313-326, 2018. <https://doi.org/10.1080/15563650.2017.1400555>

SULIBURSKA, J.; KREJPCIO, Z. Evaluation of the content and bioaccessibility of iron, zinc, calcium and magnesium from groats, rice, leguminous grains and nuts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, p. 589-594, 2014. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s13197-011-0535-5>

VASCONCELOS NETO, M.C.; SILVA, T.B.C.; ARAÚJO, V.E.; SOUZA, S.V.C. Lead contamination in food consumed and produced in Brazil: Systematic review and meta-analysis. **Food Research International**, v. 126, p. 108671, 2019.

VUCENIK, I. Anticancer Properties of Inositol Hexaphosphate and Inositol: An Overview. **Journal of Nutrition Science and Vitaminology (Tokyo)**, v. 65, S18-S22, 2019. <https://doi.org/10.3177/jnsv.65.S18>



Autor: Bruno Martins Dala Paula

REAÇÕES DE ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO EM ALIMENTOS

Este capítulo irá apresentar as principais reações de escurecimento não-enzimáticos de ampla ocorrência em alimentos: reação de Maillard, caramelização de açúcares e escurecimento por oxidação do ácido ascórbico. Atenção será dada aos mecanismos de ação, fatores associados à sua ocorrência, implicações químicas, sensoriais e para a saúde humana.

A formação de acrilamida durante a ocorrência da reação de Maillard será apresentada, assim como a classificação dos tipos de corante caramelo e algumas legislações e definições sobre sua qualidade e consumo. Esse capítulo se propõe a direcionar e preparar o leitor para a tomada de decisões durante o processamento e armazenamento de alimentos, a fim de favorecer ou reduzir a ocorrência de alterações de escurecimentos que podem ser desejáveis ou não ao consumidor.



8 REAÇÕES DE ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO EM ALIMENTOS

Os atributos sensoriais dos alimentos são fatores essenciais à sua aceitação ou recusa, compondo dessa forma, uma dimensão específica de qualidade de alimentos. Dentre os atributos sensoriais, esse capítulo se atentará ao sabor, odor e, em especial, à cor, que podem ser alterados por meio de reações não-enzimáticas, de escurecimento, ao longo das diversas etapas dos sistemas alimentares.

Dentre as reações não-enzimáticas de escurecimento em alimentos, três merecem destaque, a partir da abrangência e grau de ocorrência, são elas: reação de Maillard, caramelização e oxidação do ácido ascórbico. Essas reações, tendem a ser mais lentas que o escurecimento enzimático identificado em alimentos de origem vegetal, a exemplo de frutas e hortaliças como: banana, maçã, batata, batata-doce e repolho, considerando as condições de armazenamento. O escurecimento enzimático é catalisado pelas enzimas: monofenol mono-oxidase ou tirosinase (EC 1.14.18.1), a difenol oxidase ou catecol oxidase (EC 1.10.3.2) e a lacase (EC 1.10.3.1), com destaque para a catecol, também denominada de polifenoloxidase. Outras informações sobre o escurecimento enzimático podem ser encontradas em Mesquita e Queiróz (2015) e Parkin (2019).

8.1 REAÇÃO DE MAILLARD

A formação de pigmentos marrons em alimentos foi observada inicialmente em 1912, pelo químico francês Louis Camille Maillard (1912), que estudava as alterações ocorridas a partir do aquecimento de uma solução do monossacarídeo glicose, com o aminoácido lisina. Desde então, inúmeros estudos foram realizados sobre aspectos diversos dessa reação entre açúcares redutores e grupamentos amino primários, de aminoácidos, ou mesmo, dos grupamentos amino primários laterais de uma proteína, sendo descritos importantes mecanismos e inúmeras possibilidades de compostos formados ao longo do processo.

A partir da relação da ocorrência da reação de Maillard com a presença de aminoácidos e açúcares redutores, com o consumo dos componentes envolvidos, principalmente a partir dos estágios mais avançados da reação que envolvem a degradação dos compostos intermediários. Esse processo gera impacto nas propriedades nutricionais dos alimentos, em especial do aminoácido essencial lisina. Perdas na ordem de 15 a 40% de lisina e arginina, relacionadas com a reação de Maillard em alimentos grelhados, já foram constatadas.

A ocorrência da reação de Maillard pode ser desejada durante a produção de determinados alimentos, a partir das diferentes alterações nos atributos sensoriais, proporcionada por essa reação, dentre elas, podem ser citadas:

I. Formação de pigmentos, que contribuem com o escurecimento do alimento, a exemplo dos produtos de panificação (crosta formada em pães e biscoito), das carnes grelhadas³, em batatas fritas.

II. Formação de compostos voláteis que contribuem com aromas desejáveis em alimentos, como em: produtos de panificação, frituras (batata frita) e grelhados.

III. Formação de compostos com atividade de sabor, extremamente desejáveis e essenciais na produção de chocolate, doce de leite, balas e macias e outros.

IV. Formação de compostos com sabor amargo em café.

No entanto, a reação de Maillard também pode ser indesejada durante as etapas de processamento de alguns alimentos, como do leite em pó, da clara de ovo pasteurizada, durante o tratamento térmico UHT em leite fluído e outros. Dessa forma, para que o profissional que lida com a produção de alimentos possa utilizar desse fenômeno ao seu favor, é imprescindível o conhecimento aprofundado de seus mecanismos de ocorrência, assim como dos principais fatores envolvidos ao longo do processo.

A reação de Maillard pode acontecer de forma lenta, durante o armazenamento de alimentos, mas também com taxa acelerada durante determinadas etapas do processamento de alimentos, que envolvam elevadas temperaturas, por exemplo. Para melhor compreensão desses mecanismos, geralmente o processo é didaticamente dividido em algumas etapas, apesar de todas acontecerem simultaneamente, em cascata. De forma bastante sintética, as **etapas iniciais** do processo se caracterizam pela ocorrência de reações de condensação entre amino grupo de aminoácidos, peptídeos e proteínas com o grupo carbonila de açúcares redutores. Nessa etapa há formação de glicosilamina, também chamada de base de Schiff, e na sequência, a formação de cetosaminas, também chamada de composto de Amadori, quando o açúcar redutor participante da reação Maillard é uma aldose; ou aldossamina, quando o açúcar é uma cetose. Estes compostos são os primeiros produtos estáveis da reação de Maillard. As **etapas intermediárias** envolvem uma série de reações (em diferentes vias químicas) de desidratação, enolização e degradação do amino-açúcar, e a conseqüente formação de compostos α -dicarbonílicos. Durante as **etapas finais**, os compostos intermediários, com possibilidade de seguirem inúmeras vias químicas, a depender das condições presentes e dos tipos de açúcares e

³ O escurecimento apresentado pela carne submetida ao processamento térmico (fornear, fritura ou na grelha) está mais relacionado com a quebra do anel tetrapirrólico da mioglobina presente no músculo do que com a ocorrência da reação de Maillard (CORDENUNSI-LYSENKO, 2018).

aminoácidos envolvidos na reação e formação das melanoidinas (nome genérico dado a polímeros pigmentados, gerados nesta e em outras reações de escurecimento), por polimerização de outras moléculas menores, hidroximetilfurfural, maltol, piridinas e furanos. Cada uma das etapas mencionadas será apresentada com mais detalhe:

O **ESTÁGIO INICIAL** ou **ETAPA INICIAL** tem como ponto de partida a adição de um carbono de um grupo aldeído ou cetona de um açúcar acíclico (forma não-cíclica) ao grupamento amino não protonado ($-NH_2$), formando um composto de adição (aminoálcool), que ao sofrer uma desidratação, gera uma imina, **base de Schiff** ($RHC=NR$) (Figura 1). As reações dessa etapa podem acontecer em meio ácido, embora seja favorecida quando o meio se encontra alcalino, já que assim, maior proporção dos grupos amino dos aminoácidos, peptídeos e proteínas estarão desprotonados, ou seja, em sua forma básica.

