



ANÁLISE DE **ALIMENTOS** UMA VISÃO QUÍMICA DA NUTRIÇÃO

ANÁLISE DE
ALIMENTOS
UMA VISÃO QUÍMICA DA NUTRIÇÃO

4a. edição - Edição revisada e ampliada.



ÉDRA CASTELLO BRANCO DE ANDRADE GONÇALVES
4a. edição - Edição revisada e ampliada.



ANÁLISE DE

ALIMENTOS

UMA VISÃO QUÍMICA DA NUTRIÇÃO

ÉDIRA CASTELLO BRANCO DE ANDRADE GONÇALVES

ANALISE DE

ALIMENTOS

UMA VISÃO QUÍMICA DA NUTRIÇÃO

4a. Edição

2015





**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Gonçalves, Édira Castello Branco de Andrade
Análise de alimentos : uma visão química da nutrição /
Édira Castello Branco de Andrade Gonçalves. – São Paulo:
Livraria Varela, 2015.

ISBN: 978-85-7759-023-0

1. Alimentos - Análise 2. Alimentos - Composição 3.
Nutrição I. Título.

06-5946

CDD-613.28

Índice para catálogo sistemático: nternacnternac

1. Alimentos : Elementos nutricionais :
Dietética 613.28

ISBN: 978-85-7759-023-0



VARELA EDITORA E LIVRARIA LTDA
Largo do Arouche, 396 – 4º andar – 01219-010 – São Paulo, SP
Fone/Fax: (011) 3222-8903 / 3222-8308
www.varela.com.br
varela@varela.com.br

*Para realizar os sonhos da vida é necessário estímulo,
amizade, paciência, compreensão, carinho e amor...
E tudo isto eu recebo de você meu amado marido,
José Geraldo, e de nossa família...
Dedico este livro à você José Geraldo e a nossa família...*

Editor *Jesus Maria Varela*
Produção Gráfica *Stadium Generale Produções Editoriais*
Revisão de texto *Adrián Varela*
Maite Varela
Maria José Vilela de Varela
Editoração e Arte final *Maria Cristina Bugan Oliveira*
Capa *Daniel de Andrade Chevrant*
Ilustrações *Maria Cristina Bugan Oliveira*
Estevão Bugan
Impressão e Acabamento *Prol Gráfica*

Contato com a autora www.analisedealimentos.com.br

© LIVRARIA VARELA LTDA – São Paulo/SP
Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida,
guardada pelo sistema “retrieval” ou transmitida
de qualquer modo ou por qualquer outro meio,
seja este eletrônico, mecânico, de fotocópia, de gravação,
ou outros, sem prévia autorização escrita da Editora.

Impresso no Brasil

2015

*Ofereço este livro aos meus alunos
que sem perceber são a razão e o estímulo
que preciso para buscar conhecer mais
e crescer profissionalmente.*

Apresentação

O conhecimento é uma das grandes buscas do homem, e os meios de aprendizado podem facilitar este caminho. Venho percebendo, em minha vida acadêmica, que uma das maiores dificuldades em se adquirir o conhecimento é associar os seus diferentes setores. O que estou querendo dizer com isto? Durante a formação dos diferentes profissionais que lidam com os alimentos, diversos assuntos quanto às propriedades dos alimentos, a tecnologia dos alimentos, os aspectos higiênicos sanitários, o aproveitamento dos alimentos entre outros são passados sem que o profissional perceba a importância de associá-los ao conhecimento básico que corresponde à química dos alimentos.

Assim, a ideia deste livro é auxiliar na formação inicial dos profissionais que lidam com os alimentos, para que os mesmos, ao conhecer a base da química dos alimentos possam ter maior facilidade na compreensão da grande complexidade que é um alimento.

A ciência dos alimentos é uma estrada de grande aprendizado, onde podemos perceber transformações, evoluções, crescimento, associados à capacidade de aproveitar bem o tempo e os recursos da natureza. Observar a importância e a real função do alimento para os seres vivos é poder perceber a poderosa força da Vida que rege o Universo...

Édira Castello Branco de Andrade Gonçalves

Índice

Apresentação	9
A origem da vida e os alimentos	15
Parte I. Química de alimentos	
Capítulo I – A água como fonte de vida	21
Interações intermoleculares de moléculas de água.....	24
Soluções homogêneas e heterogêneas	25
Capítulo II – Os carboidratos em alimentos.....	33
Propriedades químicas dos carboidratos	37
Especificidades dos carboidratos.....	49
Considerações.....	56
Capítulo III – As proteínas nos alimentos	59
Desnaturação proteica	67
As proteínas e suas funções nos alimentos.....	69
Enzimas – proteínas com atividade catalítica.....	70
Considerações.....	71
Capítulo IV – Os lipídeos nos alimentos	73
Propriedades químicas dos ácidos graxos	77
Ação do calor nos óleos e gorduras	82
Considerações.....	90
Capítulo V – Micronutrientes inorgânicos	93
Minerais na forma de íons livres	96
Minerais quelados	97
Minerais na forma de compostos insolúveis	97
Considerações.....	98

Capítulo VI – Compostos bioativos	101
Considerações	118
Capítulo VII – Estrutura química dos alimentos X Propriedades funcionais e tecnológicas	121
Capítulo VIII – Modificações fisiológicas nos tecidos animais	129
Alterações durante processamento	138
Considerações	139
Capítulo IX – Modificações fisiológicas no amadurecimento dos vegetais.....	141
Fotossíntese.....	141
Respiração celular	144
Reguladores de crescimento	146
Amadurecimento de frutos	154
Considerações	162

Parte II. análise de alimentos

Capítulo I – A química como base para análise de alimentos.....	167
Compostos químicos	167
Unidades de concentração	168
Reações de neutralização.....	169
Reações de precipitação	181
Reações de complexação	183
Reações de oxidação e redução	185
Comentários.....	185
Capítulo II – Tratamento de amostra: um desafio na analítica	187
Capítulo III – Introdução a análise de alimentos	193
Importância e complexidade da análise de alimentos	193
Alimentos	195
Análise de alimentos	196
Qualidade na análise de alimentos	200

Capítulo IV – Composição centesimal de alimentos	203
Umidade	204
Resíduo mineral fixo (RMF)	204
Proteínas	205
Lipídios	207
Glicídios.....	207
Considerações.....	208
Exercício explicativo	209
Exercícios	211
Capítulo V – Controle de qualidade físico-química de	
alimentos fontes de glicídios	213
Açúcar	213
Exercício explicativo	220
Exercícios	221
Mel	223
Exercício explicativo	232
Exercícios	233
Cereais e massas	235
Trigo	235
Farinha de trigo	239
Exercício explicativo	244
Pão.....	246
Massas alimentícias	246
Exercício explicativo	249
Exercícios	249
Frutas e derivados	252
Exercício explicativo	259
Exercícios	261
Capítulo VI – Controle de qualidade físico-química de	
alimentos fontes de proteínas	263
Carnes	263
Leite e derivados	269
Exercício explicativo	281
Exercícios	282

Capítulo VII – Controle de qualidade físico-química de alimentos	
fontes de lipídios	285
Composição química de óleos e gorduras	285
Óleos vegetais.....	286
Margarina.....	288
Controle de qualidade de óleos e gorduras	288
Exercício explicativo	295
Exercícios	299
Capítulo VIII – Controle de qualidade físico-química da água	303
Tratamento da água.....	303
Composição química da água	304
Controle de qualidade	304
Exercício explicativo	311
Exercícios.....	316
Capítulo IX – Controle de qualidade físico-química de bebidas	321
Bebidas estimulantes	321
Refrigerantes	323
Capítulo X – Controle de qualidade físico-química do sal	325
Exercício explicativo	327
Capítulo XI – Os minerais e sua biodisponibilidade	329
Especiação química.....	330
Extração sequencial em alimentos	335

A origem da vida e os alimentos

*Uma semente floresce quando bem regada...
As atitudes do dia a dia podem gerar um belo jardim...*

Em alguns momentos de nossas vidas, em diferentes fases de idade, compreensão e interesse, vêm alguns questionamentos: QUAL A ORIGEM DA VIDA? COMO SURTAMOS E COMO A NATUREZA SE FORMOU? O QUE ESTAMOS FAZENDO AQUI?

Se fizermos uma busca na internet com as palavras chaves destas perguntas, serão exibidas milhares de páginas, o que demonstra que estes questionamentos são universais e a forma de respondê-los segue algumas linhas científicas, religiosas e filosóficas.

Não cabe aqui definir o caminho para buscar as respostas a estas perguntas, mas sim uma reflexão para quem está iniciando sua caminhada no conhecimento dos alimentos.

Um alimento, por definição é toda substância utilizada pelos animais como fonte de matéria e energia para poderem realizar as suas funções vitais, incluindo o crescimento, movimento, reprodução, etc. Considerando esta definição verifica-se que o alimento tem o “poder” de permitir o desenvolvimento do animal.

Assim, considerando o acima exposto vamos refletir sobre a origem da vida para que possamos compreender melhor a função do alimento e a responsabilidade do homem nos cuidados com a fonte da vida.

No início tudo era Luz, e esta energia juntamente com mudanças químicas e físicas permitiram a condensação da matéria e o surgimento da terra. A terra no decorrer de sua existência passou e passa por diversas modificações e os seres que a habitam se adaptam ao que ela oferece.

Considerando a composição química da terra esta é formada por cerca de 71% de água e 29% de massa sólida. Da água presente na terra, 97% corresponde a água do mar e apenas 3% de água doce. A massa sólida considerada como um todo é composta de 34,6% ferro, 30,2% oxigênio, 15,2% silício, 12,7% magnésio, 2,4% níquel, 1,9% enxofre e 0,05% titânio. O ar atmosférico é composto de 78% de nitrogênio,

20,9% oxigênio, 0,93% argônio, 0,04% dióxido de carbono e traços de água na forma de vapor.

A troca química que existe entre o ar atmosférico, o solo, o mar, os rios e a energia solar e universal que rege todos os movimentos da vida terrestre influenciam na composição e adaptação dos seres vivos.

O silício possui propriedades químicas semelhantes ao carbono. Ambos elementos reagem com o hidrogênio de forma tetravalente formando SiH_4 e CH_4 e possibilitam a formação de longas cadeias de átomos. A bioquímica do carbono na Terra tem uma ampla interação com a água num 'equilíbrio' de compostos solúveis e insolúveis, já com o silício a forte interação das ligações Si-O-Si dificulta este mesmo desempenho. O carbono não é um dos elementos químicos mais abundantes na terra, mas, sua capacidade de interação molecular com a água, maleabilidade de compostos em processos de oxidação e formação de CO_2 são algumas das razões deste composto ser o centro das moléculas orgânicas.

Na sequência da origem da terra, com a formação do planeta os primeiros seres vivos são considerados seres com alto grau de evolução por serem autotróficos, ou seja, produzem seu próprio alimento, através da fotossíntese ou da quimiossíntese.

Na quimiossíntese estes seres, principalmente bactérias, utilizam a oxidação de substâncias minerais, para produção de matéria orgânica. Assim temos as ferrobactérias (que oxidam o ferro), sulfobactérias (enxofre) e nitrobactérias (nitrogênio).

A fotossíntese é um processo em que os seres vegetais transformam energia solar em energia química formando compostos orgânicos. A reação simplificada é apresentada a seguir:



Os seres heterotróficos, já são definidos como aqueles que necessitam de uma fonte alimentar, pois não tem a capacidade de sintetizá-las. Aqui se encontra o HOMEM.

Para a formação dos seres vivos, a disponibilidade dos elementos químicos na natureza e a sua capacidade de interação e solubilidade com a água são fatores que regem na composição dos mesmos. Assim os animais (HOMEM) apresentam composição similar à estrutura da terra com cerca de 70% de água e a "massa sólida" que é composta de carbono, oxigênio e hidrogênio estruturados em moléculas de carboidratos, proteínas e lipídios; além dos minerais classificados como micronutrientes (cerca de 1% peso corporal) e elementos traços (inferior a 0,01% peso corporal).

Sendoo homem um ser heterotrófico este necessita do alimento como fonte de vida.

Podemos, para facilitar o processo de reflexão, classificar os alimentos como naturais, beneficiados e processados. Considere que o alimento natural é aquele que é fornecido pela natureza, representado pelos vegetais (seres autotróficos) e por fon-

tes animais (seres heterotróficos). Já o alimento beneficiado está sendo representado pelo alimento natural que passa por simples processos de limpeza e conservação permitindo sua utilização. Quando estamos nos referindo aos alimentos processados, já entramos no campo industrial onde a indústria dos alimentos utiliza as outras classes para a produção de novos produtos.

No aspecto filosófico, um alimento natural está sendo fornecido com as características nutricionais e energéticas do mesmo, aos seres heterotróficos habitantes deste planeta. A cadeia alimentar demonstra a sequência e o equilíbrio natural da vida. Ao transformar um alimento, pelo benefício ou processos tecnológicos, certamente transformações químicas e energéticas estarão acontecendo e observar e avaliar os efeitos positivos ou não destas transformações deve fazer parte da mente do profissional que trilhará o caminho dos alimentos.

A transformação é algo que sempre deve existir, pois faz parte da evolução do ser e permite que haja um crescimento não somente individual como coletivo e universal. Mas, toda e qualquer transformação deve ser avaliada e considerada para que as raízes mantenham suas funções.

Assim conhecer o alimento natural e as suas características química, funcional e energética facilitará no processo de transformação dos mesmos.

Observe os grupos de alimentos naturais:

Os alimentos de origem vegetal, frutas e hortaliças, fazem parte de toda e qualquer dieta do HOMEM, em todo e qualquer lugar do planeta, independente de credo religioso ou filosófico. Estes alimentos são representados por seres autotróficos e se apresentam nas mais diversas cores e consistência. Será que todos os alimentos deste grupo oferecem as mesmas formas de nutrientes? Oferecem as mesmas propriedades nutricionais e funcionais? Por que estes alimentos apresentam tantas variações de cores e sabores?

Sabemos que os alimentos de origem vegetal iniciam seu ciclo na forma de semente se transformando em folhas, frutos, raízes e tubérculos. Como estas transformações acontecem?

Os alimentos de origem animal são consumidos de forma menos intensa pela população mundial, não somente por aspectos econômicos, como também por influências religiosas e filosóficas. De uma maneira geral as aves, peixes, suínos e bovinos representam este grupo. Por que os alimentos de origem animal apresentam diferentes cores e textura? Estes produtos oferecem as mesmas fontes nutricionais e funcionais? A maioria destes alimentos é consumida na forma beneficiada, as modificações que ocorrem durante o beneficiamento promovem alterações nas suas funções nutricionais e funcionais?

Um alimento de forma geral é composto de MACRONUTRIENTES, representados pelas moléculas de água, carboidratos, proteínas e lipídios; MICRONUTRIENTES, representados pelas vitaminas e minerais e outras substâncias como pigmentos, aromatizantes e demais COMPOSTOS BIOATIVOS.

Como demonstrado anteriormente, o alimento é o meio pelo qual os seres heterotróficos recebem a fonte da vida, assim para conhecer bem um alimento devemos considerar as seguintes particularidades:

A – COMPOSIÇÃO

B – FUNÇÃO

C – TRANSFORMAÇÃO – BENEFICIAMENTO E PROCESSAMENTO

Para se conhecer a composição de um alimento é necessário inicialmente saber um pouco mais da química dos componentes que o mesmo contém. Assim, é preciso conhecer as frações do alimento que são representadas por: ÁGUA, CARBOIDRATOS, PROTEÍNAS, LIPÍDIOS, MICRONUTRIENTES e COMPOSTOS BIOATIVOS.

Além das frações é necessário compreender ainda os processos químicos e fisiológicos que ocorrem naturalmente nos alimentos de origem vegetal e animal.

A partir deste conhecimento, fica fácil compreender a classificação que existe dos grupos dos alimentos, conforme apresentado a seguir:

FRUTAS, HORTALIÇAS, CARNES, LEITE, CEREAIS e ÓLEOS.

A nutrição é definida como os processos biológicos em que os organismos, utilizando-se de alimentos, assimilam os nutrientes realizando suas mais variadas funções. A utilização dos alimentos no organismo humano estará diretamente relacionada com o que conhecemos de sua composição. Este conhecimento tem a finalidade de auxiliar o profissional que trabalha com alimentos a fornecer orientação adequada visando a manutenção da saúde.

As “transformações” através de beneficiamento e processamento industrial estarão sendo influenciadas pelas características e propriedades químicas de cada alimento. Para que estas transformações possam oferecer sempre aspectos positivos, o conhecimento da transformação na composição dos alimentos após processamento permitirá um melhor aproveitamento destes processos tanto de beneficiamento quanto industrial.

Os questionamentos aqui apresentados poderão ser respondidos ao longo deste livro, mas algumas respostas virão a partir da reflexão individual que permitirá associar o conhecimento científico do alimento, o conhecimento filosófico da origem da vida e a sabedoria interna de cada um...

Parte I | *Química de
Alimentos*

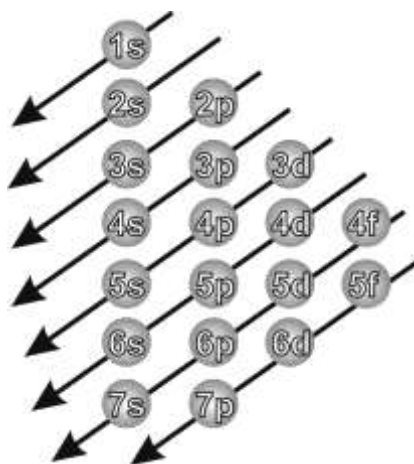
Capítulo I | *A água como fonte de vida*

Considerada como um dos 5 elementos do universo, a água é tida como um símbolo sagrado que conduz a vida....

Ao iniciar este capítulo, é necessário compreender que a água é o grande elo da vida. Pense na composição dos seres vivos, o corpo humano, as plantas, os animais têm cerca de 70% da composição representada por água. E, através deste fluido todas as reações metabólicas ocorrem. Direccionando para o alimento, como é possível não identificar “a água” ao olhar uma maçã? Isto ocorre, pois há níveis de interação química da água com os demais componentes químicos no alimento como em todos os seres vivos. Assim, iniciamos este capítulo conhecendo um pouco mais sobre a molécula da água e na sequência os níveis de interação que esta promove no alimento.

A água é uma molécula química composta de 1 átomo de hidrogênio (H) e 2 átomos de oxigênio (O) que estão ligados entre si através de ligações covalentes.

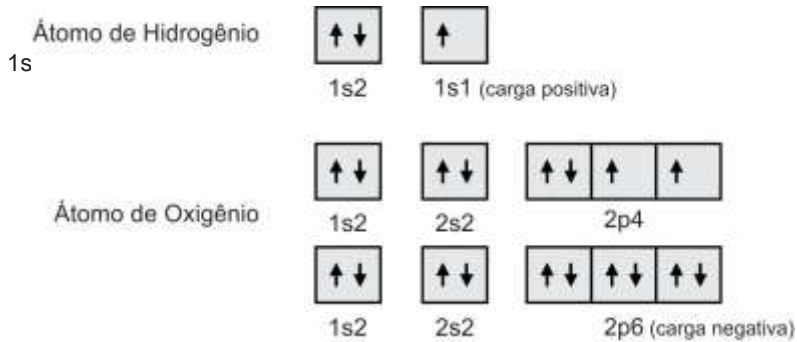
Ao se pensar na distribuição eletrônica de um átomo, devemos considerar o diagrama de Linus Pauling.



Assim, o átomo de oxigênio que possui 8 elétrons apresenta a seguinte distribuição : $1s^2 2s^2 2p^4$. Já o átomo de hidrogênio, com 2 elétrons tem como distribuição eletrônica $1s^2$.

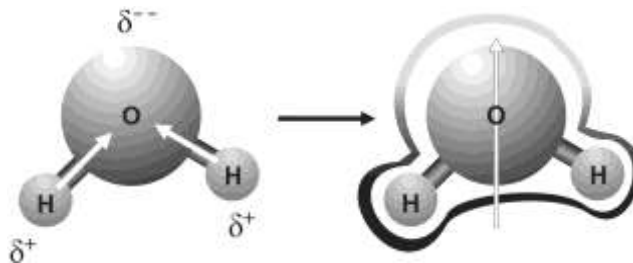
Os elétrons da última camada são que estarão sendo compartilhados na ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio.

Assim, o hidrogênio, por características próprias apresentará uma carga positiva, pois o seu elétron compartilhado com o oxigênio dará a este átomo uma carga negativa, conforme representado no esquema a seguir:



As ligações covalentes representam a capacidade que dois átomos têm de compartilhar o mesmo elétron. Este compartilhamento pode ser feito de forma similar, não gerando forças eletrostáticas, mantendo a nuvem eletrônica NÃO POLARIZADA. Quando a interação do par eletrônico entre os átomos é maior em um deles, a nuvem eletrônica se POLARIZA.