A base de Schiff pode ciclizar em um anel, formando uma glicosilamina, também chamada de N-glicosídeo e passar por um processo de reestruturação molecular reversível, conhecido como **Rearranjo de Amadori**, para formar o **composto de Amadori**, uma cetosamina (**1-amino-1desoxi-D-frutose**). O produto do rearranjo de Amadori pode sofrer isomerização da glicosilamina N-substituída para o correspondente aminoácido-frutose, quando o açúcar redutor que iniciou a reação de Maillard for a glicose (Figura 1). Caso o açúcar seja uma cetose, a exemplo da frutose, a sequência de rearranjo molecular é chamada de **Rearranjo de Heyns**, e como produto, é formado a aldossamina (**2-amino-2-desoxialdose**). Esses são os primeiros intermediários estáveis formados na reação de Maillard.



Facilitando o entendimento!

Assista ao vídeo “*Formación de Iminas*” publicado por Germán Fernández (2013), para informações detalhadas sobre os mecanismos químicos das reações ocorridas na etapa inicial da reação de Maillard. Disponível em:

<<https://www.youtube.com/watch?v=kHLlu5yXn4o>>

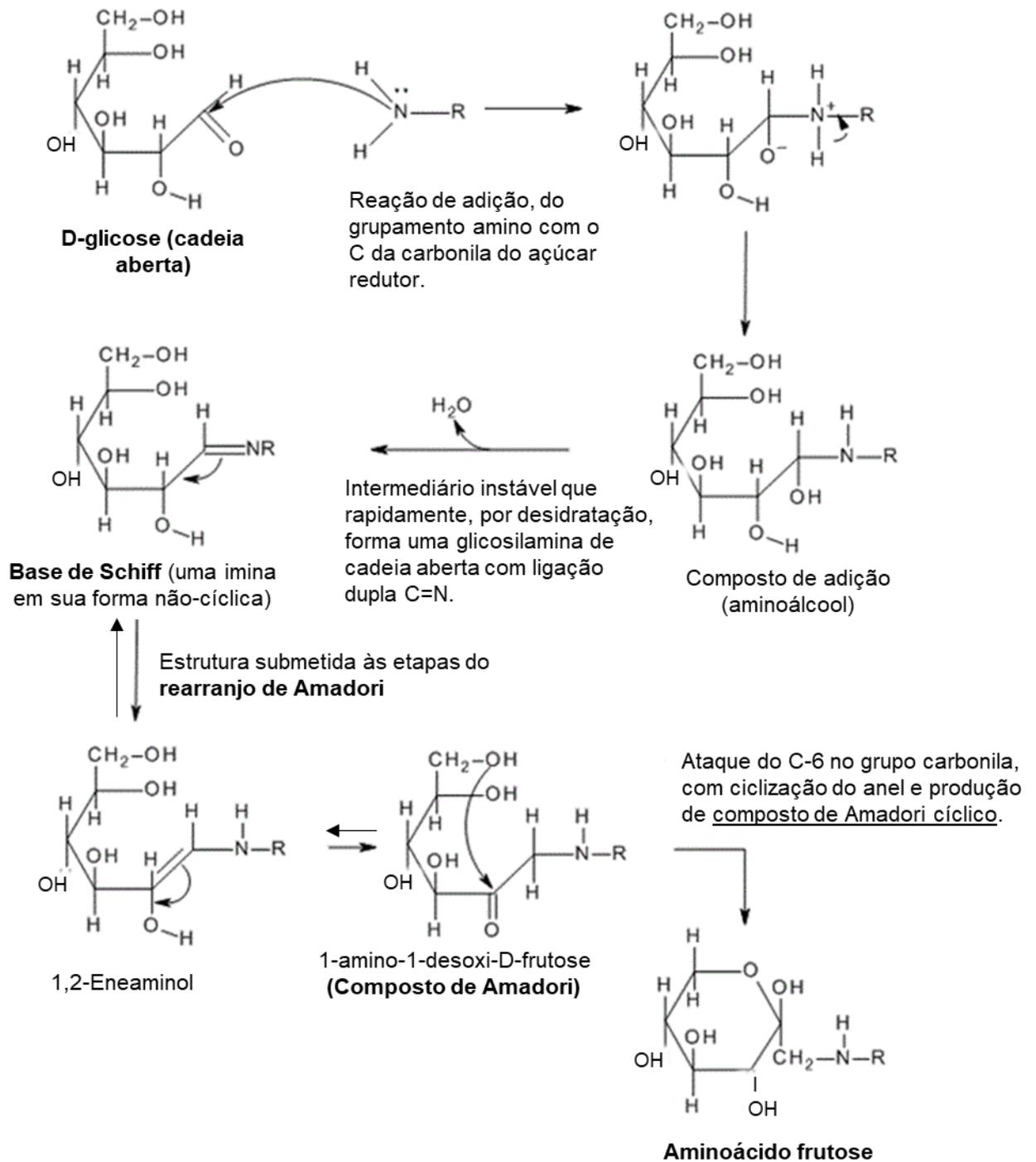


Figura 1 - Esquema da etapa inicial da reação de Maillard. Destaque para a formação da base de Schiff e do composto de Amadori (cetosamina).

Fonte: Adaptado de Rajatkrpal (2014). Disponível em:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amadori1.gif>. Acesso em 07 abr. 2021.

No **SEGUNDO ESTÁGIO** ou **ETAPA INTERMEDIÁRIA**, os compostos derivados do rearranjo de Amadori ou de Heyns sofrem várias reações, envolvendo três principais vias químicas. Duas delas estão genericamente representadas na Figura 2, sendo iniciada

a partir do composto de Amadori. Em uma delas, favorecida pelo meio ácido, o 1,2-eneaminol formado por enolização do Composto de Amadori, perde um grupamento hidroxila do C-3, e na sequência, sofre desaminação do C-1, com adição de uma molécula de água para formar o 3-desoxi-hexosulose. A partir de uma reação de desidratação e rearranjo estrutural, esse intermediário pode ciclizar, gerando o 5-hidroximetil-2-furaldeído (também chamado de hidroximetilfurfural ou HMF) (Figura 2 – via em pH baixo). A polimerização desse composto irá resultar nas melanoidinas, pigmentos poliméricos.

Em meio levemente alcalino, o composto de Amadori pode sofrer enolização, formando reversivelmente o 2,3-enediol, que sofre desaminação do C-1 e rearranjo molecular, gerando o intermediário, bastante reativo, 1-metil-2-3-dicarbonil. Esse composto pode seguir diferentes rotas: sofrer retroaldolização para gerar α -dicarbonilas, como: o glioxal, metilglioxal (ou pirualdeído) e 2,3-butanodiona (ou diacetil), além de redutonas (também formadas em outra reação de escurecimento não-enzimático, a caramelização) (Figura 2 e 3); ou reagir por adição com o grupamento amina de um aminoácido, com liberação de uma molécula de água, e sofrendo em seguida, a degradação de Strecker (explicada adiante com mais detalhes).

As redutonas, formadas principalmente em meio neutro ou levemente alcalino, também possuem ação antioxidante e a partir da possibilidade de se envolverem em reações de óxido-redução, outros compostos poderão ser formados, incluindo o maltol e isomaltol, que contribuem com o sabor e aroma de pão.

As osonas e desoxiosonas, compostos intermediários formados em ambas as vias representadas pela Figura 2, poderão sofrer clivagem entre dois grupos carbonilas (-COH=COH-), gerando produtos de cadeia curta, em especial aldeídos. A reação dos compostos dicarbonílicos com outro aminoácido (além daquele responsável pelo início da reação de Maillard) resultará em outra base de Schiff, que então é descarboxilada (perdendo um átomo de carbono na forma de CO_2), desidratada e, gerando assim, uma molécula de um aldeído, a partir da clivagem do aminoácido que iniciou essa sequência de reação. O aldeído formado terá um átomo de carbono a menos que o seu aminoácido precursor. Essa sequência de reação é denominada de **degradação de Strecker**.

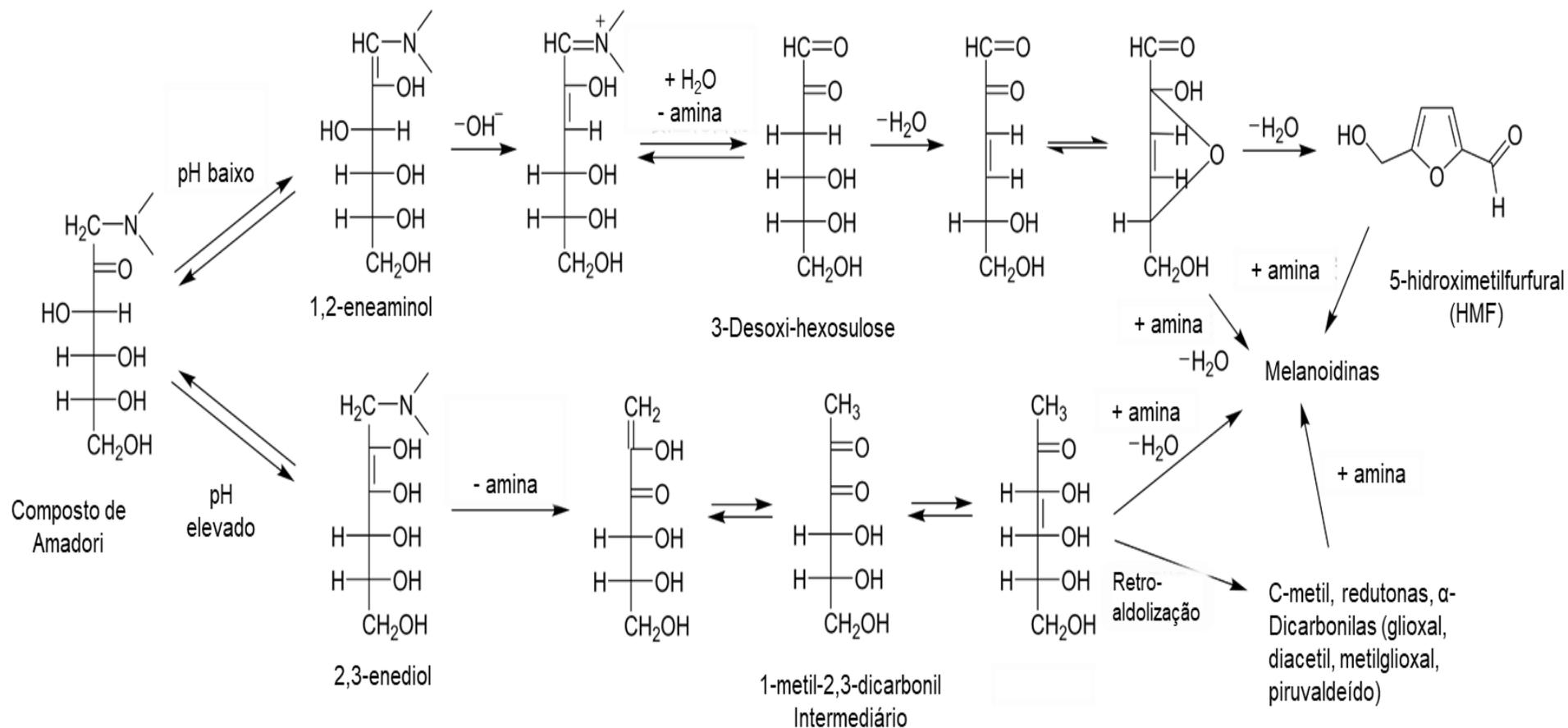


Figura 2 - Esquema de duas possíveis vias de reações da etapa intermediária da reação de Maillard.

Fonte: Adaptado de Choj (2009). Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MaillardReactionIntermediateStageSimp.png>. Acesso em 07 abr. 2021.

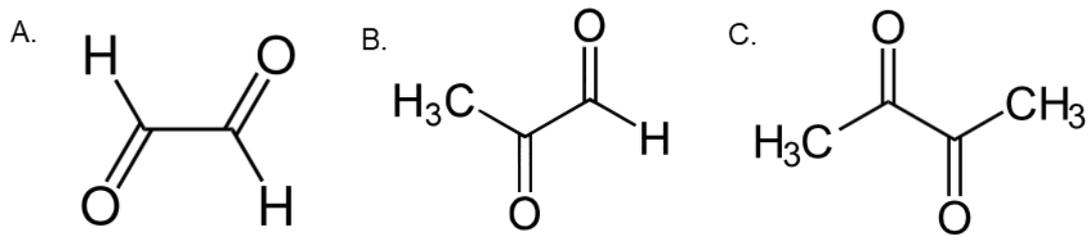


Figura 3 - Fórmula estrutural de possíveis produtos intermediários (A. glioxal; B. metilglioxal; C. diacetil) do 1-metil-2,3-dicarbonil e 3-desoxi-hexosulose, durante a reação de Maillard.

Fonte: Chem Sim (2001); Neurotiker (2007) e Yikrazuul (2010). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Structural_formula_of_glyoxal.svg;

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pyruvaldehyde.svg>;

https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Butandion_-_Butanedione.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Mais detalhadamente, a **degradação de Strecker** envolve a sequência de reações:

I. A forma tautomérica de uma base de Schiff (ou de um aminoácido na presença de α -dicarbonilas ou de outros compostos conjugados de dicarbonilas formados a partir dos compostos de Amadori) sofre descarboxilação (liberação de CO_2), produzindo eneaminol;

II. O eneaminol sofre hidrólise e forma um **aldeído** com um carbono a menos que o aminoácido envolvido na etapa I desta sequência (descrito acima), mais um composto de aminocetona (1-amino-2-ceto) (Figura 4).

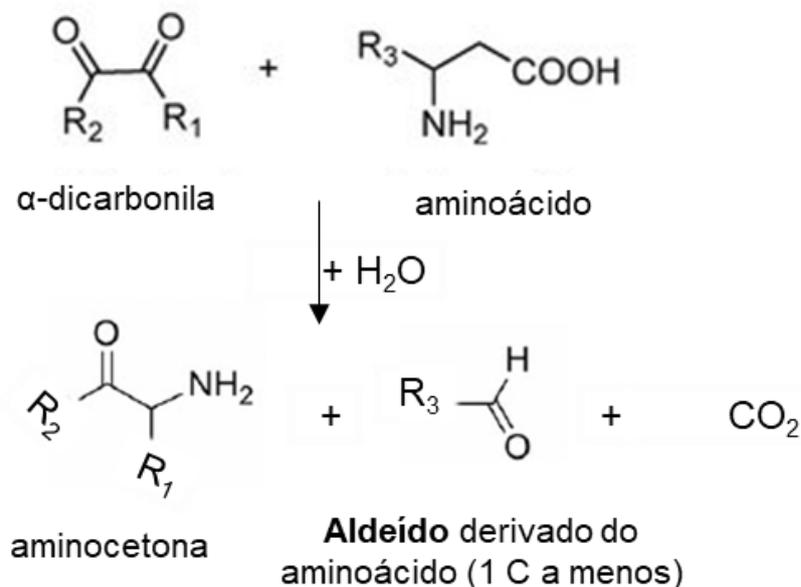


Figura 4 - Esquema geral da degradação de Strecker. Com produção de CO_2 , um aldeído com um carbono a menos do aminoácido ao qual foi derivado e uma aminocetona.