Pela grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e oxigênio, a molécula da água leva à formação de dois dipolos. Assim, os átomos de hidrogênio “cedem” cada um 1 elétron ao átomo de oxigênio. Como esta nuvem eletrônica tende à molécula de oxigênio há a polarização da mesma, tornando a água uma molécula POLAR.



Com este “campo eletrostático” formado pela molécula da água, fenômenos conhecidos como Forças de Van der Waals e Pontes de Hidrogênio ocorrem nas interações da água com outras moléculas.

A água pode assumir várias formas, no estado sólido é conhecida como gelo, no gasoso vapor d’água e na fase líquida água propriamente dita. A estrutura molecu-

lar da água nas diferentes fases permite propriedades singulares a esta substância. O diagrama de fases da água mostra que a mesma pode coexistir nas 3 formas químicas.

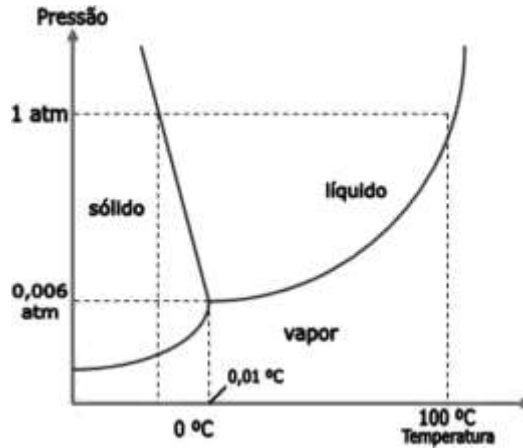
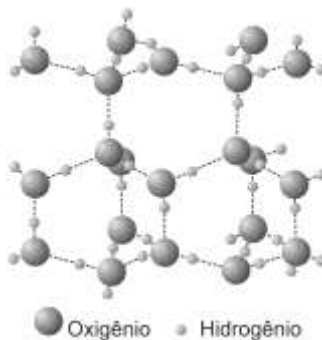


Diagrama de fases da água

A densidade da água aumenta com a redução da temperatura, sendo que a densidade máxima é atingida em temperatura próxima a 4°C.

Temperatura (°C)	Estado Físico	Densidade (g/cm ³)
0	Sólido	0,998
3,98	Líquido	1,000
10	Líquido	0,9997
25	Líquido	0,9977
100	Líquido	0,9584

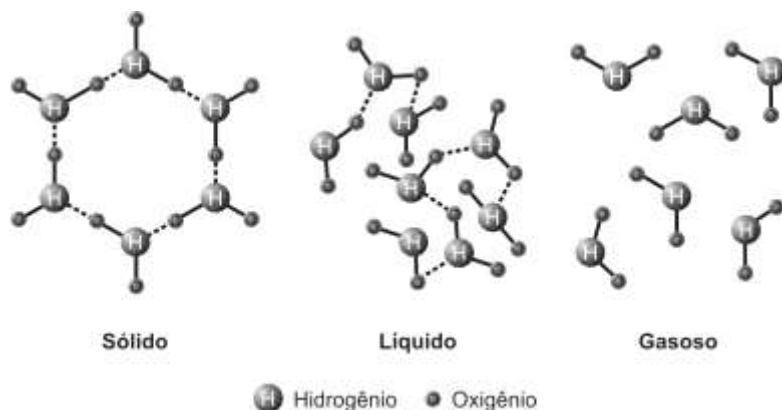
Abaixo de 4°C a densidade da água se reduz, permitindo que o gelo flutue sob a água líquida. Este fenômeno é explicado em função da capacidade de elasticidade das ligações de hidrogênio e a estrutura cristalina do gelo conhecida como gelo hexagonal, onde há uma expansão de volume.



Estrutura cristalina do gelo
Gelo Hexagonal

No ponto de ebulição da água, 100°C, a densidade da água é cerca de 4% menor que a densidade máxima obtida a 4°C, assim a água se expande, diminuindo a força de interação entre as moléculas, ficando as mesmas mais livres.

Estas variações na forma física da água em relação às mudanças de temperatura terão grande importância ao considerarmos a estabilidade de um alimento.

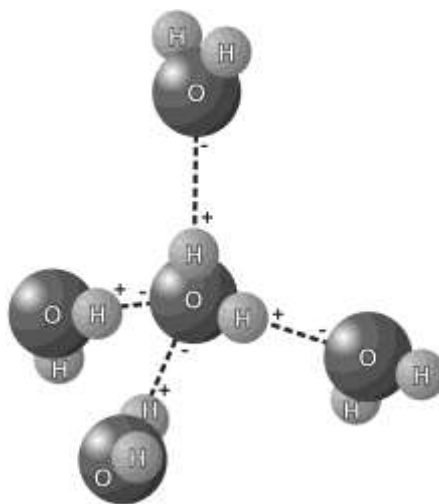


As interações intermoleculares da água com os mais diversos compostos químicos dão a mesma a propriedade de ser considerada o SOLVENTE UNIVERSAL.

Interações Intermoleculares de Moléculas de Água

Cada molécula de água pode interagir com 4 outras moléculas de água através de forças de Van der Waals e Pontes de Hidrogênio. Conforme mencionado anteriormente a ação da temperatura e pressão de vapor irão aumentar ou diminuir a força destas interações.

A interação da água com outras moléculas leva a alterações das propriedades de ambas as moléculas. Compostos HIDROFÍLICOS são substâncias com facilidade de interação com a água formando as SOLUÇÕES HOMOGÊNEAS OU VERDADEIRAS. Estas são formadas pela dissolução completa da substância (soluto) que se dispersa no meio (solvente).

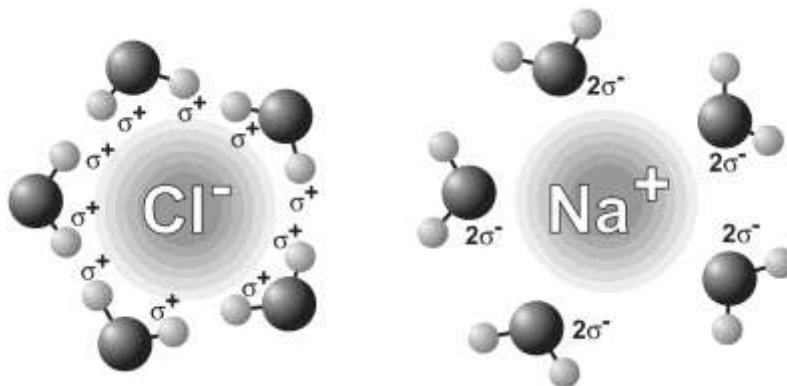


As substâncias denominadas HIDROFÓBICAS apresentam interação fraca com a água, formando as chamadas SOLUÇÕES HETEROGÊNEAS, onde o soluto não se dispersa no solvente.

Soluções Homogêneas e Heterogêneas

A força de interação entre a água e íons ou grupamentos iônicos de moléculas orgânicas está diretamente associado à força dos campos elétricos, ou seja, ao seu poder polarizante.

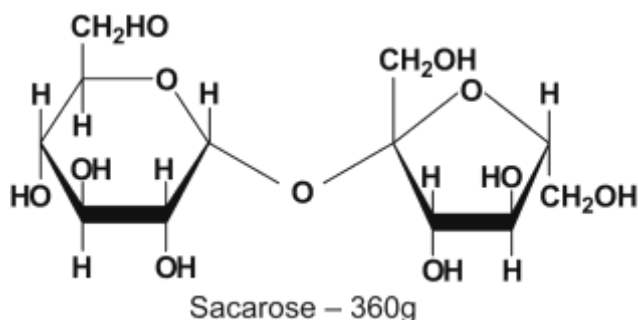
Ao dissolver o sal (NaCl) em água, há interação entre a molécula da água tanto com os cátions Na^+ quanto com os ânions Cl^- , em acordo com a “nuvem” eletrostática mais afim a carga iônica, conforme demonstrado a seguir:



Foi mencionado que uma molécula polar é caracterizada por uma maior interação da “nuvem eletrônica” com um dos átomos da molécula. Ao adicionar o NaCl e este iniciar uma interação com a molécula da água, haverá uma diminuição da FORÇA POLAR, ou seja, uma melhor distribuição da nuvem eletrônica. Este fenômeno tem um limite, por isso ao se adicionar mais NaCl este não se dissolve, chegando ao nível de saturação.

O coeficiente de solubilidade de uma substância está relacionado com a quantidade de soluto necessária para saturar um solvente. A solução se mantém homogênea quando o coeficiente não é alcançado; e heterogênea quando é ultrapassado. O coeficiente de solubilidade do NaCl é de 36g / 100g de água em temperatura ambiente, já o da sacarose é de 220g/100g de água.

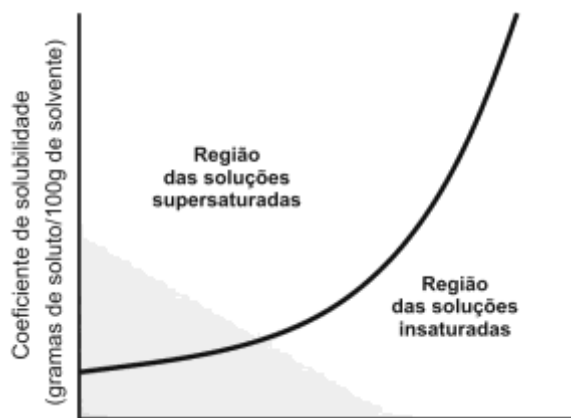
Considere a molécula da sacarose:



Observam-se vários grupamentos OH que permitem interações com a água, tornando esta molécula facilmente solúvel neste solvente.

Comparando os valores de massa de NaCl e sacarose dissolvidos em 100g de água é óbvio que se promove uma maior diluição da sacarose. Mas ao avaliarmos a concentração molar, ou seja, o número de mols dissolvidos destas substâncias verifica-se que são similares. O mol do NaCl é 58,5 e o da sacarose 360. Logo, ao dissolver 36g de NaCl estaremos dissolvendo 0,615 mols. Na dissolução de 220g de sacarose corresponde a 0,611 mols. Assim para correlacionar a constante de solubilidade deve-se considerar a concentração molar e não massa.

Alguns fatores interferem na solubilidade, como pressão e temperatura. O aumento da temperatura torna a água menos densa, ou seja, as interações “água – água” diminui e favorece as interações “água-soluto”. Assim é possível estabelecer uma curva de solubilidade relacionando temperatura e massa soluto/100g solvente.



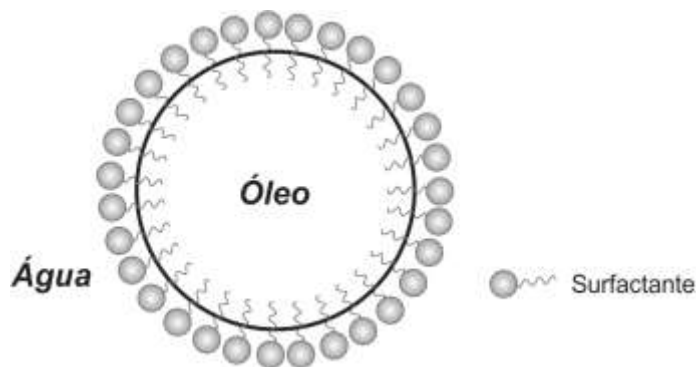
Através da curva de solubilidade se estabelecem as regiões de homogeneidade, saturação e heterogeneidade de uma solução.

Verifica-se que a interação da água com uma única substância promove diversas variáveis, imagine quando várias substâncias estão interagindo com a água ao mesmo tempo.

É possível considerar que os alimentos representam um sistema em dispersão, onde o soluto se encontra disperso no solvente. Ao considerarmos a fase dispersa como um sistema líquido e a dispersante também, o tipo de dispersão resultante é uma EMULSÃO. Quando a fase dispersa é representada por um sólido e a dispersante um líquido o tipo de dispersão é uma SUSPENSÃO. Estes sistemas em dispersão podem passar por modificações com variações de tensão superficial, pH e temperatura.

A interação das diferentes fases de uma dispersão está relacionada à tensão superficial que ocorre entre estas. Assim, substâncias que podem modificar a tensão superficial promovem alterações no equilíbrio do sistema, levando “a separação” das fases. Com isto, um sistema que se mostra homogêneo passa a apresentar 2 fases, heterogêneo. Tanto o pH, adição de sais e variação de temperatura podem influenciar na tensão superficial.

A proteína é considerada uma substância anfifílica, ou seja, apresenta parte da molécula com ação hidrofílica e outra com ação hidrofóbica. Considere o leite, que é uma emulsão, onde o soluto (representado por moléculas de proteínas e lipídeos) está disperso em um solvente (representado pelo soro e nutrientes). A proteína tem capacidade de interação tanto com a água e carboidratos, quanto com os lipídeos. O leite azedo tem aumento da acidez (redução de pH). Somente este fator, ou associado ao aumento da temperatura promove uma separação das fases.



Ação de um surfactante em mistura de água e óleo.

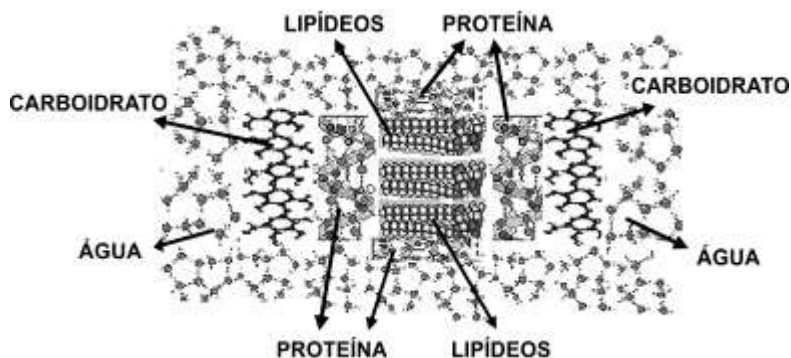
Os surfactantes são moléculas anfifílicas. Assim, tais substâncias atuam na interface de sistemas em dispersão modificando a tensão superficial dos mesmos. Esta ação pode ser desejável ou não. O óleo e a água, como se sabe, são substâncias imiscíveis.

A ação de um surfactante promove uma redução da tensão superficial da água facilitando a formação de micelas onde o óleo fica envolvido pela água. O surfactante atua como uma “ponte” permitindo a interação dessas duas camadas. Os detergentes atuam como surfactantes.

Como já visto, o alimento é composto por macronutrientes representados por moléculas de água, proteínas, lipídeos e carboidratos. Também está constituído de micronutrientes (bioativos e minerais). Como estas partes se apresentam em um único sistema? Através das interações moleculares.

Para melhor compreensão, as considerações sobre as diversas interações químicas de um alimento serão apresentadas em função do nutriente abordado no capítulo, neste a água.

Já mencionamos acima que a água tem propriedades químicas distintas e que cada molécula de água interage com outras 4 moléculas de água. As moléculas de proteínas e carboidratos apresentam características químicas que as tornam hidrofílicas, ou seja, há uma interação direta com a água, já os lipídeos são hidrofóbicos, não há interação facilitada com a água, utilizando a proteína (anfifílica) como intermediária. A capacidade de interação molecular entre a água, proteínas e carboidratos está relacionada com propriedades químicas destas moléculas, envolvendo tamanho e estrutura da cadeia molecular.



Esquema hipotético de interações moleculares em alimentos (corte).

Observando o “modelo” hipotético de interações moleculares em alimentos, é possível verificar que a água está interagindo entre ela e também com os demais nutrientes (carboidratos e proteínas). É fácil de perceber que a interação da molécula de água com ela mesma e com os demais nutrientes é diferenciada, pois as características químicas dos nutrientes influenciam neste processo.

Considerando as interações químicas, pode-se imaginar que há a possibilidade de

água se apresentar fracamente interagindo com os nutrientes, intimamente associada a estes, e também livre, ou seja interagindo com outras moléculas de água. Em cada uma destas, a água vai modificando suas propriedades físico-químicas. Com isto, não é possível conhecer a interação da água nos alimentos, apenas considerando o denominado teor de umidade. Este é definido como a fração “extraída” por dessecação a 105°C.

Já foi mencionado que a temperatura de ebulição da água é de 100°C, com isto, na determinação da umidade, a fração de água que apresenta “propriedades” mais próxima à água, ou seja, livre ou com fraca interação química com os demais nutrientes, consegue ser retirada.

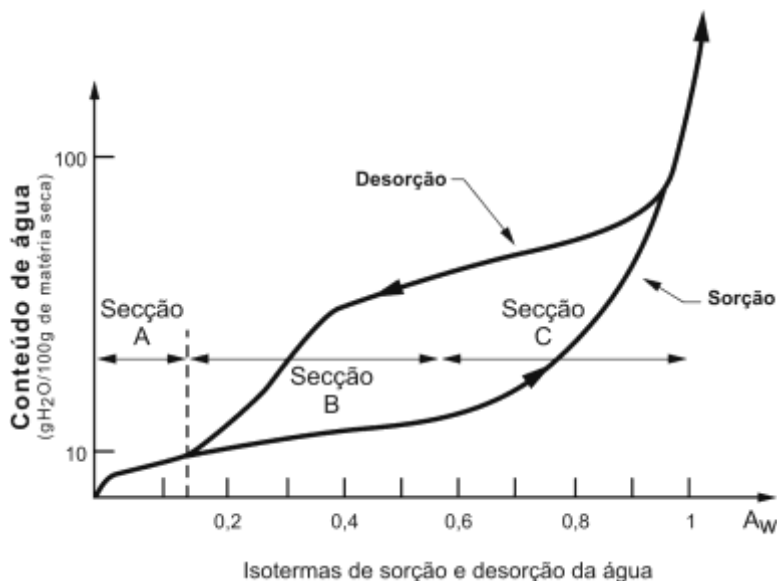
A atividade água (aw) é uma medida que permite identificar “as demais” formas que a água está interagindo com os nutrientes e é definida pela equação:

$$a_w = P / P_o$$

P – pressão parcial de vapor da água em um alimento a uma temperatura T

P_o – Pressão de vapor da água pura a mesma temperatura.

Uma isoterma é uma curva que descreve a relação de equilíbrio entre o teor de umidade e a pressão de vapor e umidade relativa. Considerando as isotermas de sorção e desorção da água, proposta por Labuza et al., 1970, a água pode estar ligada em um alimento em 3 formas distintas:



(Labuza *et al.*, 1970)

- A - ÁGUA NÃO CONGELÁVEL – a w < 0,2 – nesta região, a molécula de água está intimamente associada aos nutrientes, perdendo totalmente sua característica como água. Há forte interação dipolo-dipolo, não há mobilidade da água. Esta fração de água não está disponível ao congelamento e desidratação. Para ser extraída, mecanismos mais intensos devem ser aplicados para reduzir a força de interação entre as moléculas de água e orgânicas.
- B - AGUA COMBINADA – aw entre 0,2 e 0,75 – há uma camada de água envolvendo as moléculas orgânicas, formando uma camada hidratada. Parte desta fração de água sofre ação da temperatura no processo de desidratação e também congelamento. Já ocorrerá interação da água com a camada hidratada e assim a água começa a ter mobilidade. Por apresentar interação molecular haverá mudanças químicas e físicas, assim acontecem reações químicas e bioquímicas.
- C - AGUA LIVRE – aw > 0,75 – há uma fraca interação entre a molécula de água e as moléculas orgânicas. Esta fração de água é facilmente removível no processo de desidratação e seu congelamento é facilitado. Por estar “livre”, esta fração atua como solvente, facilitando proliferação microbiana.

As isotermas de sorção de umidade são extremamente úteis para avaliar os processos de desidratação, congelamento e estabilidade de um alimento.

Considerando que a interação da água depende da composição química dos alimentos, cada alimento apresenta um processo de desidratação e congelamento particular. A água considerada livre é a fração da água mais facilmente congelável e desidratada, pois mantém as características mais próximas à molécula de água pura. De acordo com o grau de interação com as diferentes moléculas de um alimento há uma maior ou menor facilidade da mobilização da água através do congelamento, ou eliminação através da desidratação.

A estabilidade de um alimento está relacionada quanto à capacidade de manter as características químicas, físicas, nutricionais e funcionais durante um período de conservação.

Espera-se que o processo de sorção e desorção de um alimento seja similar, mas nem sempre é o que ocorre, e esta diferença está representada pelo fenômeno de histerese.