Fonte: autoria própria.

Esses aldeídos gerados a partir dos aminoácidos são os principais compostos responsáveis pela formação de aroma durante a reação de Maillard. O aroma será característico de cada aminoácido envolvido no processo, por exemplo: 3-metiltiopropanal (metional) com aroma de batata frita é formado a partir da L-metionina; fenilacetaldéido com aroma floral é formado a partir da L-fenilalanina; 2-metilpropanal com aroma de pão é formado a partir da L-valina; 3-metilbutanal com aroma de queijo é formado pela L-leucina; compostos contendo grupos tióis e com aroma cárneo são formados pela cisteína e, acetaldéido com aroma de cevada torrada é formado pela alanina.

A degradação de Strecker não está diretamente envolvida com a formação de pigmentos, no entanto, nesse processo são gerados compostos essenciais, que atuam como agente redutores.

O **TERCEIRO ESTÁGIO** ou **ETAPA FINAL** da reação de Maillard é caracterizado pela formação de polímeros (pigmentos marrons ou pretos), de alto peso molecular, responsáveis por conferir cor ao alimento, denominados genericamente de melanoidinas. As melanoidinas são formados a partir dos compostos carbonílicos reativos (a exemplo do HMF, furfural e outras substâncias) e compostos contendo grupos amina (em especial os aminoácidos) que se polimerizam e geram diferentes polímeros insolúveis em água. A diversidade das cores e dos polímeros formados está diretamente relacionada com a composição do alimento ao qual sofreu a reação de Maillard. Dessa forma, os possíveis produtos e características sensoriais obtidas a partir dessa reação são praticamente infinitos, uma vez que os alimentos possuem diferentes perfis e teores dos componentes envolvidos com esta reação.

Além das melanoidinas são também formados outros compostos de sabor, heterocíclicos, a partir dos produtos intermediários. Proteínas modificadas também são geradas a partir da reação de Maillard, quando o grupamento lateral de algum dos seus aminoácidos está envolvido com a reação (geralmente do aminoácido lisina). Os aminoácidos envolvidos com a reação de Maillard são destruídos, o que reforça o impacto nutricional dessa reação de escurecimento nos teores de aminoácidos essenciais (lisina).

8.1.1 Fatores que afetam a ocorrência da reação de Maillard

A ocorrência da reação de Maillard está relacionada com alguns fatores que podem ser controlados de forma a estimular ou inibir a ocorrência da reação, assim como direcionar parte dos produtos formados para determinada via de reação.

8.1.1.1 pH

A ocorrência da reação de Maillard é favorecida quando o meio apresenta neutro ou levemente alcalino (pH na faixa de 6,0 a 7,0). Uma vez que em meio ácido, predomina a forma protonada dos grupos aminos de aminoácidos, peptídeos e proteínas, e conseqüentemente, com redução de seu caráter nucleofílico, tornando-os menos reativos para interagirem com a carbonila do açúcar. Em pH elevado, os açúcares poderão se degradar rapidamente, independente da presença de aminoácidos, com redução da velocidade da reação de Maillard. A depender das fontes de grupamentos amino (aminas ou aminoácidos), diferentes valores de pH irão interferir na ocorrência do escurecimento não-enzimático. A reação acontecerá de forma mais intensa em meio ácido, quando os grupamentos amino forem originários de aminas; e em meio próximo a neutralidade, quando os grupamentos amino forem originários de aminoácidos.

O controle do pH do alimento também pode ser utilizado como forma de direcionar a formação de compostos na etapa intermediária da reação, favorecendo assim, a produção de compostos de sabor, de cor etc.

8.1.1.2 Temperatura

O aumento da temperatura está relacionado com o aumento da rapidez ou intensidade da reação de Maillard, dessa forma, a redução da temperatura pode diminuir drasticamente a velocidade de ocorrência, embora o processo ainda aconteça.

8.1.1.3 Conteúdo e atividade de água

O conteúdo de água, assim como a atividade de água (A_w) de um alimento também interfere na velocidade de ocorrência da reação, sendo valores de A_w próximos de 0,6 a 0,7 e de umidade de 65 a 75%, onde se identifica os picos dessa reação. A partir do conhecimento da influência desse fator, é possível controlar a atividade de água de determinado alimento, com o propósito de acelerar ou desacelerar a reação de escurecimento não-enzimático.

8.1.1.4 Reatividade de seus reagentes

Os diferentes tipos de açúcares redutores possuem diferentes reatividades durante a reação de Maillard, seguindo a ordem decrescente de reatividade: trioses > tetroses >

pentoses > hexoses > dissacarídeos.

A glicose e frutose apresentam diferentes contribuições para a ocorrência da reação de Maillard, sendo a velocidade de escurecimento mais rápida no período de 70 a 80 h iniciais para a frutose, com alteração desse padrão nas horas seguintes, em que o escurecimento envolvendo a glicose se torna mais intenso. Os diferentes valores de pH também interferem no comportamento de escurecimento desses açúcares, por exemplo: em pH 6, a glicose irá acelerar a velocidade da reação de Maillard, enquanto em pH 2, a frutose é quem reage mais rapidamente.

De modo semelhante aos carboidratos, os compostos fontes do grupamento amino, também irão influenciar na velocidade da reação de Maillard. Sendo que íons de amônio reagem mais rapidamente com açúcares redutores quando comparado com aminoácidos. As aminas secundárias irão contribuir para a formação de produtos diferentes daqueles gerados a partir de aminas primárias. A reatividade de aminoácidos, peptídeos e proteínas está diretamente relacionado à existência de um grupamento amino ϵ , na cadeia lateral dos aminoácidos, além do grupamento amino α , ligado ao carbono central do aminoácido. Dessa forma, alguns aminoácidos podem ser mais reativos que outros, a exemplo da lisina. Apesar do grupo guanidila da arginina também poder atuar de forma semelhante.

Dentre os aminoácidos, a lisina é aquele com maior participação na reação de Maillard, sendo consumida numa proporção de 2 a 3 vezes acima dos demais aminoácidos. Além da lisina, outros aminoácidos aparecem na sequência de reatividade, sendo os básicos e não polares (arginina, fenilalanina, leucina, isoleucina e valina) e depois, os ácidos (ácido glutâmico e ácido aspártico). O grupamento lateral da cisteína, por conter um enxofre, confere a este aminoácido menor reatividade na reação de Maillard.

8.1.1.5 Metais

A velocidade do escurecimento a partir da reação de Maillard pode ser catalisada por cobre e ferro, a partir da formação de complexos de metais com aminoácidos e desacelerada pela presença de manganês e estanho. Os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} adicionados num sistema de ovoalbumina-glicose contribuíram com aceleração das reações de escurecimento, enquanto o Na^+ , não apresentou efeito sobre a velocidade de escurecimento. O ferro pode participar como componente do cromóforo do pigmento, contribuindo assim, com o surgimento do escurecimento nos alimentos durante a reação de Maillard.