A água livre de um alimento favorece reações químicas, agindo como um “transportador” de moléculas além de ser substrato para crescimento de microorganismos. A água combinada favorece as reações químicas e bioquímicas. Com isto a estabilidade de um alimento está relacionada à forma química da água presente neste produto. Quanto maior o teor de água livre, menor a estabilidade do mesmo.

Observando o diagrama a seguir que apresenta as diferentes velocidades dos pro-

cessos de alteração em alimentos relacionados à atividade água dos mesmos, verifica-se que quanto maior a atividade água mais facilmente os processos de deterioração acontecem.



Assim, com exceção da oxidação lipídica, com a redução da atividade água há uma significativa diminuição na velocidade de deterioração dos alimentos, aumentando com isto a estabilidade dos mesmos.

Os alimentos são classificados como: perecíveis possuem alto conteúdo de água, conseqüentemente atividade água compatível para que os processos de deterioração ocorram com maior facilidade; não perecíveis, apresentam baixo conteúdo de água. Esta classificação não permite um conhecimento mais profundo do comportamento de um alimento, mas dá uma ideia dos processos de conservação a serem utilizados.

Considerando os processos de conservação de um alimento tem-se dois grupos distintos: prevenção a ação microbiana e redução da atividade química.

Os processos de conservação relacionados à atividades químicas estão intimamente ligados à capacidade de mobilização da água livre onde podemos citar DESIDRATAÇÃO, CONGELAMENTO, LIOFILIZAÇÃO e ADIÇÃO DE SOLUTO. Por promoverem a redução da atividade água, certamente atuam também reduzindo a ação microbiana. Há mecanismos de conservação que não interferem na atividade água e sim em especificidades químicas ou microbiológicas (branqueamento, alta pressão hidrostática, entre outros).

Referências Bibliográficas

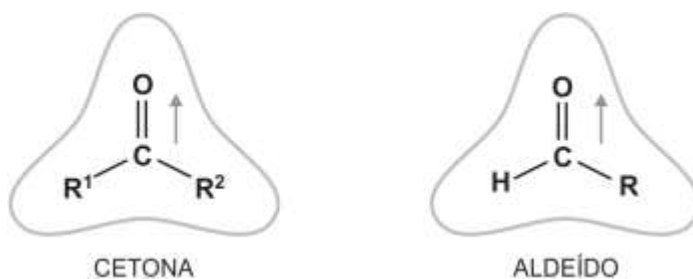
- BRUNAUER, S. *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*. v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- BUERA, M. P. *et al.*, *Water Properties of Food, Pharmaceutical, and Biological Materials*, CRC Press, 2006.
- FENNEMA, O.R. *,Química de Alimentos de Fenemma*. 4. ed. Artmed, 2010.
- KOBAYASHI, M & TANAKA, H., *J. Phys. Chem. B*, v. 115, n. 48, p. 14077-14090, 2011.
- LAZOUK, M.-A. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, v. 153, p. 73-80, 2015.
- NELSON K.A. & LABUZA, T. P., *Journal of Food Engineering* v. 22, p. 271-289, 1994.
- RICK, S.H. & LAM, M.T.N., *Food Chemistry*, v. 141, p. 975-984, 2013.
- SABLANI, S.S., *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 266-271, 2007.
- TENG, Z., *RSC Advances*, 2015, 5, 35138-35154.
- VOET, D., *Fundamentos de Bioquímica - A Vida em Nível Molecular - 4ª Ed*, Artmed, 2014.
- WALKER, R. *et al.*, *Food Functional*, v. 6, p. 42-55, 2015.

Antes de iniciar esta narrativa é importante ter em mente que o alimento é constituído por substâncias diversas e que estas podem ser divididas em grupos que apresentam características, químicas, físicas e fisiológicas similares. Assim, atualmente, estes “grupos” estão representados por: carboidratos, proteínas, lipídeos, minerais e compostos bioativos.

Para melhor compreender a estrutura molecular das moléculas dos carboidratos é preciso relembrar a base da química orgânica.

Compostos carbonílicos são representados por moléculas que possuem o grupo “acilo” ($R-C=O$) ligado a outro constituinte. Estes podem representar várias categorias de compostos, aqui são destacados os aldeídos e as cetonas. Uma substância é classificada como ALDEÍDO quando contém o grupamento carbonílico ligado a um H ($H-RC=O$). Já nas CETONAS se une a C ($R-RC=O$).

Observe que na estrutura de ambas as categorias, não há estabilidade da carga negativa promovida pela nuvem eletrônica do oxigênio, assim, ambas as estruturas são consideradas polares.



Propriedades químicas destes compostos, como produção de álcool, a partir de reação de redução ou oxidação tanto do aldeído quanto da cetona serão de grande importância para a ciência dos alimentos.

Ainda, lembrando a classificação dos compostos orgânicos, ÁLCOOL é caracterizado por substância que contém o grupamento HIDROXILA ($R-CH_2-OH$) como unidade funcional.

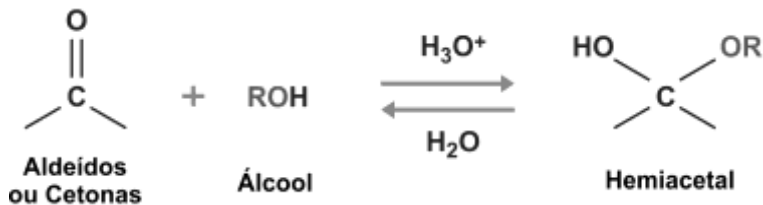


ÁLCOOL

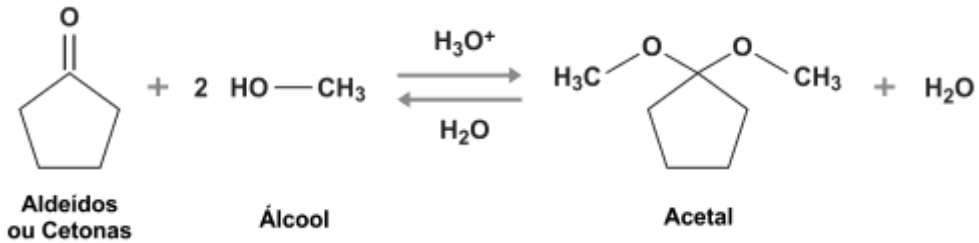
Este composto também apresenta polaridade, mas a força desta é influenciada pela cadeia R, quanto maior a cadeia, menor a polaridade.

Quando há a união de cetonas ou aldeídos ao álcool são formados compostos denominados de hemiacetal ou acetal.

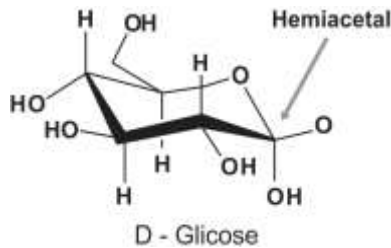
Inicialmente há uma reação de condensação de aldeídos ou cetonas com álcool, catalisadas em meio ácido formando o hemiacetal. Este, quando formado em meio com excesso de água pode ser revertido novamente a aldeídos ou cetonas e álcool.



Se a reação ocorre na presença de 2 mols de álcool, há a formação do acetal, que também é reversível em meio com excesso de água.



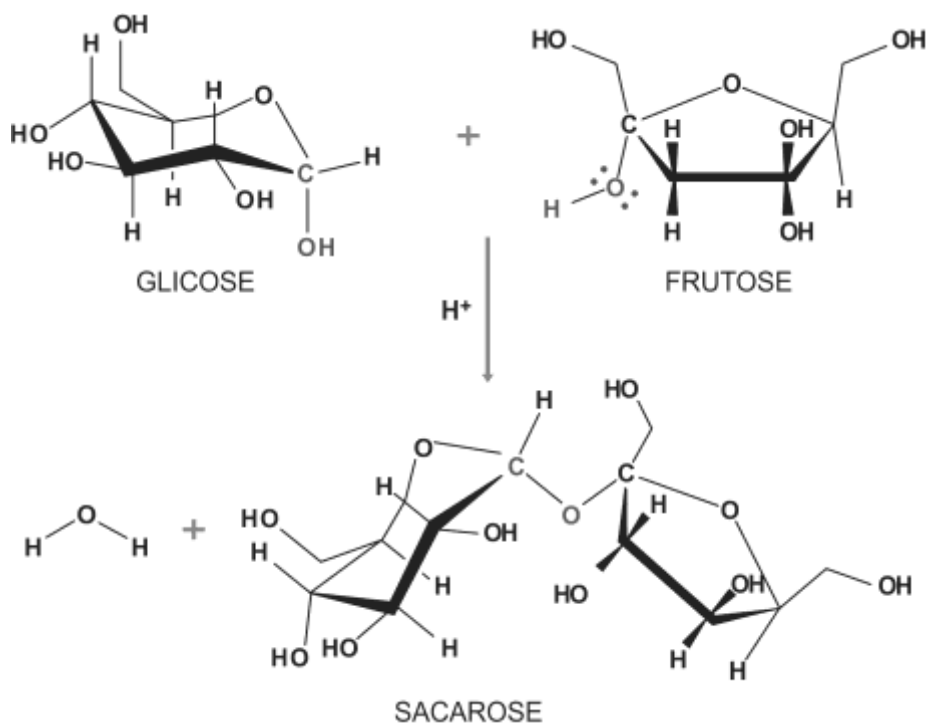
A estrutura de um carboidrato inicia com a reação descrita acima, sendo que se apresentam, normalmente, na forma cíclica, por exemplo, a glicose é um hemiacetal cíclico.



A classificação dos carboidratos pode seguir um parâmetro químico, ou também as demais propriedades que os correlacionam como grupo. Assim os carboidratos são classificados considerando o grau de polimerização (GP), característica dos monô-

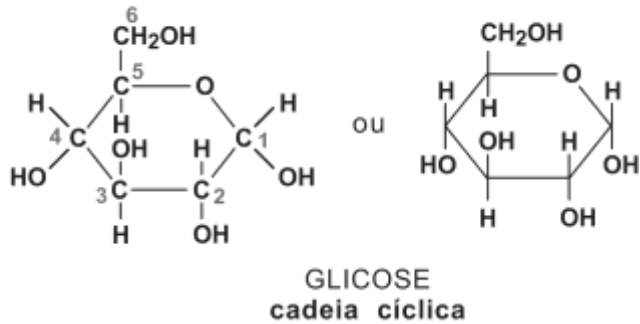
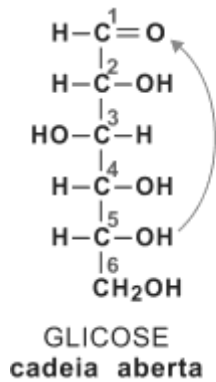
meros e tipo de ligação, alfa ou beta. São denominados açúcares os carboidratos com GP (1-2) representando os mono e dissacarídeos e também os polióis. Os oligossacarídeos também denominados carboidratos de cadeia média, apresentam GP (3-9) e quimicamente são distribuídos em 2 grupos: maltooligossacarídeos (α -glucana) principalmente resultantes da hidrólise do amido e β -glucanas como rafinose, estaquiose, frutooligossacarídeos, galactooligossacarídeos e outros oligossacarídeos. Polissacarídeos apresentam GP (≥ 10) representando o amido, celulose, pectina entre outros.

Acima foi apresentado como são formados os monossacarídeos, condensação de um aldeído ou cetona com um álcool. O processo é o mesmo quando se imagina a formação dos demais carboidratos, onde haverá a condensação dos monômeros (estarão atuando como aldeídos/cetonas e álcool), aumentando o grau de polimerização, formando os oligo e polissacarídeos. Esta reação ocorre por ligação covalente entre os monômeros e é conhecida como ligação glicosídica.

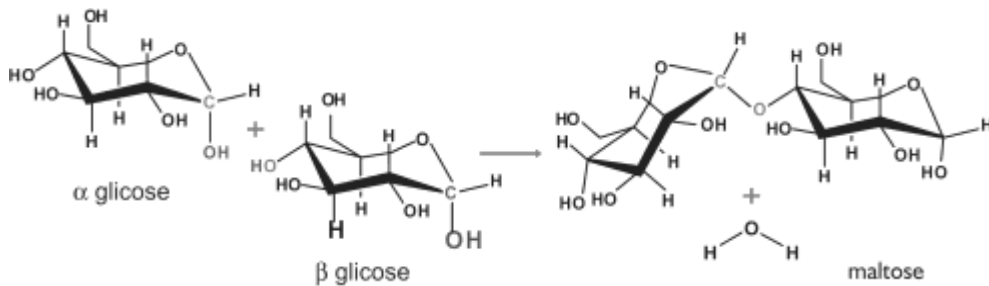


Observe que a hidroxila de um carbono anomérico (glicose) se condensa a hidroxila livre da frutose, promovendo liberação da água.

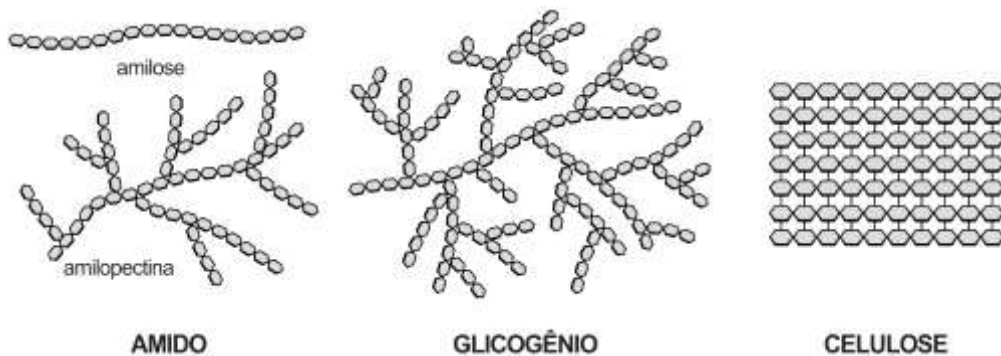
Entende-se por carbono anomérico o carbono que na formação da estrutura cíclica assume a propriedade de um carbono quiral ou assimétrico, ou seja, se liga a 4 compostos distintos.



Interessante verificar, que os monossacarídeos podem reagir entre si e formar novos compostos, como ocorre no caso da maltose, onde a glicose, em formas distintas, promove a condensação da hidroxila do carbono anomérico da α glicose com a hidroxila livre da β glicose.



“Carbonos anoméricos” do carboidrato, conforme ocorre o aumento do grau de polimerização, ficará cada vez mais comprometido em ligações e interações moleculares (observar as estruturas abaixo) e isto reflete em propriedades químicas distintas que serão vistas mais adiante.



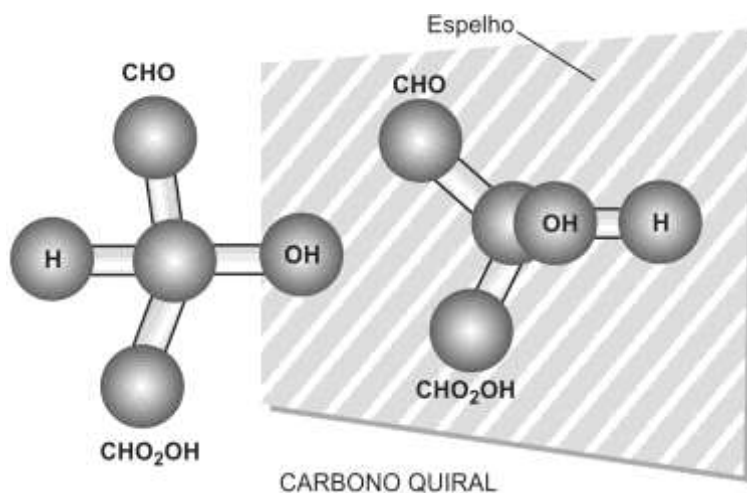
Propriedades químicas dos carboidratos

Isomeria ótica

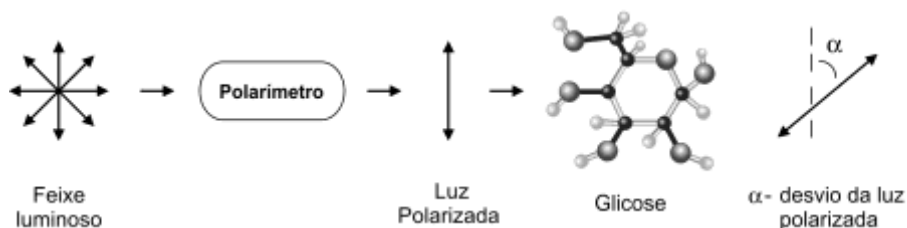
A formação de um carboidrato a partir da condensação do aldeído com álcool cria o grupo denominado de ALDOSES, já quando a reação ocorre entre cetona e álcool se formam as CETOSES. Estes compostos, quando comparados entre si e mantendo a mesma fórmula química são considerados isômeros.

Nº átomos de Carbono	ALDOSES	CETOSES
3	TRIOSE	TRIULOSE
4	TETROSE	TETRULOSE
5	PENTOSE	PENTALOSE
6	HEXOSE	HEXULOSE
7	HEPTOSE	HEPTULOSE
8	OCTOSE	OCTULOSE
9	NONOSE	NONULOSE

Uma substância que contém carbono quiral tem a capacidade de desviar o plano de vibração da luz polarizada, apresentando os *isômeros levógiro* (desvio para esquerda) e *dextrógiro* (desvio para direita).

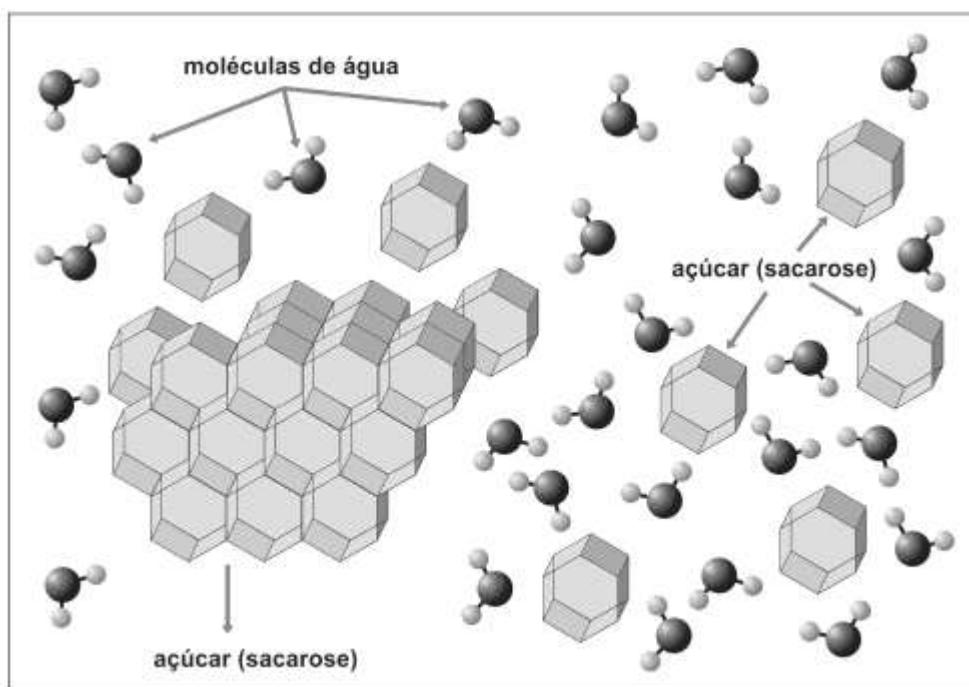
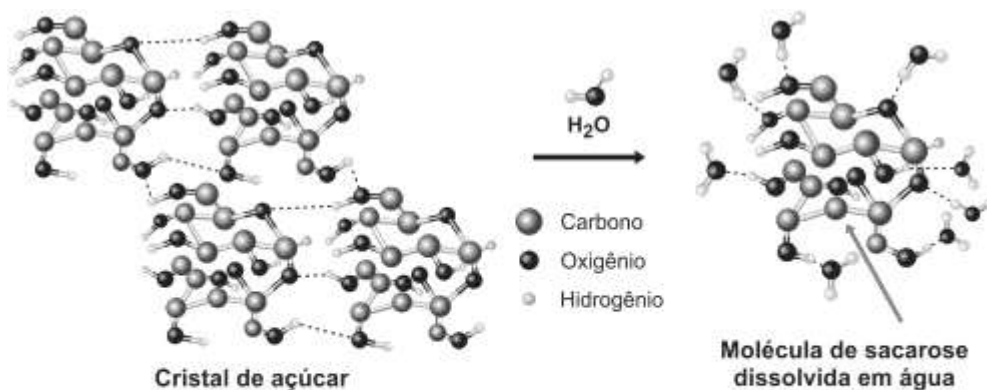


Cada composto tem uma especificidade no desvio da luz polarizada, assim, é possível aplicar esta propriedade na identificação e quantificação de carboidratos através da polarimetria.



Solubilidade em água

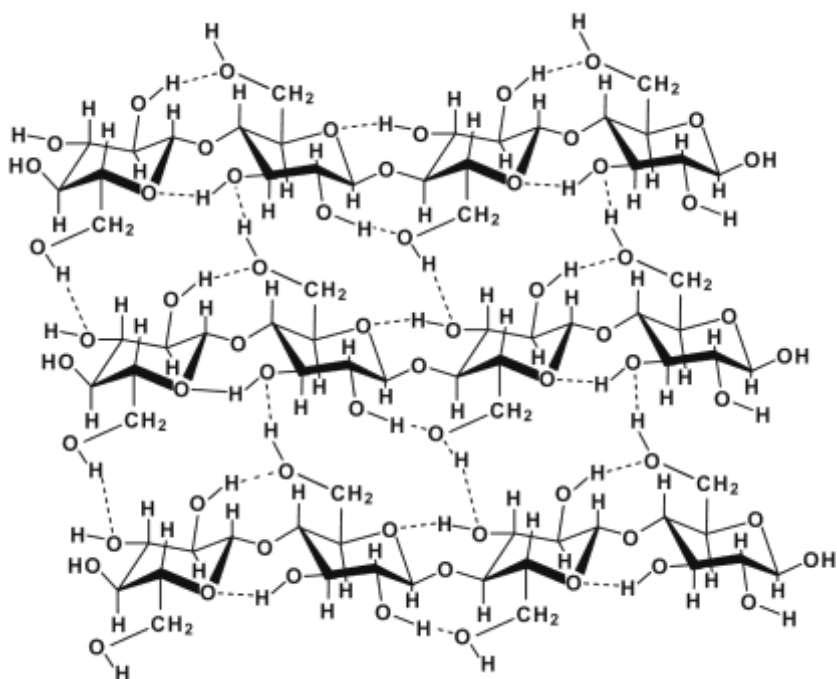
No capítulo anterior (*parte I / capítulo I – A água como fonte de vida*) foi observado que a água apresenta propriedades de interação com demais moléculas por forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio. Desta forma, a estrutura molecular dos carboidratos possui grupamentos hidroxilas (OH) disponíveis favorecendo a ligação com a água. Analisando as ligações glicosídicas, estas reduzem a disponibilidade dos grupamentos OH interagir com a água. Apenas esta visão, que é a mais simples, explica a redução da solubilidade dos carboidratos em água com o aumento do grau de polimerização dos mesmos. A figura a seguir representa a interação da água com cristais de açúcar, basicamente constituído de sacarose.



Há um grande número de grupamentos OH livres para interagir com a água, sendo extremamente facilitada a solubilidade. Neste raciocínio, conforme há o aumento da quantidade de açúcar no meio, vai comprometendo cada vez mais as moléculas de água, havendo um limite na solubilidade saturando a solução.

Já foi entendido que os polissacarídeos terão menor disponibilidade de grupos OH para interagir com a água, isto dificulta a solubilidade, mas o que ocorre na interação destes polímeros naturais com a água?

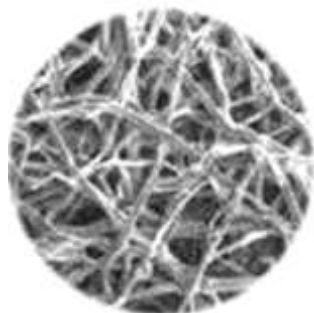
Observe a estrutura parcial da molécula de amido:



Representação parcial da molécula do amido

Estão disponíveis grupamentos OH, mas estes ficam comprometidos “pelo seu posicionamento” na molécula. Assim “estes espaços vazios” permitem que as moléculas de água se “adsorvam” nesta estrutura molecular. Esta interação promove um “inchamento” da molécula e influencia totalmente na estrutura física da mesma.

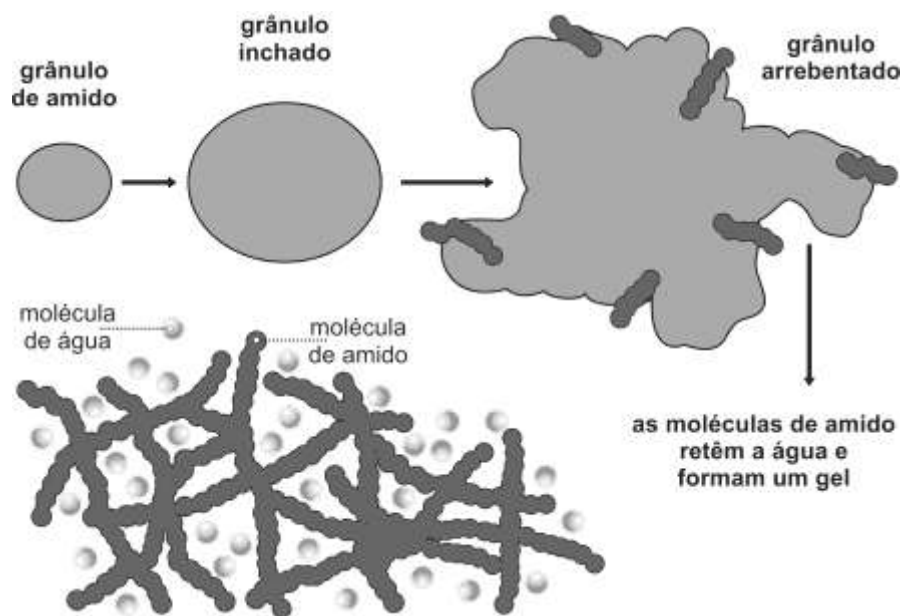
Já foi entendido que os polissacarídeos, como o amido, são polímeros naturais e como tal são capazes de formar gel, definido como uma rede tridimensional contínua de moléculas que “envolve” um grande volume de líquido (água). O gel de polissacarídeo em geral apresenta 1% do polímero e 99% de água e ainda assim possui uma estrutura forte.



Representação da estrutura do gel

A força e o grau de polimerização do gel estão diretamente relacionados à massa molecular do polímero, o que é fácil de compreender, pois maior será a estrutura molecular, conseqüentemente maior capacidade de “aprisionar” as moléculas de água, e com isto, promover uma atração intramolecular alta, “enrijecendo” o composto. Como o processo inicia com uma adsorção para posteriormente promover a interação intramolecular, há imediatamente o aumento da viscosidade propiciando a propriedade espessante dos polissacarídeos.

Se o GP reflete diretamente nas propriedades mencionadas, a ação de enzimas e ácidos pode levar a hidrólise das ligações glicosídicas, reduzindo o grau de polimerização e com isto diminuir a viscosidade e ação geleificante. Nos processamentos tecnológicos este fator deve ser considerado, pois tanto a ação térmica quanto o pH ácido de diversos alimentos podem diminuir a ação espessante desejável de um polímero, aqui representado pelos polissacarídeos.



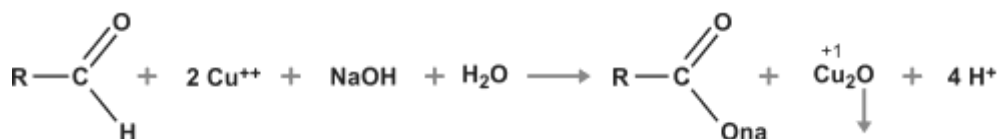
Formação de gel

Não há sistema que se mantenha “estático”, assim o gel formado pela interação dos polímeros com a água, após estabilidade do sistema, passa por modificações. Para a formação do gel, há o aquecimento da água que favorece a interação com os grupos polares disponíveis. Assim, observe a figura representativa da formação de gel. As moléculas de água vão “entrando” na estrutura dos polímeros. Com o resfriamento, há naturalmente uma retração nas ligações, e ocorre a formação do gel, com o “aprisionamento” da água. Mas, esta retração pode continuar, e promover maior

interação intramolecular polimérica, ou seja, os espaços “livres” para entrada de água vão se fechando e ocorre a “expulsão” da água e maior enrijecimento do gel, que perde sua elasticidade e maleabilidade. Há uma reorganização estrutural da cadeia polimérica, aumentando as interações intramolecular, enrijecendo. Estes fenômenos de sinerese (expulsão da água) e retrogradação ou recristalização (reestruturação cadeia estrutural do polímero) são facilmente visíveis em alimentos (quebra de uma gelatina ou mingau e enrijecimento de pães e arroz.)

Oxidação a ácidos aldonicos e aldonolactonas

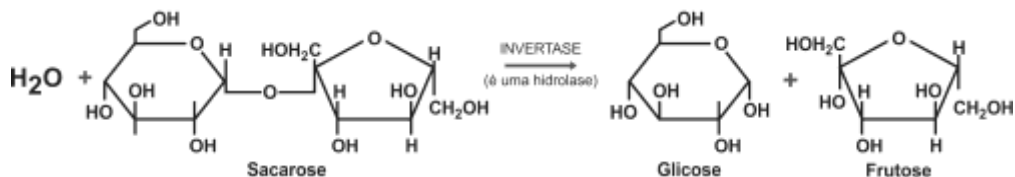
Todas as aldoses são facilmente oxidadas a ácidos aldonicos. Esta reação é muito utilizada para a quantificação de açúcares. Um dos métodos mais aplicados na área de alimentos é a Reação de Fehling, a partir de uma solução composta por óxido de cobre (II) em meio alcalino.



A oxidação do grupo aldeído da aldose ao sal do ácido aldônico promove a redução do Cu (II) a Cu (I), assim estes compostos são conhecidos como AÇÚCAR REDUTOR. Algumas cetoses também são açúcares redutores, pois no meio alcalino se isomerizam a sua aldose correspondente.

Os carboidratos, para participar das reações de oxidação, devem apresentar o grupamento carbonilo livre, ou seja, estar na forma de aldose e não cetose, assim nem todos os carboidratos são conhecidos como açúcares redutores.

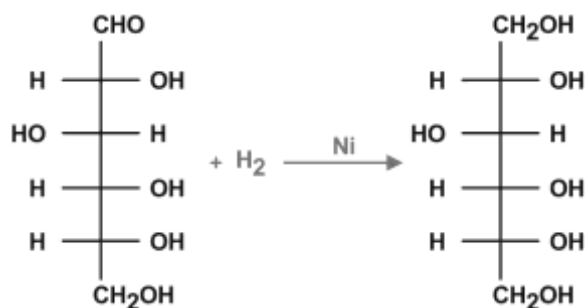
A sacarose é um dissacarídeo que ao passar pela hidrólise da ligação glicosídica leva à formação de dois monossacarídeos, a glicose e a frutose, ambas hexoses. A glicose (aldose) se oxida facilmente e a frutose (cetose) rapidamente se isomeriza, se transformando em aldose, sendo então oxidada.



Esta mistura de glicose e frutose obtida da hidrólise da sacarose é denominada AÇÚCAR INVERTIDO.

Formação de álcool por redução de grupo carbonilo

Ao promover a hidrogenação de um carboidrato, na maioria das vezes, o hidrogênio se une à ligação dupla entre o átomo de oxigênio e o carbono do grupamento carbonilo das aldoses ou cetoses levando à formação dos polióis.



Redução da D-Glicose formando Sorbitol

Os polióis, substâncias abundantes na natureza, são amplamente utilizados na indústria de confeitaria pela ação edulcorante e umectante. O quadro abaixo apresenta uma comparação do poder de doçura de diferentes polióis em relação à sacarose. Alguns destes produtos apresentam valor calórico inferior ao da sacarose (4Kcal/g)

Poliól	Açúcar formador	Doçura em relação à sacarose	Valor calórico (Kcal/g)
Sorbitol	Glicose	50%	4
Manitol	Manose	40%	2
Xilitol	Xilose	100%	4
Maltitol	Maltose	80%	4
Lactitol	Galactose e Sorbitol	30 a 40%	2
Isomalte	Açúcar modificado obtido da sacarose da beterraba	45 a 60%	2

Formação de ésteres e éteres

De forma geral, os monossacarídeos quimicamente se comportam como álcool simples e assim o grupo hidroxila ao reagir com ácidos orgânicos e alguns inorgânicos formam ésteres e ao passar por desidratação se transformam em éteres. A produção industrial de alguns destes ésteres são amplamente aplicadas na indústria como amido modificado e outros compostos emulsificantes.

O amido por ser um polímero apresenta propriedades emulsificantes e geleificantes que podem ser melhoradas através de modificações químicas do amido nativo, a saber, esterificação que leva à formação do chamado **Amido Modificado**.

O amido nativo pode ser modificado através de processos genéticos, físicos, químicos (esterificação) e enzimáticos. O amido ceroso e o amido com alto teor de amilose são exemplos de amido modificado geneticamente.

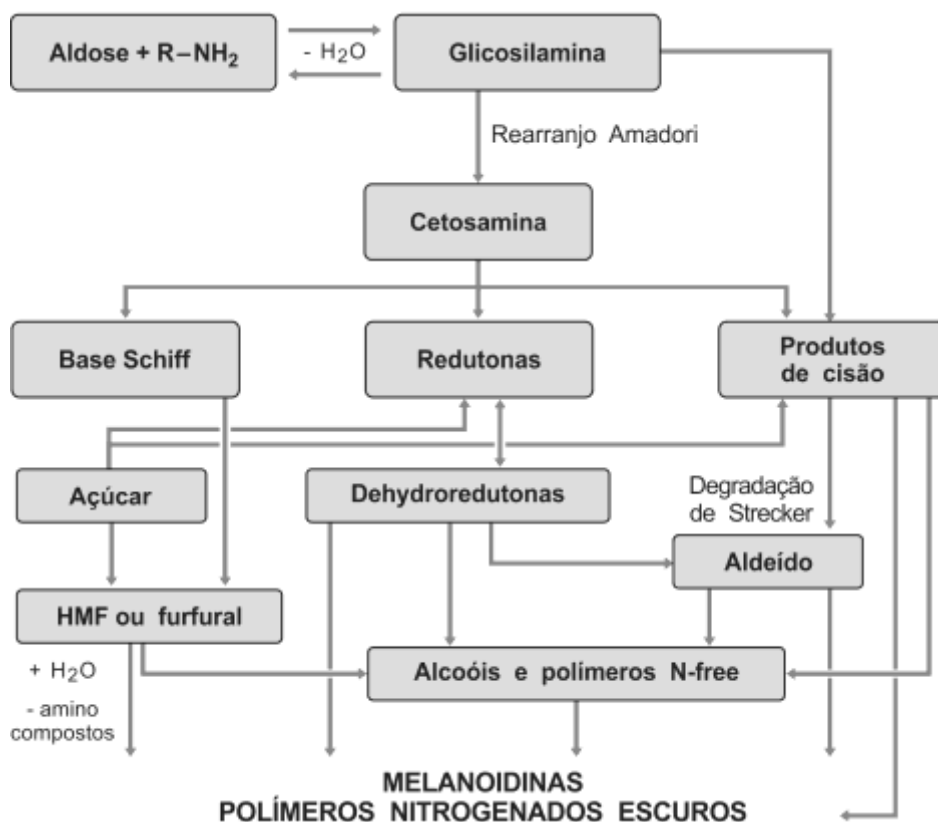
O amido modificado por processo físico pode ser representado pelo amido CWS (amidos granulares que intumescem em água fria – *cold water swelling starch*), são aplicados em alimentos instantâneos apresentando melhores características do que o chamado amido pré-gelatinizado que também é um amido modificado por processo físico.

A modificação química do amido é um dos processos mais amplamente aplicados pela indústria envolvendo principalmente reações de acidificação, oxidação e esterificação.

O amido modificado por ação enzimática é muito utilizado na indústria, pois inclui dextrinas, ciclodextrinas e açúcares derivados. A ação enzimática promove a hidrólise da molécula que é feita pelas enzimas amilolíticas.

Escurecimento não enzimático – Reação de Maillard

A reação de Maillard (RM), também conhecida como escurecimento não enzimático, é uma das reações de maior interesse para a ciência dos alimentos. Esta ocorre quando há a condensação do radical amino de uma proteína com o grupamento carbonilo das aldoses (diretamente) e cetoses (indiretamente, pois estas podem ser isomerizadas em condições propícias em suas aldoses específicas). Basicamente ocorre a reação de oxi-redução entre o radical amino e o grupamento carbonilo livre dos açúcares redutores formando inicialmente glicosilamina. Esta reação segue em uma cascata reacional, derivando diversos compostos conhecidos como produtos da reação de Maillard (PRMs). A RM ocorre durante processo de estocagem e quando aplicados processamentos tecnológicos, promovendo alterações sensoriais, desejáveis ou não, como também nutricionais. A reação termina com a formação de melanoidinas que são polímeros nitrogenados de coloração escura.



Etapas da reação de Maillard proposta por Hodge (adaptado por NursteN, 2005).

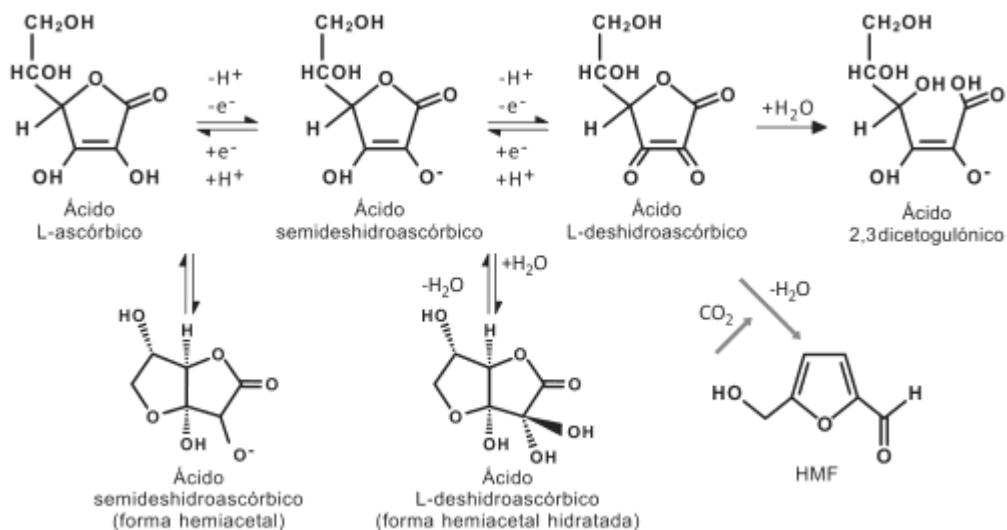
Não é somente a reação de Maillard que está associada ao escurecimento não enzimático. Reações de aminas, aminoácidos, peptídeos e proteínas, com a vitamina C promovendo a degradação desta, bem como a caramelização propiciam o escurecimento não enzimático. Alguns parâmetros básicos diferenciam estas e são apresentados a seguir:

Mecanismo	Presença O ₂	Presença NH ₂	pH ideal	T °C	a _w
Reação Maillard	Não	Sim	Básico / ácido	Média	Média/alta
Degradação ácido ascórbico	Sim / Não	Não	Levemente ácido	Média	Média/alta
Caramelização	Não	Não	Básico / ácido	Alta	Baixa

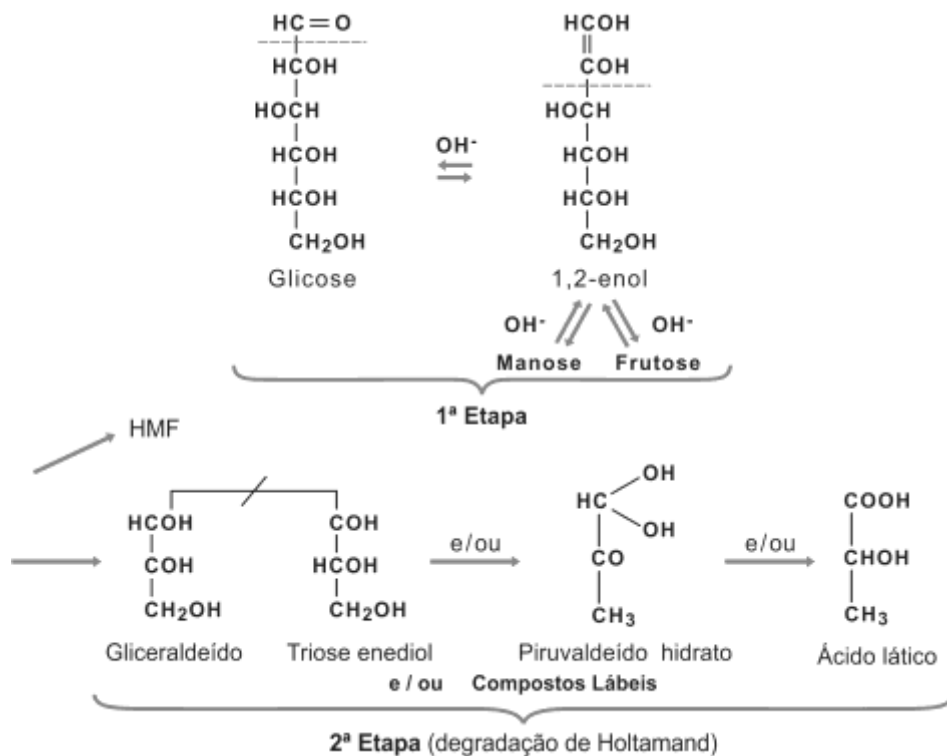
O escurecimento não enzimático é influenciado pela temperatura, o pH e a atividade água. A velocidade da reação cresce proporcionalmente ao aumento da temperatura, em virtude da alta energia de ativação desta reação e do pH.