Os cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) também demonstraram efeitos para reduzir a

formação de acrilamida (veja descrição na Seção 8.1.2, ainda neste capítulo) ao longo do escurecimento não-enzimático, quando comparados com cátions monovalentes (Na^+ e K^+). Esses metais, em especial dos bivalentes, podem ser reduzidos pelos açúcares redutores, diminuindo assim, o conteúdo desse precursor necessário à formação de acrilamida.



Facilitando o entendimento!

Assista ao vídeo “The Maillard Reaction” produzido pela FDF channel (2015), contendo experimentos sobre a ocorrência da reação de Maillard, em diferentes condições: <<https://www.youtube.com/watch?v=SLAz3oiMi8Q>>.

O vídeo inicia apresentando algumas preparações em que ocorrem a reação de Maillard, com a produção de melanoidinas. A temperatura e o pH são citados como pontos importantes para a ocorrência dessa reação. No primeiro experimento, duas panelas contendo cebolas foram levadas ao fogo, na primeira, além das cebolas foi acrescentado sal de cozinha, representando o grupo controle, na segunda panela, foi adicionado NaHCO_3 (sal básico), sendo as duas panelas levadas ao fogo. Claramente pode-se perceber maior escurecimento (reação de Maillard) das cebolas presentes na segunda panela.

O segundo experimento foi realizado a fim de demonstrar outros produtos gerados na reação de Maillard, além das melanoidinas. Em diferentes tubos de ensaio foram feitas soluções contendo diferentes aminoácidos (lisina, valina, fenilalanina, arginina e aspartato) + glicose + carbonato de sódio para acelerar a ocorrência da reação. Os tubos foram transferidos para um béquer contendo água e aquecido por 10 minutos. Ao final do aquecimento é possível verificar a formação de cor nos tubos e, em cada um deles, houve a formação de um odor característico, proporcionado a partir da formação de aldeídos proveniente do aminoácido utilizado. Esse processo está principalmente relacionado com a degradação de Strecker.

8.1.1.6 Alta pressão

Condições em que se aplica elevada pressão, podem contribuir quantitativamente e qualitativamente com os produtos formados pela reação de Maillard. Sendo que, em pressão elevada há aceleração da formação dos produtos do rearranjo de Amadori, seguido de sua degradação, com a formação aumentada dos produtos intermediários e finais.

8.1.2 Formação de acrilamida

Há na literatura científica, controvérsia sobre os efeitos à saúde humana, proporcionados pelos produtos gerados na reação de Maillard em alimentos. Além disso, é associado à sua ocorrência, a formação de acrilamida. Essa substância é uma neurotoxina carcinogênica em ratos, sendo um potencial carcinogênico em humanos, apresenta elevada polaridade e solubilidade em água. Sua formação está diretamente relacionada aos alimentos fontes de **açúcares redutores** e do **aminoácido asparagina** que são submetidos a elevadas temperaturas, acima de 120 °C, a exemplo daquelas empregadas nos processos de fritura ou forneamento (Figura 5). A velocidade de sua formação é aumentada consideravelmente com a elevação da temperatura para valores acima de 200 °C.

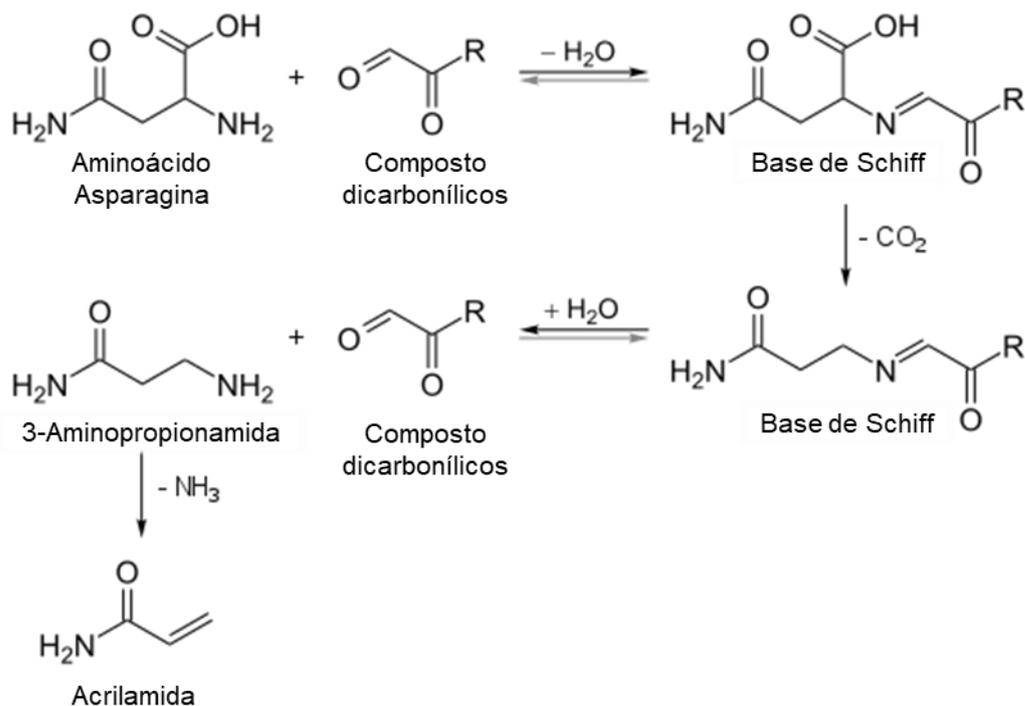


Figura 5 - Esquema resumido de uma possível rota para a formação de acrilamida.

Fonte: Adaptado de: Hbf878 (2019). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acrylamide_production.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Nos alimentos, as reações de formação da acrilamida são mais complexas, envolvendo outras rotas de formação, assim como participação de outros intermediários da reação de Maillard. No entanto, sua formação pode ser brevemente explicada pela reação da asparagina com um composto dicarbonílico (intermediário da reação de Maillard) ou um açúcar redutor com a formação da base de Schiff, que na sequência sofre descarboxilação e clivagem da ligação carbono-carbono ou entre carbono-nitrogênio (esta

última rota demonstrada na Figura 5) para formar a acrilamida.

Essa neurotoxina, geralmente não é detectada em alimentos que não foram aquecidos ou que foram preparados por cocção em água com temperatura até 100 °C, isto é, exceto aqueles cozidos sob pressão, no entanto, tem sido detectada em frituras, produtos de panificação, produtos extrusados, assados ou outros que passam por processamento térmico brusco. As batatas fritas, em especial a tipo chips, tendem a apresentar elevados níveis de acrilamida, uma vez que sua matriz é fonte de açúcares redutores e asparagina livre, além disso, a fritura proporciona condições ideais para a sua formação. Outro aspecto importante, é a elevada superfície de contato desses alimentos (tipo chips), que expõe os reagentes necessários à formação de acrilamida, além do tempo necessário para a finalização da fritura, condições ideais para a ocorrência da reação.

Algumas ações podem ser adotadas no sentido de reduzir a formação de acrilamida, dentre elas:

I. Remoção de um ou de ambos os substratos. O próprio branqueamento de batatas que serão submetidas à fritura, pode contribuir para remover parte dos açúcares redutores e das asparaginas livres que estão livres na superfície do alimento.

II. Alteração das condições de processamento e inclusão de aditivos ou coadjuvantes tecnológicos, por exemplo: controle das variáveis: tempo e temperatura durante o processamento térmico; redução do pH com consequente modificação do comportamento dos reagentes (uma vez que o grupamento amino da asparagina estará protonado e menos reativo), conversão de asparagina para ácido aspártico por meio de atividade enzimática, adição de outros aminoácidos que competiriam com a asparagina pelos açúcares redutores e, conseqüentemente, reduziria a formação de acrilamida.

III. Remoção da acrilamida formada, sendo necessário desenvolver e adequar um procedimento a partir das características e condições de cada alimento.

Por outro lado, durante a reação de Maillard são também geradas redutonas, como um dos compostos intermediários. Elas apresentam elevado potencial antioxidante, contribuindo assim, com o sistema de defesa antioxidante do organismo.

Informações específicas sobre a implicação dos produtos da reação de Maillard para a saúde podem ser encontradas em Tamanna; Mahmood (2015); Torres *et al.* (2018) e Aljahdali e Carbonero (2019).

8.2 CARMELIZAÇÃO

Quando açúcares (redutores ou não), como sacarose, D-glicose, D-frutose, açúcar invertido, xaropes ricos em frutose, em glicose, em malte e melados são submetidos ao

aquecimento, na ausência de compostos nitrogenados, ocorrem inúmeras reações químicas, com a formação final de polímeros coloridos, similares aos obtidos na reação de Maillard. Esse processo de alteração de açúcares sob aquecimento é denominado de caramelização, sendo acelerado quando na presença de ácidos e alguns sais. As moléculas de açúcares sofrem lise causada pelo aquecimento, seguida de intensa desidratação e formação de duplas ligações ou ciclos, gerando os furanos (Figura 6).

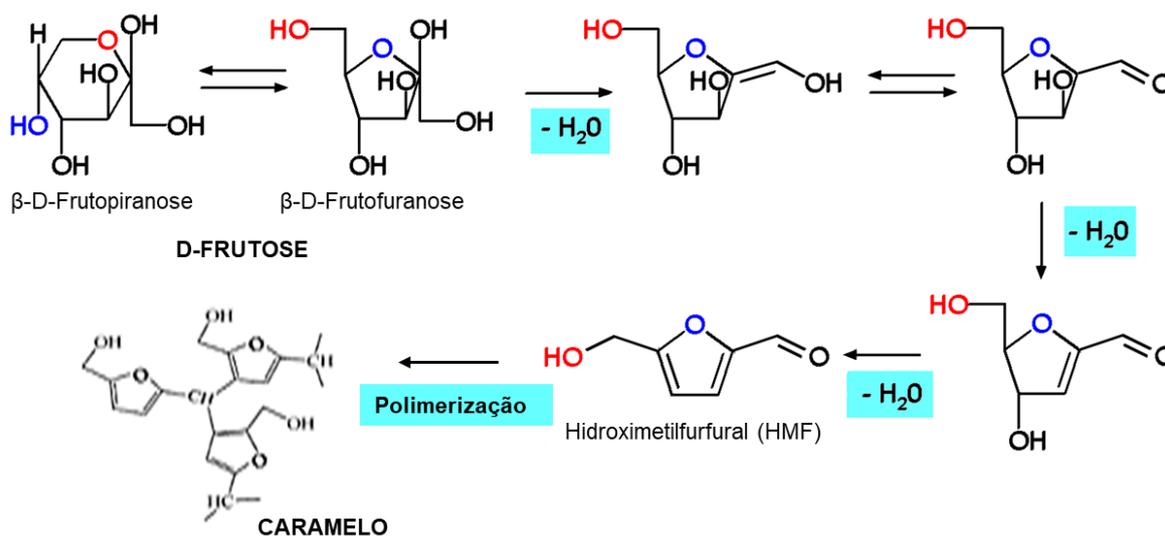


Figura 6 - Esquema geral da caramelização da frutose com obtenção de caramelo, a partir da polimerização do hidroximetilfurfural.

Fonte: Adaptado de Codc (2013). Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oxidation_of_HMF.svg. Acesso em 07 abr. 2021.

Os produtos gerados na reação de caramelização envolvem complexos polímeros (Figura 6), formados a partir da união de compostos cíclicos de cinco e seis elementos com insaturações, além de alguns produtos semelhantes aos compostos intermediários obtidos na reação de Maillard, como 3-desoxisonas.

O carboidrato utilizado para sua obtenção pode ser aquecido isoladamente ou em presença de diferentes sais, de ácido ou de base. As possibilidades de sais empregados na caramelização, são: carbonatos de amônio, sódio e potássio, bicarbonatos, fosfatos (mono e dibásicos), sulfatos e bissulfitos. Os ácidos e bases utilizadas, logicamente, devem ser de grau alimentício, com a possibilidade da aplicação de ácidos sulfúricos, sulfuroso, fosfórico, acético e cítrico e como base, hidróxido de sódio, potássio e cálcio.

Considerando as inúmeras combinações possíveis dos reagentes e de combinações entre os outros fatores: temperatura, sais, ácidos ou bases, há grande possibilidade de produzir caramelos com características peculiares. Sendo assim, o

caramelo é produzido e comercializado com a função de corante e em alguns casos, de aromatizante em alimentos. Apesar de possuir *flavor*, geralmente o caramelo não contribui com esse atributo aos alimentos nos níveis aos quais são adicionados.

Outras propriedades funcionais, além daquelas relacionadas aos atributos sensoriais, são atribuídas aos caramelos, que também auxiliam na estabilização de sistemas coloidais, agem como emulsificantes, facilita a retenção de *flavor* e contribui com a dispersão em água, de componentes de *flavor*, como os óleos essenciais.

Os caramelos são divididos em quatro categorias, ou mais especificamente, classes:

a) Classe I (caramelo claro ou caramelo cáustico) é obtido a partir do aquecimento do carboidrato sem a utilização de íons amônio ou íons sulfito.

b) Classe II (caramelo sulfito cáustico) é obtido a partir do aquecimento de um carboidrato, utilizando sulfito, mas sem a presença de íons amônio. Esse corante é comumente utilizado em cervejas e outras bebidas alcoólicas, possuindo coloração marrom avermelhada.

c) Classe III (caramelo de amônio) é obtido pelo aquecimento de um carboidrato, utilizando uma fonte de íons amônio, mas sem a presença de íons sulfito. Esse corante é comumente utilizado em produtos de panificação, xaropes e pudins, apresentando coloração marrom avermelhada.

d) Classe IV (caramelo de sulfito de amônio) é obtido pelo aquecimento de um carboidrato, em presença de sulfito e de íons amônio. Esse corante é comumente utilizado em refrigerantes à base de cola, em outras bebidas ácidas, xaropes, temperos secos, assados, doces, rações e cerveja preta, apresentando coloração marrom.

Um estudo de revisão, publicado por Vollmuth (2018) concluiu que as pesquisas disponíveis na literatura científica apontam para a segurança do consumo de caramelo, desde que seus critérios e padrões de qualidade indicados internacionalmente (JECFA/*Codex Alimentarius* e EFSA) sejam respeitados e o corante seja consumido respeitando a ingestão diária aceitável (IDA, ou do inglês: *acceptable daily intake* - ADI). Os autores reforçam que o caramelo não é genotóxico e nem carcinogênico, mas levantam os riscos em potencial de neurotoxicidade, a partir de possíveis produtos de sua formação: **4-metil-Imidazona** e com **2-acetil-4(5)-tetrahidrobutil Imidazona**.

As IDA para os caramelos são adotadas da seguinte forma: caramelo classe I possui IDA: não especificada; classe II, IDA: 160 mg/kg de peso corpóreo e Classes III e IV, IDA: 200 mg/kg de peso corpóreo (JECFA, 1986; 2001). Em 2011, a *European Food Safety Authority* (EFSA) publicou uma nota de opinião sobre a revisão desses valores,

demonstrando que os dados científicos possibilitam a adoção de IDA de 300 mg/kg de peso para todas as classes (I, II, III e IV). No entanto, considerando questões associadas a imunotoxicidade de do 2-acetil-4(5)tetrahidrobutil-Imidazona, presente no caramelo III, a IDA dessa classe (III) foi estabelecida para 100 mg/kg (EFSA, 2011).