A atividade água, conforme já visto anteriormente, descreve uma curva sigmoideal em relação ao aparecimento do escurecimento não enzimático. Na faixa de 0,6 a 0,8 de atividade água, há um favorecimento da reação de Maillard, em valores acima de 0,8 e inferiores a 0,6 há uma redução gradativa desta reação.

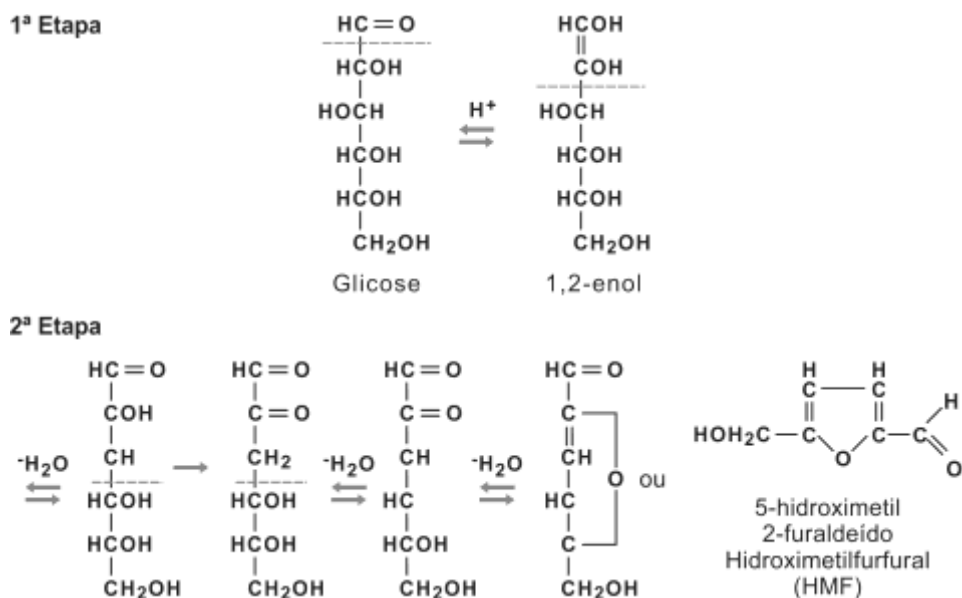
A degradação do ácido ascórbico promove formação de vários compostos, finaliza com a obtenção do ácido 2,3 dicetoglucônico. Em condições ideais, este desidrata formando o HMF que ao se polimerizar forma as melanoidinas, conforme mostrado no esquema representativo da reação de Maillard.



A caramelização ocorre a partir da desidratação do açúcar, redutor ou não. Para isto é necessário que haja aquecimento acima do ponto de fusão. O processo de caramelização ocorre tanto em pH alcalino quanto em pH ácido. Em ambos os meios ocorre formação de diversos compostos de degradação que são responsáveis por cor e odor característicos do caramelo, além da polimerização do HMF que forma os polímeros responsáveis pela cor, as melanoidinas.



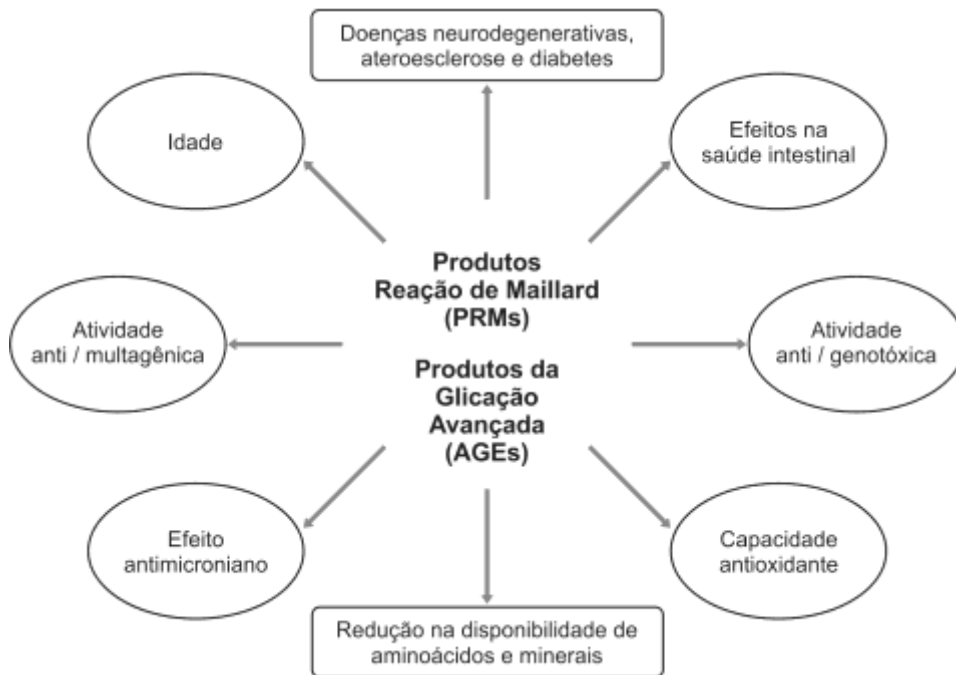
Processo de caramelização em meio alcalino



Processo de caramelização da glicose em ácido

O escurecimento também pode ocorrer por ação de enzimas, caracterizado como escurecimento enzimático, que será tratado no capítulo IX – *Modificações fisiológicas dos vegetais*.

A RM ocorre nos sistemas biológicos e os produtos desta reação são denominados AGEs (*Advanced Glycation end Product* ou produtos da glicação avançada). A glicação nos seres vivos ocorre tanto no metabolismo de carboidratos quanto na peroxidação lipídica, por esta os compostos formados são denominados ALEs (*Advanced Lipoxidation end Products* ou produtos da lipoxidação avançada). AGEs ocorrem naturalmente em organismos saudáveis, mas a produção destas acelera em condições de stress oxidativo e outras desordens metabólicas como hiperglicemia. AGEs podem estar aumentadas também pelo acúmulo de PRMs provenientes da alimentação. Vários estudos associam patologias degenerativas ao acúmulo destas substâncias, resumido por Somoza, 2005 na figura a seguir.

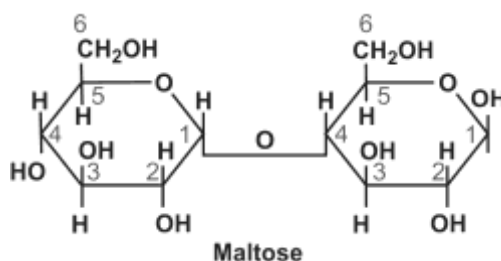


Possíveis efeitos biológicos dos PRMs e AGEs, Somoza 2005.

Especificidades dos carboidratos

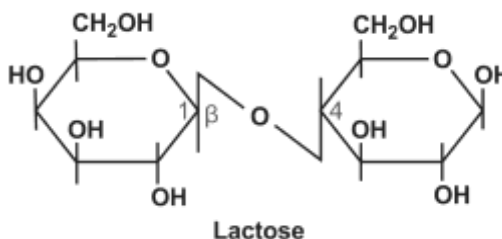
Maltose

A maltose é um dissacarídeo que existe na forma natural, em pequena proporção nas plantas e em maior proporção nos grãos. Pode ser produzida industrialmente pela hidrólise do amido através da ação da enzima β amilase. É um açúcar redutor, apresenta grupamento carbonilo livre.



Lactose

A lactose também é um dissacarídeo sendo encontrado no leite, variando de 2 a 8,5% de acordo com o mamífero produtor. É digerido no organismo humano pela ação da enzima lactase e a ausência ou falha na produção desta desenvolve o quadro de intolerância à lactose. É um açúcar redutor, apresenta grupamento carbonilo livre.

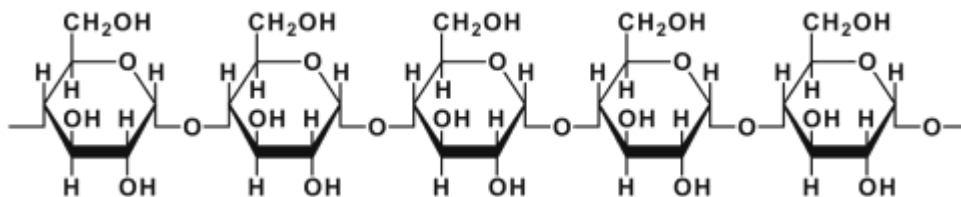


Amido

O amido é considerado a substância de reserva energética das plantas. A estrutura molecular do amido propicia algumas características singulares. Naturalmente está como grânulos relativamente densos, insolúveis em água, mas podendo se dispersar neste meio formando suspensões. Apresenta uma estrutura constituída de uma mistura de cadeia essencialmente linear, representada pela AMILOSE e cadeia ramificada a AMILOPECTINA.

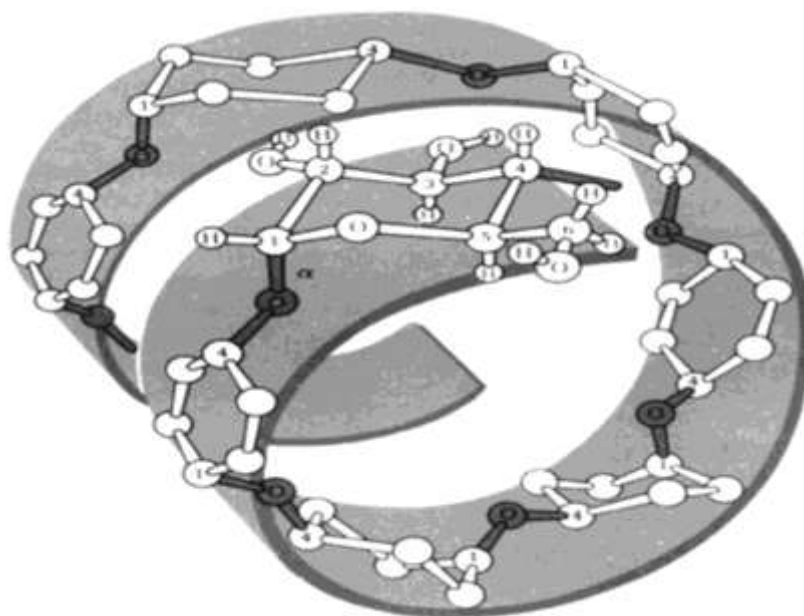
Os carboidratos nos alimentos

A amilose é um polímero linear de resíduos de D-glicose, unidos por ligações α 1,4 com pequeno número de ramificações. Seu peso molecular varia de 20.000 (milho) a 300.000 (batata).



Representação parcial da cadeia de amilose

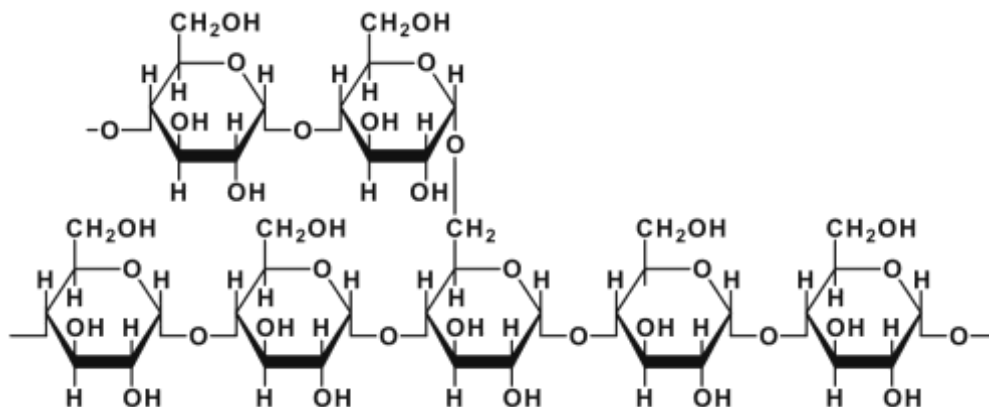
Também pode se apresentar na forma helicoidal facilitando os processos de interação com a água. Uma reação clássica de identificação da molécula do amido é a reação com o iodo. O iodo é complexado pela molécula de amilose, sendo “aprisionado” pelas hélices desta molécula, formando um composto colorido de coloração AZUL. Este complexo apresenta 19% de moléculas de iodo.



A amilopectina é um polímero altamente ramificado composto por unidades de D-glicose, ligadas em α 1,4, e com 5 a 6% de ligações α 1,6 nas ramificações. O peso molecular varia de 200.00 a 1 milhão.

A amilopectina também forma um complexo com o iodo, composto de colora-

ção vermelho violáceo. Esta ligação ocorre nas ramificações e assim formam poucas cadeias de complexo com o iodo quando comparado a amilose. A força desta ligação é inferior a obtida pelo complexo AMILOSE-iodo, assim quando é feita a reação da molécula de amido com iodo a cor final observada corresponde ao complexo AMILOSE-iodo, coloração azul.



Representação parcial da cadeia de amilopectina

A amilose é facilmente hidrolisada pela ação das enzimas amilases, levando à formação de maltose e glicose. A maltose é então hidrolisada à glicose pela ação da maltase. As enzimas amilases podem ser divididas em 3 grupos; a α -amilase, também denominada de endoamilase por atuar no interior da estrutura molecular, a β -amilase, denominada de exoamilase por atuar nas extremidades da cadeia e a glucoamilase que removem as unidades de glicose dos terminais não redutores.

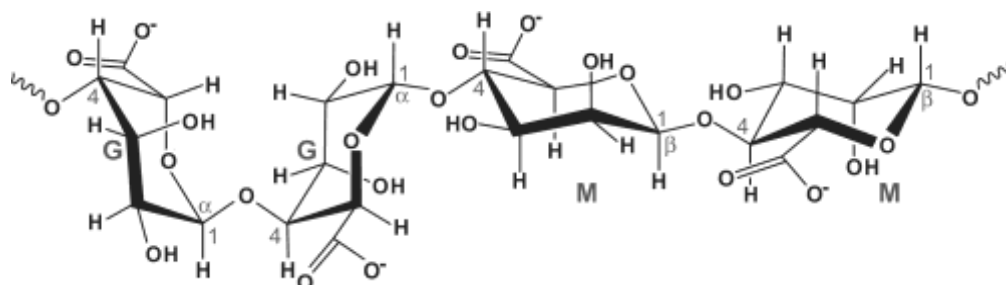
A amilopectina também se hidrolisa pela ação das amilases, além da pululanase e amiloglicosidase. É importante mencionar que estas enzimas se encontram naturalmente presentes nos alimentos e os processos que envolvem as ações das mesmas podem ou não ser facilitados com a aplicação de processamentos tecnológicos.

A ação das enzimas digestivas nas cadeias de amilose e amilopectina é distinta, onde alimentos com maior teor de amilopectina apresentam menor digestibilidade em relação aos que contêm maior quantidade de amilose. Assim, o amido pode ser classificado em rapidamente digerível, lentamente digerível e amido resistente (AR).

O AR é assim definido por resistir ao processo de digestão no intestino delgado, podendo ser fermentado no intestino grosso, considerado um agente prébiótico (componentes alimentares não digeríveis, que estimulam seletivamente a proliferação ou atividade de populações de bifidobactérias naturalmente encontradas no trato digestivo).

Alginatos

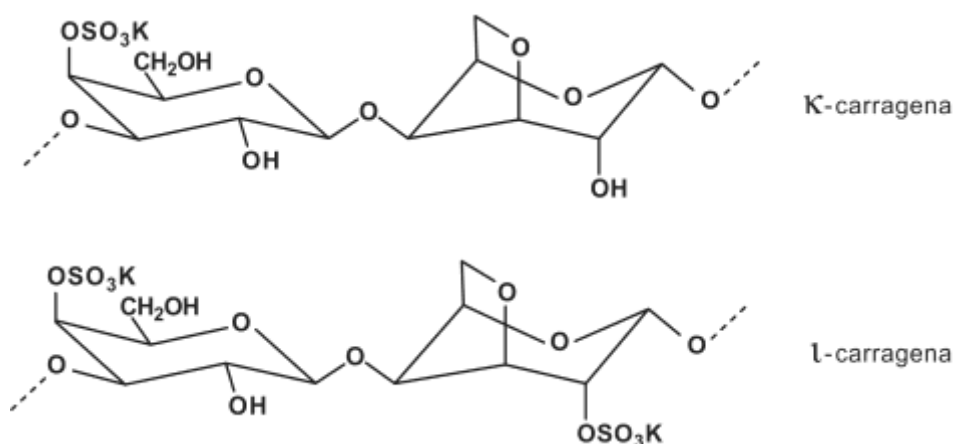
Podem ser produzidos por bactérias ou extraídos de algas marinhas pardas (*Macrocystis pyrifera*). Amplamente usados pelas propriedades geleificantes em solução aquosa pela interação de parte dos grupamentos carboxílicos (COOH) e íons bivalentes como cobre e cálcio.



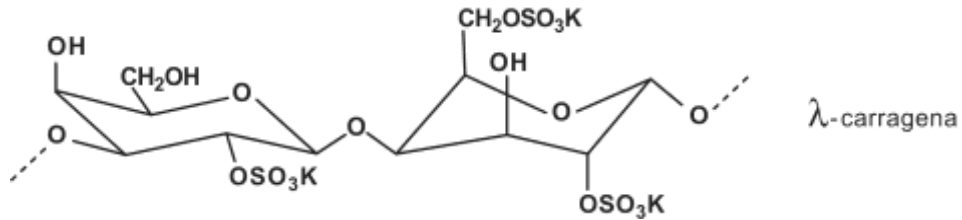
Representação parcial da molécula de alginato
(M – ácido β D manurônico e G – ácido gulurônico)

Carragenos

Os carragenos são uma mistura de polissacarídeos solúveis. São extraídos das algas (*Chondrus crispus*). Os diferentes tipos de carragenos ocorrem pelo variado grau de sulfatação (15 à 40%). Comercialmente, os mais importantes são: kappa (κ), iota (ι), e lambda (λ) carragenos. Há variações nas propriedades dos géis formados por estes compostos, por exemplo, com sais de cálcio a forma iota gera gel resistente, já com sais de potássio a forma kappa que reage para formar gel e a lambda não forma gel, mas produz alta viscosidade em soluções.

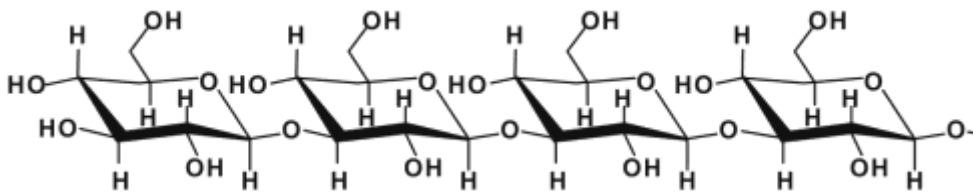


Édira Castelo Branco de Andrade Gonçalves



Celulose

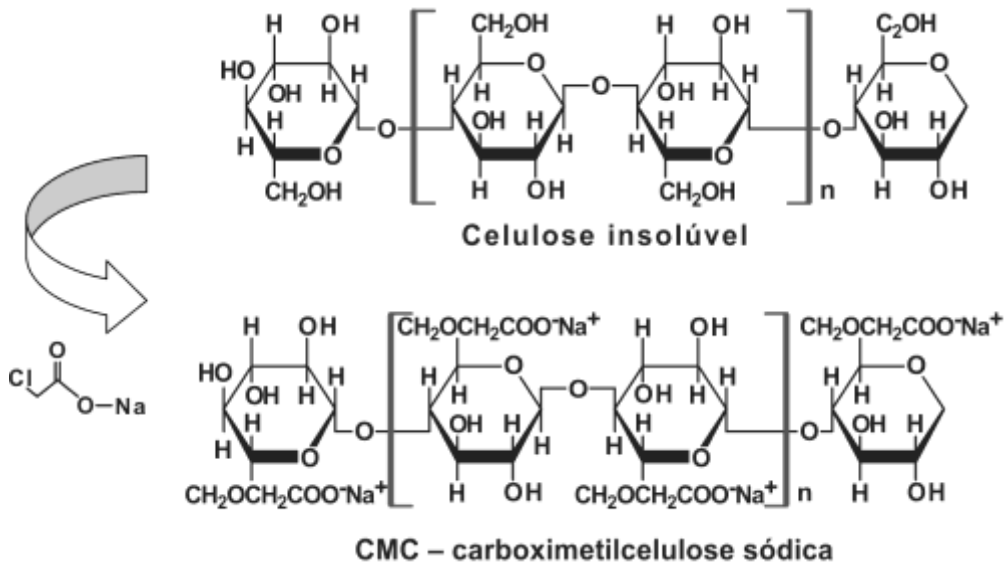
A celulose é o carboidrato mais abundante na terra. É o principal componente da parede celular dos vegetais, sendo o responsável pela estrutura do tecido. Apresenta-se em estrutura linear com unidades de β -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas. As moléculas de celulose se unem através de pontes de hidrogênio e por estarem nesta conformação são insolúveis em água, mas podem formar gomas hidrossolúveis, promovendo substituição molecular permitindo a interação com a água.