O caramelo da Classe III e V, que utilizam íons de amônio em sua produção, contêm níveis de 4-metil-Imidazona possíveis de serem quantificados. As especificações internacionais de segurança e qualidade para o caramelo da classe III, estipulam níveis máximos de 4-metil-Imidazona equivalentes a 200 mg/kg de caramelo (JEFCA, 2011) e máximo de 250 mg/kg (EU, 2012), sendo para a classe IV, máximo de 250 mg/kg (JEFCA, 2011 e EU, 2012). Não há limite estabelecido dessa substância para as classes I e II, uma vez que a 4-metil-Imidazona não é formada nessas duas classes. Para o 2-acetil-4(5)tetrahidrobutil-Imidazona, a especificação de limite máximo no caramelo classe III é de 25 mg/Kg (JECFA, 2011) ou 10 mg/kg (EU, 2012). Vollmuth (2018) menciona uma pesquisa, cujos autores encontraram níveis dessa toxina variando de 1,0 a 74,3 mg/kg, acima do limite máximo estabelecido pelo JECFA e EU; assim como dados provenientes das indústrias que apontaram para um conteúdo dessa neurotoxina bem menor, entre 2,4 e 10 mg/kg, com média de 4,5 mg/kg. Importante registrar a grande divergência entre os teores de 4(5)tetrahidrobutil-Imidazona encontrados entre os pesquisadores e pela indústria de alimentos. Quanto a presença de acrilamida, nenhuma classe caramelo apresenta teores detectáveis, uma vez que sua produção não envolve os aminoácidos e proteínas como reatantes.

O estudo de Vollmuth traz importantes contribuições científicas sobre o caramelo, principalmente demonstrando sua inocuidade à saúde, mas não se pode deixar de mencionar que a pesquisa foi financiada pela *International Technical Caramel Association* (ITCA), conforme mencionado nos agradecimentos do estudo. Smith *et al.* (2015) e Ohtoyou *et al.* (2016) também apresentam contribuições importantes sobre as implicações do consumo de caramelo sobre a saúde, por meio das duas imidazonas potencialmente tóxicas.

8.3 ESCURECIMENTO POR OXIDAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Sucos e concentrados de frutas fontes de ácido ascórbico apresentam uma via extra de escurecimento não-enzimático, além da reação de Maillard, trata-se do escurecimento proporcionado pela oxidação de ácido ascórbico. Essa via de escurecimento age de forma mais acentuada nos valores inferiores de pH, dentro da faixa de 2,0 a 3,5. Dessa forma, sucos de laranja com pH 3,4, serão menos suscetíveis à essa

forma de escurecimento, quando comparado com outro suco com pH 2,4, por exemplo. Conforme visto na seção 6.3.1 “Ácido ascórbico”, o ácido ascórbico pode sofrer sucessivas oxidações gerando ácido deidroascórbico e 2,3-ácido-dicetogulônico (sem atividade de vitamina C), e na continuidade da reação, 3-4-enediol, ácido oxálico, furfural e o hidroxifurfural. A partir da formação de furfural e hidroxifurfural, que são aldeídos bastante reativos, pode ocorrer sua polimerização com a formação de pigmentos amarronzados.

A oxidação do ácido ascórbico pode acontecer tanto de forma aeróbica, quanto anaeróbica, sendo a via aeróbica, aquela com maior contribuição para o processo de escurecimento. Em sucos de frutas enlatados, apesar do esforço para se remover o oxigênio da lata, a pequena quantidade de gás que permanece solúvel no suco, atua na via de oxidação. A utilização de latas com revestimento interno de esmalte contribuiu com o aumento da velocidade de oxidação do ácido ascórbico, quando comparado com o armazenamento em latas sem revestimento interno, sendo este fato explicado pelas interações entre oxigênio e o metal, que reduz os teores do gás, disponíveis para agir sobre o ácido ascórbico do suco.

8.4 MEDIDAS PARA REDUZIR A OCORRÊNCIA DO ESCURECIMENTO NÃO-ENZIMÁTICO

Considerando que as reações de escurecimento em alimentos são importantes questões que podem afetar sua qualidade sensorial e, conseqüentemente, sua aceitação. Profissionais da área de alimento se deparam com mais esse desafio durante sua prática profissional. Três vias de escurecimento não-enzimático foram apresentadas ao longo desse capítulo, com abordagem detalhada sobre suas principais características e seus fatores. Sendo assim, é imprescindível que suas peculiaridades sejam levadas em consideração, a fim de se conseguir inibir ou retardar suas reações.

A temperatura é um fator de destaque, sendo que a submissão dos alimentos aos processos térmicos contribui com a ocorrência do escurecimento. De modo geral, o armazenamento de alimentos em temperaturas inferiores a -10 °C é eficiente para impedir grandes alterações da cor, durante a vida útil do alimento.

O teor de umidade é outra variável que pode ser controlada, a partir do princípio de que baixo conteúdo de água reduz a mobilidade dos componentes reativos, e conseqüentemente, reduzirá o processo de escurecimento. No entanto, a redução da umidade a partir da desidratação, pode acelerar a ocorrência do escurecimento, a partir da elevação da temperatura.

O meio alcalino favorece a ocorrência da reação de Maillard, sendo assim, a alteração do pH durante determinada etapa do processo de produção de um alimento, pode ser uma solução para minimizar o escurecimento por essa via.

A remoção de oxigênio, a partir do uso de embalagens com atmosfera modificada, ou o uso de sachês absorvedores de gás oxigênio, também contribui com a redução das taxas de escurecimento, já que o processo de oxidação lipídica será reduzido e, conseqüentemente, haverá menos reatantes possíveis de iniciar ou dar prosseguimento à reação de Maillard com os aminoácidos. Lembrando que aldeídos e cetonas reativos, formados ao longo da oxidação lipídica, também podem participar da reação de Maillard, desempenhando a mesma função dos açúcares redutores. A ausência de oxigênio também irá reduzir o escurecimento pela oxidação do ácido ascórbico, que acontece de forma mais lenta quando em sua via anaeróbica.

A utilização de agentes bioquímicos em alguma etapa do processamento de alimentos, pode ser uma alternativa eficiente para consumir um dos reagentes envolvidos com alguma das vias apresentadas. Durante a produção comercial de clara de ovo, leveduras podem ser adicionadas antes do processo de secagem da clara, visando a fermentação da glicose presente no material, e redução dos teores deste reagente da reação de Maillard. Da mesma forma, pode-se utilizar enzimas do tipo glicose oxidase e catalase para converterem a glicose em ácido glucônico, indisponibilizando esse monossacarídeo de participar da reação de escurecimento não-enzimático.

Inibidores químicos também podem ser utilizados para interromper uma determinada etapa das reações de escurecimento, seja a partir de sua interação com algum dos produtos intermediários, impedindo que esse continue a cascata de reação ou mesmo, clarear os cromóforos formados ao final da reação. O dióxido de enxofre, aplicado sob a forma de gás ou solução de sulfito ou bissulfito, por exemplo, pode inibir a reação de Maillard. O dióxido de enxofre pode reagir com o grupo carbonila de açúcares redutores, de modo que este ficará indisponível para a reação de Maillard. Esse mesmo agente químico, também auxilia na redução do escurecimento pela via de oxidação do ácido ascórbico por gerar compostos sulfurados estáveis.

Outros possíveis inibidores químicos de escurecimento, são os aminoácidos: ácido aspártico e glutâmico. A imersão de batatas em solução desses aminoácidos, antes de serem fritas, provoca redução da coloração formada. Apesar dos efeitos, a viabilidade financeira e de tempo, para a aplicação desses fatores, devem ser cuidadosamente analisadas.

REFERÊNCIAS

- ALJAHDALI, N.; CARBONERO, F. Impact of Maillard reaction products on nutrition and health: Current knowledge and need to understand their fate in the human digestive system. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s.l.], v. 59, n. 3, p. 474-487, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1378865>. Acesso em: 02 abr. 2020.
- CASTRO, I.A. Proteínas, p. 117-171. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v.2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, 420 p.
- CORDENUNSI-LYSENKO, B.R. Carboidratos, p. 37-61. In: LAJOLO, F.M.; MERCADANTE, A.Z. **Química e Bioquímica dos Alimentos**, 1 ed., v. 2, Rio de Janeiro: Atheneu, 2018, 420 p.
- DAMODARAN, S. Proteínas, p.239-353. In: DAMODARAN, S; PARKIN, K.L. **Química de Alimentos de Fennema** – 5 ed. – Editora Artmed, 2019, 1104 p.
- EFSA – European Food Safety Authority. **Scientific opinion on the re-evaluation of caramel colours (E 150 a, b, c, d) as food additives**. EFSA, J. 9, n. 3, p. 1-103.
- EU – European Union. Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) No 231/2012 of 9 March 2012 Laying Down Specifications for Food Additives Listed in Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council. 2012.
- HUBER, K.C.; BEMILLER, J.N. Carboidratos, p. 92- 174. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de alimentos de Fennema**, 5 ed, Porto Alegre: Artmed, 2019, 1104 p.
- JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives. 29th Report of the JECFA Technical Report series 733, Geneva. 1986.
- JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives. 31st Report of the JECFA Technical Report series 759, Geneva. 1987.
- JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives. 74th Report of the JECFA Technical Report series 966, Geneva. 2011.
- MESQUITA, V.L.V.; QUEIRÓZ, C. Escurecimento enzimático, In: ESKIN, N.A.M.; SHAHIDI, F. **Bioquímica de Alimentos** 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015, p. 352-381.
- OHTOYO, M.; MACHINAGA, N.; INOUE, R.; HAGIHARA, K.; YUITA, H.; TAMURA, M.; HASHIMOTO, R.; CHIBA, J.; MURO, F.; WATANABE, J.; KOBAYASHI, Y.; ABE, K.; KITA, Y.; NAGASAKI, M.; SHIMOZATO, T. Component of caramel food coloring, THI, causes lymphopenia indirectly via a key metabolic intermediate. **Cell Chemical Biology**, v. 23, n. 5, p. 555-560, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2016.04.007>. Acesso em: 03 abr. 2020.
- PARKIN, K.L. Enzimas. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**, 5 ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2019, p. 355-464.
- RIBEIRIO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, 2 ed. Revista, São Paulo: Editora Blucher, 2007, 184 p.

SMITH, T.J.S.; WOLFSON, J.A.; JIAO, D.; CRUPAIN, M.J.; RANGAN, U.; SAPKOTA, A.; BLEICH, S.N.; NACHAMAN, K.E Caramel color in soft drinks and exposure to 4-methylimidazole: a quantitative risk assessment. *Plos One*, 2015. Disponível em: |DOI:10.1371/journal.pone.0118138. Acesso em: 03 abr. 2020.

TAMANNA, N.; MAHMOOD, N. Food processing and Maillard reaction products: Effect on human health and nutrition. **International Journal of Food Science**, [s.l.], v. 2015, ID 526762, p. 1-7, 2015. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijfs/2015/526762/>. Acesso em: 02 abr. 2020.

TORRES, N.M.P.O.; XAVIER, J.A.; GOULART, M.O.F.; ALVES, R.B.; FREITAS, R.P. A química dos produtos finais de glicação avançada. **RVQ Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 375-392. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n2a13.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2020.

VOLLMUTH, T.A. Caramel color safety – An update. **Food and Chemical Toxicology**, [s.l.], v. 111, p. 578-596, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.12.004>. Acesso em: 03 abr. 2020.

SOBRE OS AUTORES



Bruno Martins Dala Paula

Nutricionista (UFMG), especialista em Ciência de Alimentos com foco em Tecnologia de Frutas e Hortaliças (UFPEl), em Gestão e Avaliação de Projetos Sociais (UFMG), mestre e doutor em Ciência de Alimentos (UFMG), com período de doutoramento sanduiche no USDA-ARS em Fort Pierce, Fl. Atualmente é docente da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), membro permanente dos Programas de Pós-Graduação (stricto sensu) em Nutrição e Longevidade (UNIFAL-MG), em Ciência e Tecnologia de Alimentos (IFSULDEMINAS) e (lato sensu) em

Tecnologia e Qualidade na Produção de Alimentos.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5246931390431639>



William Permagnani Gozi

Graduando em Ciências Biológicas (Bacharelado) na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5756413139583424>



Dianini Hüttner Kringel

Bacharel em Química de Alimentos (UFPEL), especialista em Ciência de Alimentos com foco em Tecnologia de Frutas e Hortaliças (UFPEL), mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (UFRG), doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos (UFPEL) com período sanduíche na University of Guelph (UoG), Pós-Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PNPD-CAPES) (UFPEL). Atualmente é docente colaborador da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4996540744231781>



Eduardo de Figueiredo Peloso

Farmacêutico-bioquímico (UNIFAL-MG), mestre em Ciências Farmacêuticas (UNIFAL-MG), doutor em Biologia Funcional e Molecular, área de concentração Bioquímica (UNICAMP-SP) e pós-doutoramento em Bioenergética de Tripanosomatídeos (UNICAMP-SP). Atualmente é docente adjunto na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas (UNIFAL-MG).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0120129700140809>



Flávia Beatriz Custódio

Farmacêutica com ênfase em Bioquímica de Alimentos (UFMG), doutora em Ciência de Alimentos (UFMG) e pós-doutora em Ciência Animal pela Escola de Veterinária (UFMG). Foi docente do Curso de Nutrição da UFRJ *campus* Macaé e atualmente é docente na Faculdade de Farmácia da UFMG. É membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (UFMG) e da Pós-Graduação (*lato sensu*) em Tecnologia e Qualidade na Produção de Alimentos (UNIFAL-MG).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1116406712865840>



INSTITUIÇÕES E PROJETOS PARCEIROS

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Faculdade de Nutrição

Departamento de Bioquímica / Instituto de Ciências Biomédicas

Pós-Graduação (lato sensu) em Tecnologia e Qualidade na Produção de Alimentos – TecQuali

Pós-Graduação em Nutrição e Longevidade - PPGNL

Projeto REPASSA-Sul de Minas



Endereço:

R. Gabriel Monteiro da Silva, 700, CEP: 37.130-001 Alfenas – MG

Website: <http://www.unifal-mg.edu.br>

Fone: +55 35 3701-9742

Email: bruno.paula@unifal-mg.edu.br

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Faculdade de Farmácia

Departamento de Alimentos

Pós-Graduação (stricto sensu) em Ciências de Alimentos - PPGCA

UF *m* G



Endereço:

Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte – MG

Website: <http://www.farmacia.ufmg.br>

Fone: +55 31 3409-5000

Email: flaviabcustodio@gmail.com



ISBN: 978-65-86489-32-3

GR



9 786586 489323