Representação parcial molécula celulose

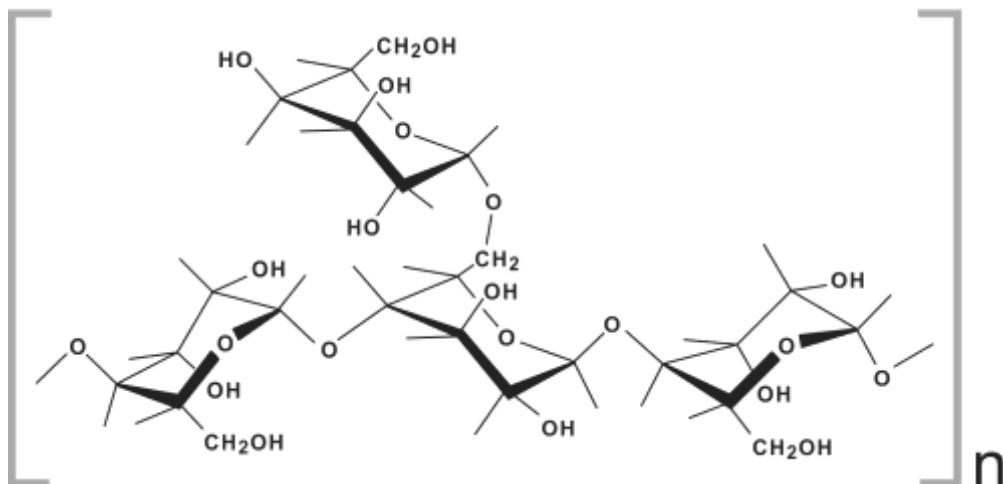
A celulose microcristalina é uma forma de celulose purificada muito utilizada nas indústrias de alimento e farmacêutica. Esta substância tem boa estabilidade frente ao calor e a ácidos, e na forma coloidal se apresenta solúvel e com propriedades similares as gomas hidrossolúveis. É aplicada como transportador de aromas e estabilizante.

Tanto a metilcelulose quanto o carboximetilcelulose (CMC) são modificações químicas da celulose alterando, positivamente propriedade químicas, como a solubilidade. Estas são utilizadas como estabilizantes.



Goma Guar

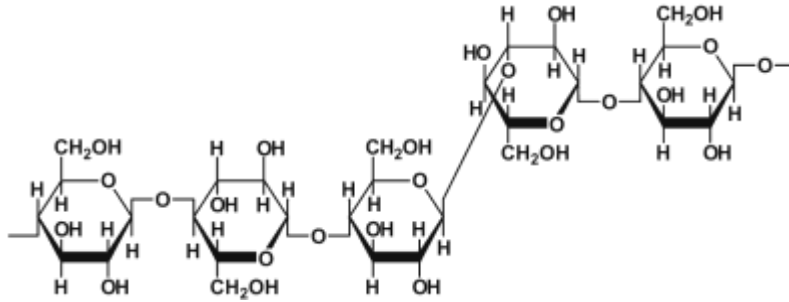
Representam um grande grupo de gomas encontradas no endosperma das sementes, sendo uma reserva energética para a germinação destas. São constituídas principalmente de monômeros de manose e galactose, conhecidas como galactomananas. A diferença entre as gomas ocorre pela variação na proporção manose/galactose e a distribuição dos resíduos de galactose ao longo da cadeia.



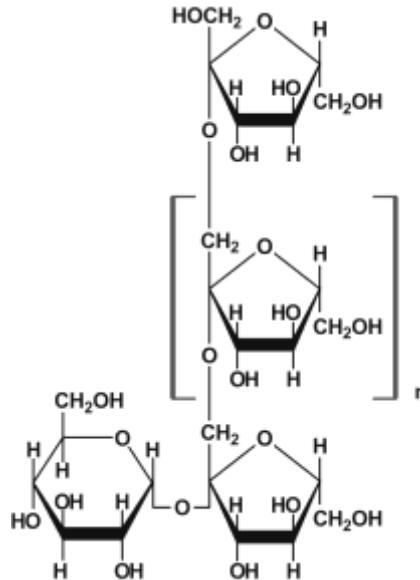
Representação parcial da cadeia de galactomanan (3:1 manose:galactose)

β -glucana e inulina

As β -glucana e a inulina vêm sendo muito aplicadas na indústria de alimentos pelas propriedades funcionais, além das já mencionadas associadas aos polissacarídeos em geral.



Representação parcial da β -glucana

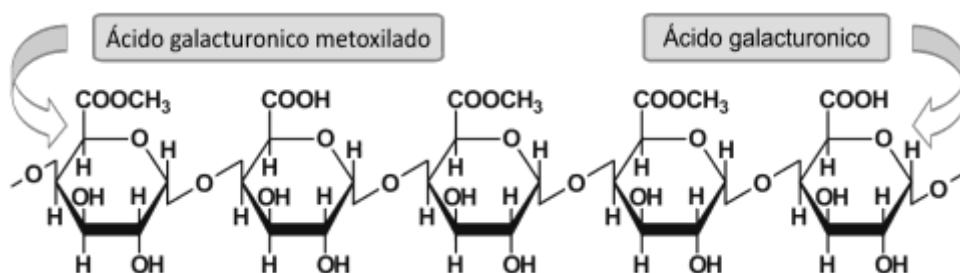


Representação parcial da Inulina

Pectina

A pectina é um polissacarídeo insolúvel que se encontra na parede celular e nos espaços intercelulares de todos os vegetais. A protopectina, que é a precursora da pectina, é composta por unidades de ácido galacturônico que pode estar metoxilado

ou não. No processo de hidrólise da protopectina há a ação das enzimas pectinametilsterase (PME) e poligalacturonase (PG). A PME atua na demetoxilação (liberação dos radicais metilas), convertendo a protopectina em ácido pectínico (insolúvel em água) que por sua vez é hidrolisado a ácido pécico (solúvel em água), pela ação da PG.



Representação parcial da molécula de pectina

O ácido pécico, por não apresentar metoxilação, tem boa interação com a água e facilidade para a formação de gel. Já o ácido pectínico, por apresentar metoxilação, a interação com a água fica comprometida, podendo ou não formar gel. O grau de metoxilação da pectina (que está aqui representada pela mistura de substâncias pécicas) estará diretamente relacionado com a capacidade de formação de gel, onde quanto maior o grau de metoxilação menor interação com a água, menor formação do gel.

Considerações

A proposta de capítulo foi iniciar o leitor na química dos carboidratos. Assim além das propriedades químicas e reológicas foram apresentadas estruturas dos carboidratos bem como transformações com implicações na saúde. Foi oportuno observar que o carboidrato é uma classe de compostos encontrados tanto nos alimentos como nos seres vivos, e assim dependendo do estudo que o leitor está buscando, as interpretações acontecerão. Cabe ressaltar o grande interesse das indústrias de alimentos e farmacêutica para esta classe de compostos, tanto pela propriedades tecnológicas quanto funcionais.

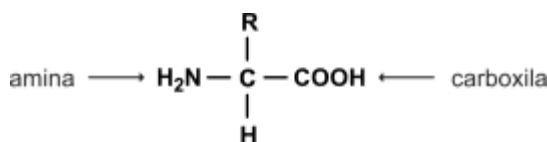
Referências Bibliográficas

- ACEVEDO, N.C. *et al.*, *Food Chemistry*, v. 108, p.900–906, 2008.
- ACEVEDO, N.C. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, v.77, p.1108–1115, 2006.
- ALLISTAIR M. *et al.*, *Food polysaccharides and their applications* – CRC Taylor & Francis - 2^a Ed – 2006.
- BASTOS, D.M. *et al.*, *Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons, Food Industrial Processes - Methods and Equipment*, Dr. Benjamin Valdez (Ed.), InTech, 2012. Available from: <http://www.intechopen.com/books/food-industrial-processes-methods-and-equipment/maillard-reactionproducts-in-processed-food-pros-and-cons>.
- BUERA, P. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, v. 67, p.157–165, 2005.
- CHAMP, M. *et al.*, *Nutrition Research Reviews*, v.16, p.71–82, 2003.
- COVIELLO, T. *et al.*, *Journal of Controlled Release*, v.119, p.5–24, 2007.
- CUMMINGS, J.H.; STEPHEN, A.M. *European Journal of Clinical Nutrition*, Dec, v.61, n.S1, p. S5 - S18, 2007.
- DASHT, M. *Clinical Biochemistry*, v.46, p.1339–1352, 2013.
- LI, H. *et al.*, *Food Chemistry*, v. 108, p.1–13, 2008.
- LOBO, AL & LEMOS SILVA GM, *Rev. Nutr.*, abr./jun, v.16, n.2, p.:219-226, 2003.
- KADAJJIV.G. & BETAGERI, G.V., *Polymers*, v.3, p. 1972-2009, 2011.
- KIM J.S & LEE, Y.S, *Food Chemistry*, v.108, p. 582–592, 2008.
- MARTINS, C. R. *et al.*, *Química Nova*, São Paulo, v.36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.
- MCMURRY, J. *Química Orgânica* – 7^a Ed. Cengage Learning Ltda, 2008.
- NURSTEN, H. *The Maillard reaction: chemistry, biochemistry and implications*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- PETRAK, K. - *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.13, p.211-213, 1994.
- RIBEIRO, P.R. *et al.*, *Química Nova*, v.35, n.5:, p. 1046– 1051, 2012.
- SANCHEZ-CASTILLO, *et al.*, *ALAN*, v. 52, n.4:, p.321-335, 2002.
- SERPEN, A. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, 2007, v.82, p.342–350, 2007.
- SOLTANIZADEH, N. *et al.*, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.13, n.5, p. 860-870, 2014.
- SOMOZA, V. *Molecular Nutrition & Food Research*, July, v.49, n. 7, p. 663-672, 2005.

Capítulo III | *As proteínas nos alimentos*

O ciclo do nitrogênio é um dos mais importantes encontrados no ecossistema e mostra como o nitrogênio é indispensável para a produção de diversas moléculas orgânicas, como os aminoácidos.

O aminoácido é um composto químico que possui o radical carboxílico que lhe dá característica ácida e radical amina com propriedade alcalina. Com exceção da glicina, onde o “R” está substituído pelo hidrogênio (H), todos os demais aminoácidos apresentam carbono quiral, já definido no capítulo dos carboidratos.

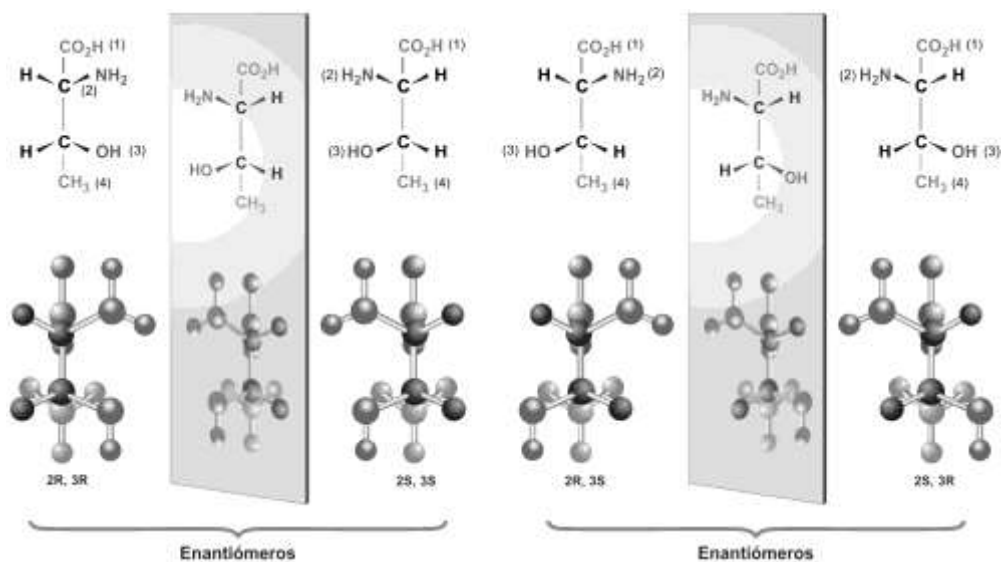


Estrutura química do aminoácido

Por regra geral, uma molécula com “n” centro quirais podem formar até 2ⁿ estereoisômeros. A configuração destes pode formar igual imagem no espelho, caracterizando os isômeros levógiros e dextrógiros (enantiômeros), ou imagem similar, mas não idêntica (diastereoisômeros). Os diastereoisômeros representam os compostos cis e trans. A figura e tabela a seguir, apresentam os possíveis estereoisômeros do aminoácido treonina.

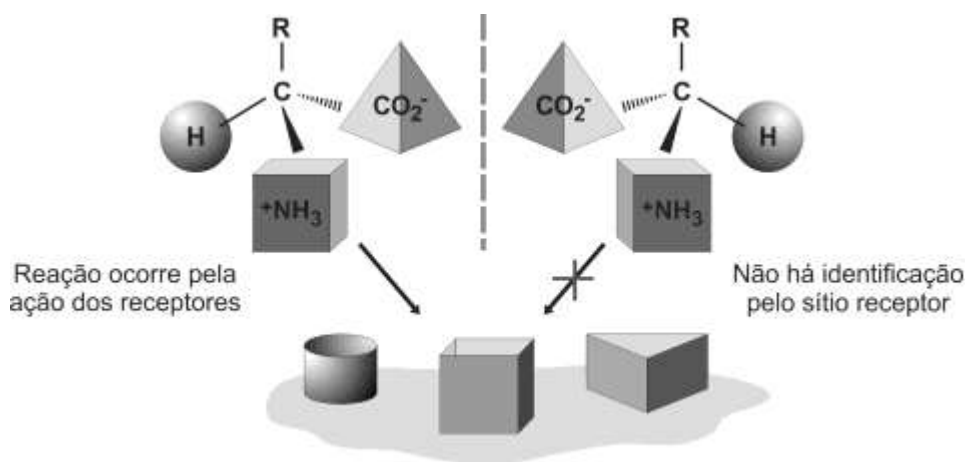
Estereoisômero	Enantiômeros	Diastereoisômeros
2R,3R	2S,3S	2R,3S e 2S,3R
2S,3S	2R,3R	2R,3S e 2S,3R
2R,3S	2S,3R	2R,3R e 2S,3S
2S,3R	2R,3S	2R,3R e 2S,3S

Reações dos estereoisômeros do aminoácido treonina



Esteroisômeros do aminoácido treonina

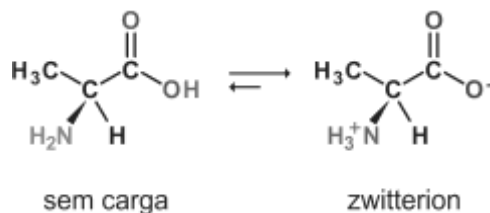
Importante ressaltar que nem todos os isômeros estarão sendo “absorvidos” pelos sistemas biológicos. Há receptores específicos participando dos processos metabólicos e é necessário “identificação” para que a reação ocorra.



Representação esquemática da ação de receptores em sistemas biológicos

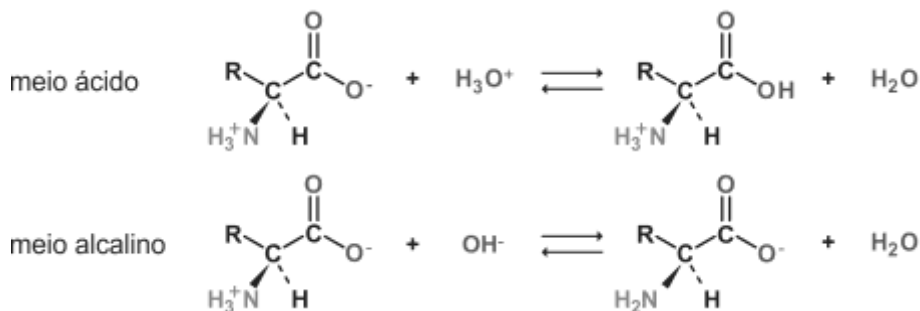
Observando a estrutura química do aminoácido e lembrando algumas propriedades específicas dos grupamentos carboxila e amina, verifica-se que há possibilidade de protonação do grupamento amina e desprotonação da carboxila formando um

composto conhecido como zwitterion. Este é um íon dipolar ou “sal interno”, pois é eletricamente neutro possuindo cargas opostas.



Representação Química do Aminoácido

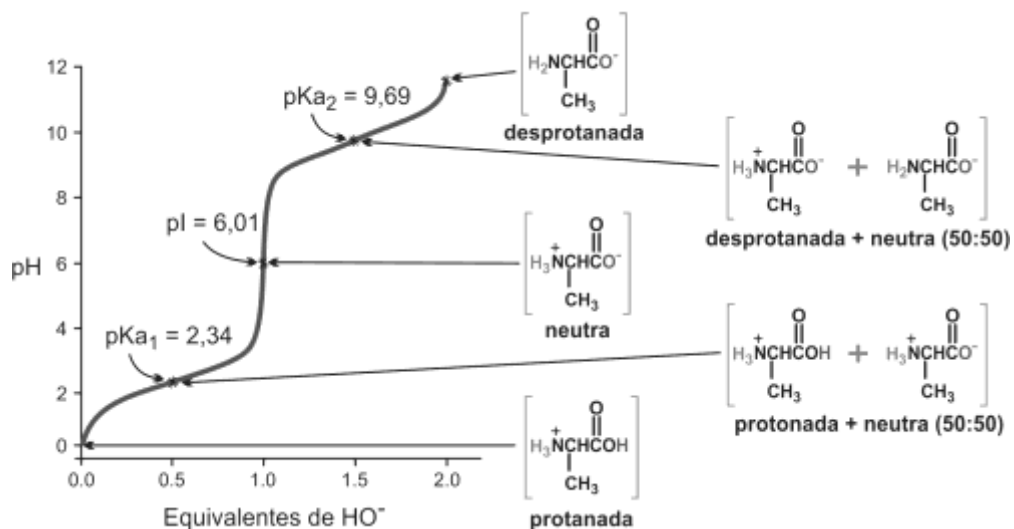
Esta propriedade permite que os aminoácidos atuem como um anfótero, ou seja, reage tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Esta característica é de grande importância para manter a estabilidade metabólica nos seres vivos.



Aminoácido Como Anfótero

Cada aminoácido apresentará duas constantes de dissociação, associadas a protonação da amina e desprotonação da carboxila.

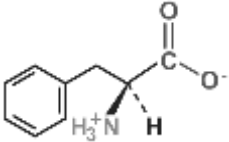
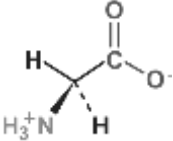
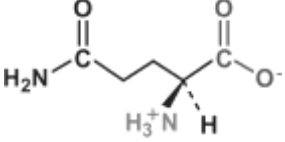
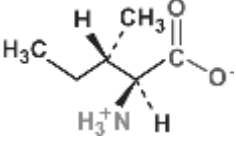
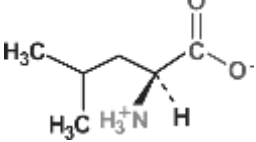
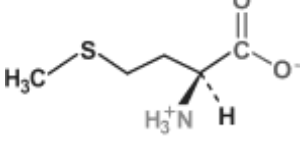
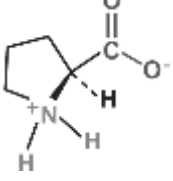
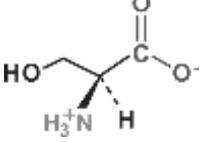
O aminoácido ao se apresentar em meio ácido estará na forma protonada, sendo neutralizado. Inicialmente haverá mistura da forma protonada com a neutra, posteriormente forma neutra e desprotonada. Mas, durante este processo, ocorre o momento em que somente estará presente a forma neutra, como qualquer reação ácido/base, há o ponto de neutralização de toda forma protonada sendo denominado ponto isoelétrico (pI), onde o aminoácido estará como zwitterion.

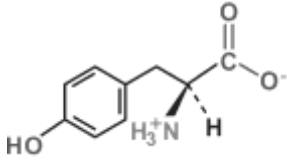
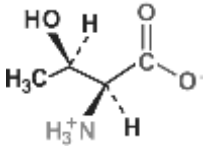
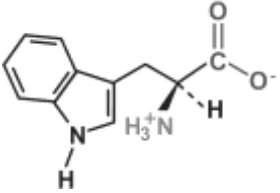
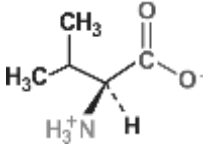
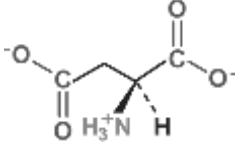
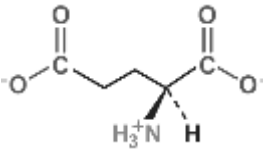
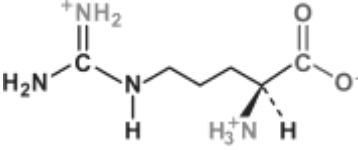


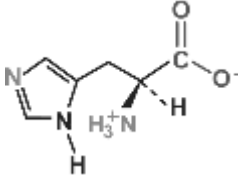
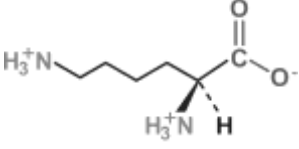
Etapas da neutralização da alanina

De acordo com a estrutura os pontos de dissociação (pKa) e o ponto isoelétrico (pI) modificam. A tabela a seguir apresenta estes valores para os aminoácidos mais comumente encontrados naturalmente nas proteínas.

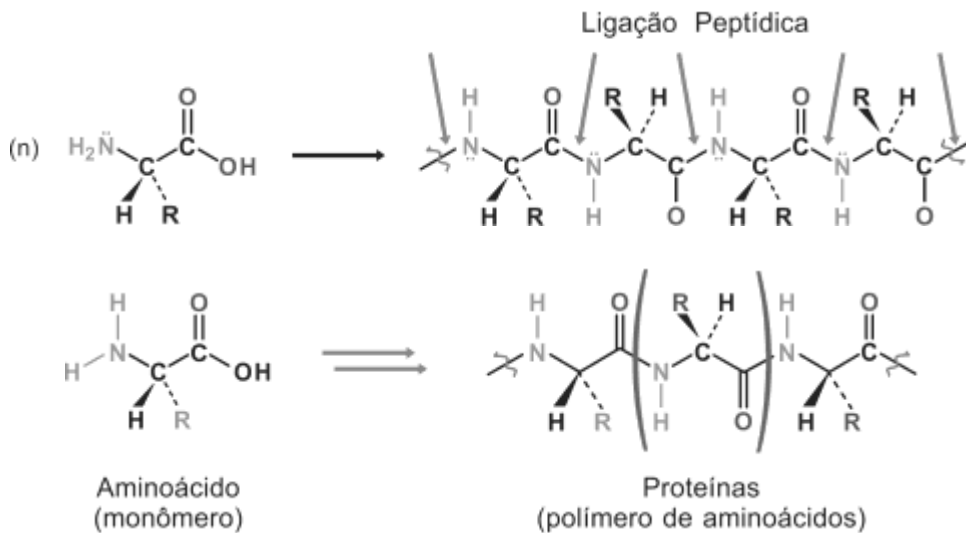
Aminoácidos	Estrutura	pKa (α-CO ₂ H)	pKa (α-NH ₃ ⁺)	pI
Neutros				
Alanina		2,34	9,96	6,01
Asparagina		2,02	8,80	5,41
Cisteína		1,96	10,28	5,07

Fenilalanina		1,83	9,13	5,48
Glicina		2,34	9,60	5,97
Glutamina		2,17	9,13	5,65
Isoleucina		2,36	9,60	6,02
Leucina		2,36	9,60	5,98
Metionina		2,28	9,21	5,74
Prolina		1,99	10,60	6,30
Serina		2,21	9,15	5,68

Tirosina		2,20	9,11	5,66
Treonina		2,09	9,10	5,60
Triptofano		2,83	9,39	5,89
Valina		2,32	9,62	5,96
Ácidos				
Ácido aspártico		1,88	9,60	2,77
Ácido glutâmico		2,19	9,67	3,22
Básicos				
Arginina		2,17	9,04	10,76

Histidina		1,82	9,17	7,59
Lisina		2,18	8,95	9,74

A estrutura primária da proteína corresponde a um peptídeo onde 2 aminoácidos se unem entre si a partir da condensação do grupamento carboxílico de um e do grupamento amina do outro com liberação de uma molécula de água. São chamados de peptídeos quando a cadeia é constituída por até 50 aminoácidos e proteínas superior a 50.



A sequência da ligação dos aminoácidos na cadeia durante a formação da proteína e os tipos de aminoácidos vão determinar as funções e propriedades da proteína formada.

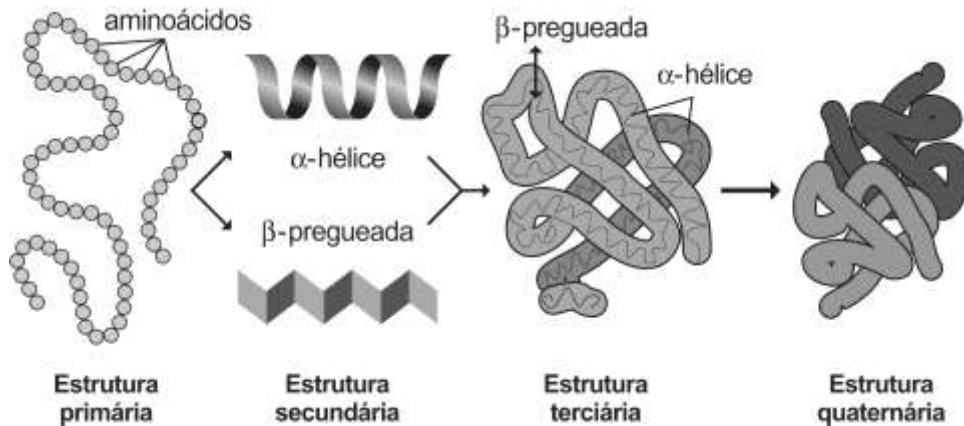
Importante lembrar, que por ser um polímero, fenômenos similares aos mencionados nos carboidratos irão ocorrer, como formação de gel.

As proteínas podem ser classificadas de acordo com suas propriedades biológicas: proteína estrutural, proteínas contrateis, enzimas, proteínas transportadoras, hormô-

nios, anticorpos, proteínas de reserva e proteínas protetoras (toxinas).

Neste capítulo será dada ênfase para as proteínas estruturais e enzimas.

As proteínas estruturais são subdivididas em 4 níveis de conformação molecular: primária, secundária, terciária e quaternária.

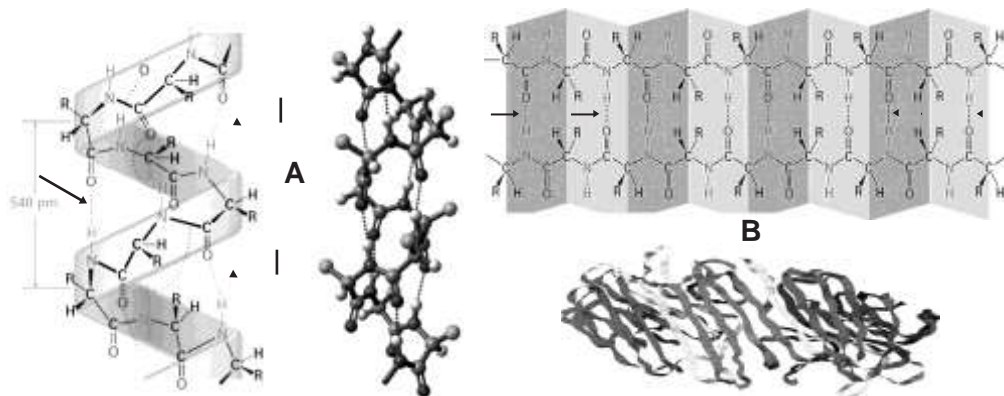


Forma estrutural das proteínas

A estrutura primária, como já mencionado, compreende a cadeia linear de aminoácidos.

A estrutura secundária corresponde a um arranjo espacial dos aminoácidos levando a uma estrutura helicoidal ou na forma de lâmina. Destas, as mais comuns são helicoidal (α - hélice) e lâmina (β - pregueada).

A α - hélice é um enrolamento dos aminoácidos, onde cada volta possui 3,6 resíduos de aminoácidos e uma distância de 540 pm. A estrutura é estabilizada por ligações de pontes de hidrogênio. A lâmina β - pregueada apresenta interação distinta da estrutura helicoidal, aqui as interações ocorrem entre os resíduos das cadeias adjacentes.



Pontes de hidrogênio nas estruturas α – hélice (A) e β – pregueada (B)

A estrutura terciária é caracterizada por uma nova conformação da cadeia polipeptídica linear com as diversas formas de estrutura secundária levando a um arranjo tridimensional compacto. Para esta compactação ocorrem interações hidrofóbicas, eletrostáticas, forças de Van der Waals e ainda pontes de hidrogênio reduzindo assim a energia livre da molécula. Na maioria dos casos, a parte interna da proteína é hidrofóbica, onde interagem as cadeias laterais não polares e neutras dos aminoácidos e a área hidrofílica está na interface com a água pela interação das cadeias laterais polares dos aminoácidos ácidos ou básicos.

A estrutura quaternária representa a conformação espacial da proteína com outra cadeia peptídica, formando dímeros, trímeros, tetrameros etc... Este complexo proteico pode ser formado por subunidades idênticas (homogênea) ou distintas (heterogênea) e a interação entre as proteínas ocorre por ligações covalentes, pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e eletrostáticas.

Condições químicas, físicas e estruturais interferem na conformação das proteínas. A β -lactoglobulina é a proteína mais abundante do soro do leite em pH neutro e temperatura ambiente se apresenta principalmente como um dímero, mas com o aumento da temperatura entre 50 a 80°C se dissocia a monômeros que modificam a estrutura conformacional, se agregando e levando a desnaturação.

Desnaturação proteica

Foi mencionado que os aminoácidos apresentam o ponto isoeletrico (PI), as proteínas também possuem um PI global, que influencia nas propriedades químicas das mesmas.

A solubilidade de uma proteína é facilitada em sistema com pH acima e abaixo do PI, pois nesta condição, a molécula está neutra, assim há maior interação intramolecular, agregando mais a molécula e reduzindo a interação com a água, consequentemente há “precipitação”, caracterizando a desnaturação proteica, que pode ser influenciada por agentes físicos (temperatura, pressão e cisalhamento) e químicos (pH, presença de substâncias como sais, surfactantes entre outras).

A desnaturação proteica pode ser desejável (favorece digestibilidade e processos tecnológicos) ou não (interferem na estabilidade de um produto, influenciando nas características sensoriais e reológicas).

Temperatura – As interações eletrostáticas, de Van der Waals e pontes de hidrogênio são de natureza exotérmica e se desestabilizam em altas temperaturas. A ação do calor promove perda na força das interações permitindo modificação estrutural da proteína ocorrendo a desnaturação. A temperatura baixa também irá promover a desnaturação proteica. A estrutura da proteína mantém interações hidrofílicas e hidrofóbicas, com a redução da temperatura, haverá um comprometimento da atividade água, interferindo na interface hidrofílica, com isto, naturalmente a molécula proteica se reorganiza e isto leva a desnaturação.

pressão – o uso da pressão como agente de desnaturação proteica pode ser aplicado nos alimentos visando a conservação. As moléculas de proteínas são flexíveis e compressíveis em função da suas diferentes formas estruturais. Isso significa que no núcleo da estrutura quaternária existem espaços vazios intramolecular permitindo esta maleabilidade. Com a aplicação da pressão, há uma compressão molecular que promove a modificação estrutural, consequentemente a desnaturação proteica. O processo pode ser reversível ao cessar a ação da pressão.

Cisalhamento – as forças de cisalhamento, representadas por processos mecânicos de batidura, amassamento, agitação entre outros, promove a desnaturação de muitas proteínas. A força mecânica leva a redução nas interações hidrofílicas e hidrofóbicas das proteínas, consequentemente ocorre a desnaturação.

pH – as proteínas se apresentam sem carga no ponto isoelétrico (PI), favorecendo a interação hidrofóbica, desnaturando. Variações do pH aproximando ao PI irá favorecer a desnaturação.

Substâncias orgânicas – sabendo que as proteínas apresentam parte da cadeia com propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas, a presença de compostos orgânicos com característica apolar, irá promover modificação nas interações hidrofóbicas e com característica polar nas hidrofílicas, levando assim uma reestruturação proteica caracterizando a desnaturação. Os detergentes são substâncias anfífilas e desnaturam as proteínas.

Sais – os sais promovem a desnaturação proteica através de modificações nas interações eletrostáticas das moléculas das proteínas, quando em baixas concentrações, e em altas concentrações atuam como íon específico modificando a estabilidade estrutural. Considerando o alimento como um sistema em dispersão, a proteína sempre estará em interação hidrofílica. O sal, leva a redução da atividade água, e isto compromete a interação hidrofílica, sendo uma das explicações para a desnaturação proteica.

As proteínas e suas funções nos alimentos

Interação proteína e água

Ao se falar na interação da proteína com a água e já ciente que as moléculas proteicas apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas percebe-se que esta dependerá da cadeia de aminoácidos formadora da proteína. Algumas proteínas são solúveis em água, outras não. A solubilidade estará favorecida pelas cadeias laterais com carga, como já explicado.

A proteína sendo um polímero forma gel. A interação da água em estrutura polimérica permite “abrandamento” da rede estrutural e isto, no caso das proteínas, influencia em processos tecnológicos. A carne, durante a cocção, alcançara a maciez por esta propriedade.

Proteínas – emulsões e espumas

Uma emulsão é caracterizada como um sistema em dispersão líquido – líquido. As proteínas têm importante papel nestes sistemas, pois por apresentarem estruturas hidrofóbicas e hidrofílicas permite um perfeito equilíbrio das interfaces do sistema. A estabilidade da emulsão pode ser afetada por mudança de pH, força iônica, temperatura, presença de agentes tensoativos, açúcares e volume da fase oleosa. Todos estes fatores irão interferir reduzindo a capacidade da proteína manter o equilíbrio entre as fases da emulsão e estão associados à desnaturação proteica.

A espuma é definida como um sistema em dispersão onde a fase dispersa representa uma substância no estado gasoso e a dispersante, composto no estado líquido. As proteínas formam espumas a partir do processo de desnaturação física onde, através da agitação, amassamento ou batadura o ar (fase dispersa) será agregado às moléculas desnaturadas das proteínas (dispersante) criando “espaços” com ar, aumento de volume, caracterizando a espuma. Fatores que promovem a desnaturação afetam a capacidade de formação da espuma.

Fixação de aromas

As proteínas apresentam a propriedade de fixar as substâncias responsáveis pelo *flavor* dos alimentos, representadas por aldeídos, cetonas e alcoóis que são formados pela oxidação dos ácidos graxos insaturados. Esta característica em alguns aspectos é desejável, pois, propicia a melhora das características sensoriais dos alimentos processados, mas também pode ser prejudicial quando há o arraste de *flavor* não apreciados. O mecanismo de fixação do *flavor* às proteínas ocorre por interação hidrofóbica.

Enzimas – proteínas com atividade catalítica

As enzimas são proteínas que apresentam a capacidade de promover a ativação específica para a conversão de um substrato em novos produtos apresentando atividade catalítica. Existem em todos os seres vivos e são compostos adaptados a diferentes temperaturas. São moléculas altamente seletivas atuando especificamente em determinados substratos.

Como catalisadores, as enzimas aumentam as velocidades das reações na ordem de 10^3 a 10^{11} . Inicialmente há interação da enzima (E) com o substrato (S), que se transforma em um novo produto (P), regenerando a enzima (E). Esta atividade enzimática pode ser controlada por diversos fatores como a concentração da enzima ativa, concentração do substrato, concentração do agente inibidor, cofator enzimático, temperatura e pH.



Um agente inibidor (I) da ação enzimática pode ser definido como um composto que se une ao centro ativo da enzima formando um novo produto (E-I) que não mais será reconhecido pelo substrato, sendo um dos mecanismos de inativação enzimática. Existem os inibidores naturais que controlam a ação endógena das enzimas e substâncias adicionadas ao alimento com esta finalidade. Considerando que a ação enzimática em alguns alimentos pode não ser desejável, estes inibidores podem ser úteis em processos que necessitam da inativação enzimática.



Algumas enzimas atuam somente na presença de substâncias específicas denominadas cofatores enzimáticos que são representados por íons inorgânicos ou compostos orgânicos não proteicos denominados coenzimas.

As enzimas são distribuídas em seis classes, de acordo com a reação catalisada:

oxido-redutase (catalisam reações de oxiredução); transferases (catalisam a transferência de grupos entre duas moléculas); hidrolases (catalisam reações de hidrólise); liases (catalisam a clivagem de ligações C-C, C-O, C-N, entre outras, através de hidrólise ou oxidação); isomerasas (catalisam isomerizações); ligases (catalisam reações de síntese).

Algumas enzimas atuam diretamente na alteração da cor dos alimentos, como as lipooxigenases, clorofilases e polifenoloxidasas e outras na textura como as enzimas pécnicas, amilases e celulases. Assim o controle da ação destas enzimas afeta sensivelmente a qualidade dos produtos alimentícios naturais e processados.

A inativação enzimática está associada a perda da especificidade reacional da molécula. A desnaturação proteica, caracterizada como reestruturação da molécula promove a perda da propriedade enzimática.

Considerações

As proteínas são consideradas nutrientes nobres por apresentarem variadas funções e somente ser utilizado como fonte de energia em situações drásticas de saúde. O principal objetivo deste capítulo é o leitor conhecer conceitos básicos de formação, propriedades químicas e potencialidades deste nutriente. Já foi possível observar que as proteínas tem similaridade aos carboidratos, por se tratarem de polímeros naturais, e assim associar algumas propriedades químicas dos mesmos.

Este livro inicia com uma reflexão para os profissionais interessados na ciência dos alimentos quanto a importância do alimento. Aqui, amplo para uma reflexão filosófica... A proteína é o nutriente “básico” que diferencia uma dieta, e as escolhas filosóficas da alimentação seguem pelo uso ou não de proteína animal. Foi mencionado que existem aminoácidos essenciais e não essenciais, e há na literatura controvérsias referente aos não essenciais. A proteína animal é considerada de alto valor biológico (fornece os aminoácidos essenciais), e poucos produtos vegetais apresentam proteína de alto valor biológico. A enorme variedade de proteínas e propriedades destas já identificadas me faz crer, que ainda podem existir alguns detalhes não percebidos que expliquem a “força” dos vegetais na nutrição humana...

Até o momento, foram abordados 3 grupos de nutrientes, água, carboidratos e proteínas e já foi percebido a grande variedade de compostos que formam a composição de um alimento...

Referências Bibliográficas

- BERG, A. *et al.*, *Food and Bioproducts Processing*, v.9 2, p.133–142, 2014.
- FENNEMA, O. R. *et al.*, *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- GARCÍA-SANCHEZ, G. *et al.*, *LWT - Food Science and Technology*, v. 60, p. 737-742, 2015.
- HE, Z. *et al.*, *European food research and technology*, v.241, n. 3, p.357-366, 2015.
- KOBLITZ, M. G. B - *Bioquímica de Alimentos* – Nova Guanabara, 2008.
- LIU, S. *et al.*, *Food Sci. Technol. Res.*, v.18, n.2, p.157–166, 2012.
- MCMURRY, J – *Química Orgânica* – 7ª Ed. Cengage Learning Ltda, 2008.
- MIQUELIM, J. N. *et al.*, *Food Hydrocolloids*, v.24. p. 98–405, 2010.
- PELEGRINE, D.H.G & GOMES, M.T.M.S., *Ciência e Natura*, v.30 n.1 p.17-25, 2008.
- PIDWIRNY, M. (2011). *Nitrogen cycle*. Retrieved from <http://www.eoearth.org/view/article/154864>.
- PRATT C.W. & CORNELLY, K. *Bioquímica Essencial*, Guanabara Koogan, 14aed, 2006.
- RODRIGUES, I.M. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, v.109, p.337–346, 2012.
- SIMMONS, M.J.H. *et al.*, *Journal of Food Engineering*, v. 79, p. 517–528, 2007.
- SOUZA, F. *et al.*, *Food research international*, v.49, n. 1, p.560-566, 2012.
- TARONE A. *et al.*, *Food and Bioproducts Processing*, v.9 1, p. 111–120, 2013.

A definição de lipídeo não segue características estruturais como as proteínas e carboidratos, e sim propriedades físicas (solubilidade). Assim, a maioria dos autores define os lipídeos sendo compostos de origem biológica solúveis em solventes orgânicos apolares e insolúveis em água. Sua estrutura molecular é constituída essencialmente de C, H, O; em algumas classes P, N, e S.

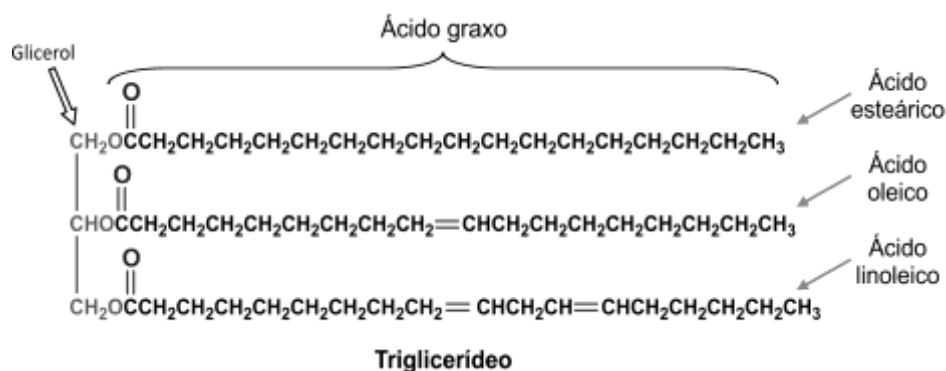
Nesta definição, compostos que são considerados lipídeos, ácidos graxos de cadeia muito curta (C1 – C4) são completamente miscíveis em água e imiscíveis nos solventes apolares. Alguns autores aceitam a definição acima, excluindo os compostos (C1 – C3) e por estar presente em gorduras de consumo diário C4 (ácido butírico) é uma exceção.

Os lipídeos são classificados como: **simples**, possuem em sua estrutura apenas C, H e O (ésteres de ácidos graxos); **compostos** (fosfolipídeos e glicolipídeos); **derivados** (obtidos após hidrólise dos lipídeos compostos e simples) representados por ácidos graxos, glicerol, esteróis, fitosteróis, vitaminas lipossolúveis e pigmentos.

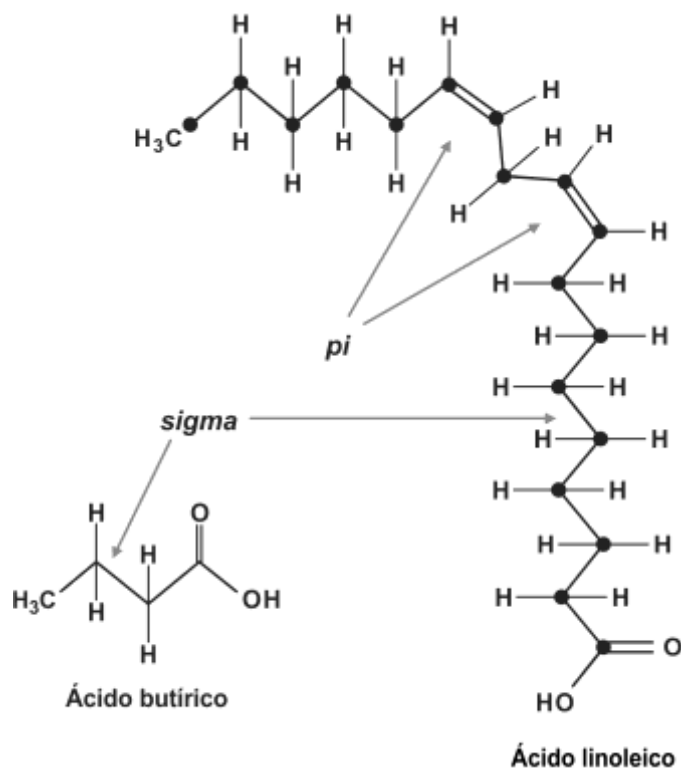
Observando a estrutura química dos diferentes lipídeos, uma classificação pode ser feita quanto à possibilidade da molécula em questão ser hidrolisada. Assim se dividem em 2 grupos, os semelhantes aos óleos e gorduras (basicamente compostos por triglicerídeos) que podem ser hidrolisados e os similares ao colesterol e demais esteróis que não se hidrolisam.

Quimicamente, os triglicerídeos são definidos como ésteres de ácidos graxos. Como tal, a hidrólise dos mesmos leva à formação de álcool e ácido. Assim as propriedades químicas e funcionais dos triglicerídeos são características dos ácidos graxos que o formam.

São conhecidos mais de 100 tipos de ácidos graxos e cerca de 40 são amplamente distribuídos na natureza. Geralmente estes compostos não são ramificados e apresentam de 12 a 20 carbonos em sua cadeia. Como cada triglicerídeo pode ter de 1 a 3 tipos de ácido graxo em sua composição, facilmente se percebe a grande variação de compostos que um alimento pode ter em sua fração lipídica.



Os ácidos graxos, quimicamente, são classificados em saturados e insaturados. Os ácidos graxos saturados apresentam apenas ligações simples, que são ligações sigma e os insaturados possuem duplas ligações onde uma é do tipo *sigma* e a outra do tipo *pi*.



Tipos de ligações nos ácidos graxos

A insaturação promove modificações nas propriedades químicas do composto. Observe a tabela a seguir que apresenta alguns ácidos graxos e os seus respectivos ponto de fusão. Analise inicialmente, os ácidos graxos saturados; quanto maior a ca-

deia da molécula, maior a temperatura para que a substância passe do estado sólido para o líquido. Ao analisar os ácidos graxos insaturados, também há uma correlação de aumento da cadeia com a temperatura de fusão. Mas, no caso das ligações insaturadas, elas também influenciarão na temperatura do ponto de fusão tanto pela localização na cadeia quanto pela quantidade de insaturações.

Ponto de fusão de diferentes ácidos graxos

Nome	Número de carbono	Ponto de fusão °C
SATURADOS		
Butírico	4	-7,9
Caproico	6	- 3,0
Caprílico	8	16,5
Capríco	10	31,6
Láurico	12	43,2
Mirístico	14	53,9
Palmítico	16	63,1
Esteárico	18	68,8
Araquídico	20	76,5
INSATURADOS		
Palmitoleico 16:1 ω 7	16	-0,1
Oleico 18:1 ω 9	18	13,4
Linoleico 18:2 ω 6	18	-12
Linolenico 18:3 ω 3	18	-11
Araquidônico 20:4 ω 6	20	- 49,5

Certamente, a composição dos triglicerídeos no alimento, também irá influenciar nas suas propriedades físicas. Assim há uma definição de óleos e gorduras em função do comportamento em temperatura ambiente. Os óleos estão na forma líquida e as gorduras na forma sólida. Com este conceito, é possível compreender que os óleos apresentam em sua composição maior proporção de ácidos graxos que possuem ponto de fusão baixo (normalmente os ácidos graxos insaturados) e as gorduras apresentam em sua composição, ácidos graxos com ponto de fusão alto (saturados), vide tabelas a seguir:

Composição de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais

	% Ácidos graxos saturados	% Ácidos graxos poliinsaturados	% Ácidos graxos monoinsaturados	Ponto de fumaça*
Óleo de canola	7	30	59	213 – 223
Óleo de girassol	10	40	45	226 – 232
Óleo de milho	13	59	24	204 – 212
Óleo de soja	14	58	23	226 – 232
Azeite de oliva	14	8	74	175 – 190
Óleo de algodão	26	52	18	218 – 228
Óleo de coco	87	2	6	170 – 177

* temperatura onde é perceptível a degradação lipídica por meio de fumaça branco-azulada.

Observe que o ponto de fumaça, assim como o ponto de fusão é influenciado pela composição dos ácidos graxos dos óleos, onde o grau de instauração aumenta o ponto de fumaça.

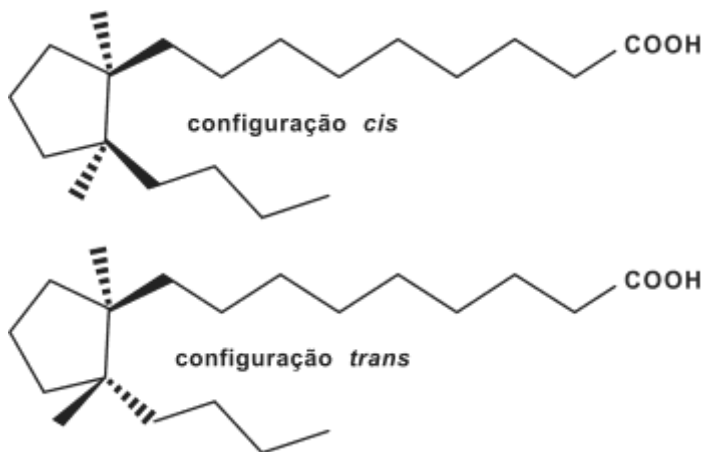
Interessante verificar que a composição em ácidos graxos saturados ocorre em maior proporção nas gorduras, corroborando na definição destas em se manter sólidas a temperatura ambiente.

Composição de ácidos graxos em diferentes alimentos

Alimento	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3	Temperatura solidificação
Manteiga de cacau	—	—	24	35	39	2	—	22°C
Azeite de Oliva	—	—	10 – 17	—	50 - 80	10	—	-6 a 2°C
Óleo de soja	—	—	11	3	25	55	6 - 9	-10 a -16°C
Óleo de girassol	—	—	8	5	20	65	1	-17°C
Óleo de algodão	—	1	25	2	18	53	—	-12 a -13°C
Óleo de milho	—	13	2	30	55	1,5	—	-10 a -20°C
Manteiga*	3	10	25	10	20	3	2	20 a 23°C
Sebo	—	2	25	20	45	2	—	31 a 38°C

* — 14% ács graxos com N° de carbonos igual ou menor que 12.

Compostos que apresentam duplas ligações podem gerar isômeros *cis-trans*. Estes isômeros se diferenciam pela “rotação” orbital, onde na posição *cis*, os orbitais da ligação pi estão paralelos, do mesmo lado. Na posição *trans*, os orbitais estão em lados opostos.

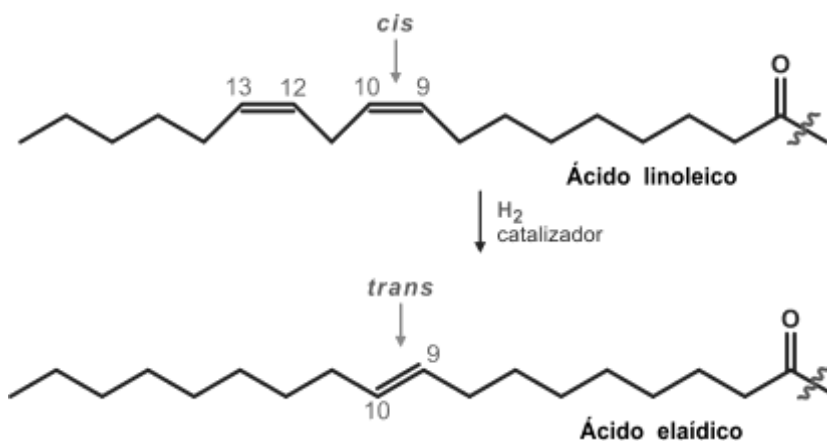


Isômeros *cis* e *trans* ácidos graxos insaturados

Os isômeros *trans* correspondem à forma molecular mais estável no ponto de vista termodinâmico, mesmo assim é o isômero *cis* mais encontrado naturalmente.

Propriedades químicas dos ácidos graxos

A hidrogenação é um processo químico de eliminação de grupos funcionais insaturados pela adição de átomos de hidrogênio. As principais fontes de hidrogênio utilizadas são o hidrogênio elementar (H_2) e os hidretos metálicos (por exemplo, o $NaBH_4$).



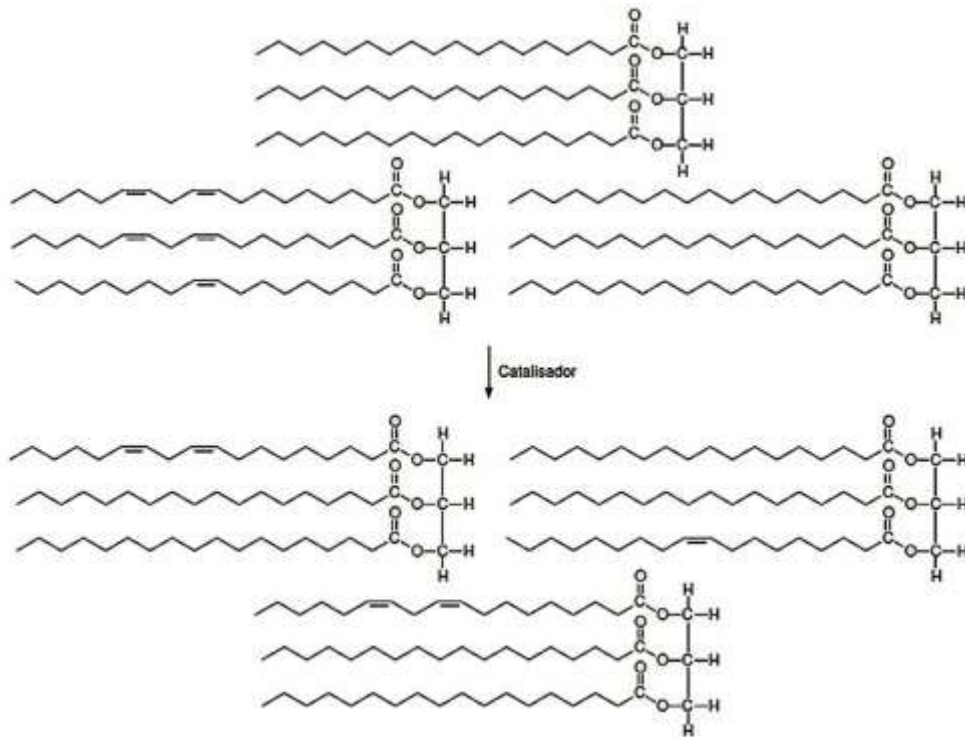
Hidrogenação ácido linoleico

Este processo promove alterações nas propriedades químicas e físicas dos ácidos graxos. Há redução do grau de insaturação e conseqüentemente mudanças no ponto de fusão. Imaginando que este processo pode ser aplicado em óleo, o que ocorre é a transformação de óleo em gordura, pois há o aumento de ácidos graxos saturados e redução dos insaturados.

A hidrogenação é muito utilizada pela indústria alimentícia, mas em virtude da associação dos ácidos graxos trans a diversas patologias vem ocorrendo redução no uso desta técnica.

Outro método para reduzir o grau de insaturação e também converter óleo em gordura é a interesterificação que é uma reação química que ocorre entre um éster e um álcool ou entre um éster e um ácido, sempre formando novo éster. Assim é um processo aplicado em alimentos onde ocorre a reação entre óleo e gordura.

Esta reação pode promover a saturação parcial ou total e por não formar isômero trans vem sendo mais utilizada no processamento de alimentos.



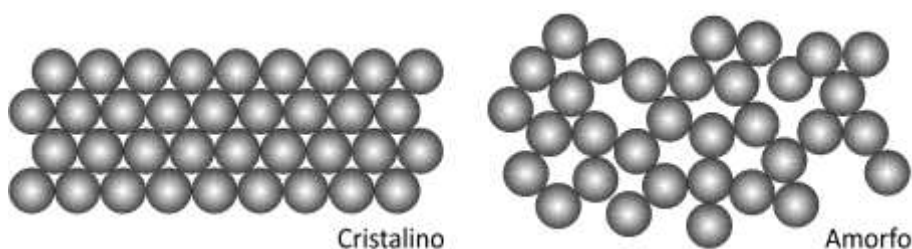
Reação de Interesterificação

A reação de interesterificação promove uma redistribuição dos ácidos graxos nas moléculas de triglicerídeos, resultando na modificação da composição triacilglicéridica. Existem dois tipos de interesterificação: a química e a enzimática. No processo

enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizadas. A interesterificação química ocorre na presença de um catalisador sendo o metóxido de sódio (MeONa) um dos mais aplicados.

O processo de interesterificação vem sendo amplamente empregado em substituição à hidrogenação por não promover a formação de ácidos graxos *trans*.

Observando as características químicas e físicas dos lipídeos, verifica-se a grande capacidade de interação que estes compostos apresentam. Uma destas é representada pela cristalização. Sólidos podem estar na forma de cristais, semicristais ou amorfo. Uma estrutura ordenada das moléculas caracteriza um sólido na forma cristalina, quando ocorre um desarranjo na estrutura molecular se estabelece a estrutura amorfa.



Sólido na forma cristalina e amorfa

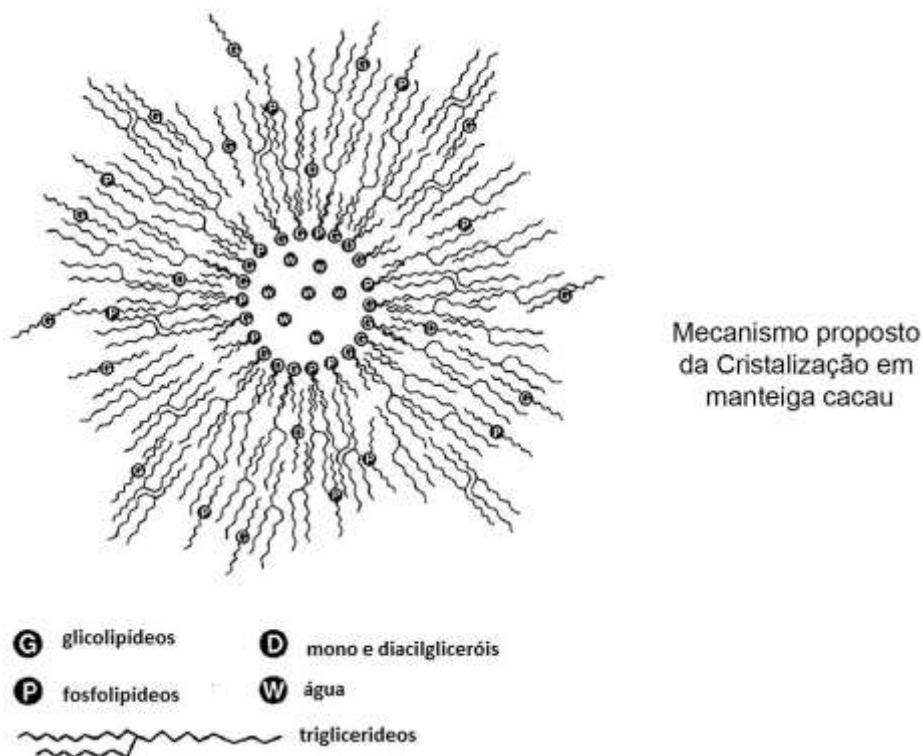
A complexidade e a flexibilidade dos triglicerídeos permitem diferentes “empacotamentos” do mesmo conjunto de moléculas, levando à existência de diferentes formas polimórficas. Para a cristalização ocorrer inicialmente há a supersaturação e posterior resfriamento. Alimentos com alto teor lipídico, como manteiga, margarinas, cremes vegetais e similares, devem apresentar proporção adequada entre as frações sólida e líquida para que o produto tenha a textura e a funcionalidade desejada, mantendo a forma cristalina dos cristais de gorduras formados.

As principais forças que levam à formação da rede cristalina são as forças atrativas de London & Van der Waals. Devido a interações atrativas entre os cristais, estes tendem a formar aglomerados. A velocidade de formação dos cristais, o crescimento e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras.

O processo de cristalização é dividido em duas fases: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis. Um núcleo cristalino começa a crescer pela incorporação de outras moléculas, no cristal em crescimento. Muitos fatores influenciam a cristalização dos lipídeos, especialmente a maneira como estes são resfriados a partir de seu estado líquido, pois quando um óleo é resfriado, uma fase

sólida se separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da taxa de resfriamento e das temperaturas inicial e final.

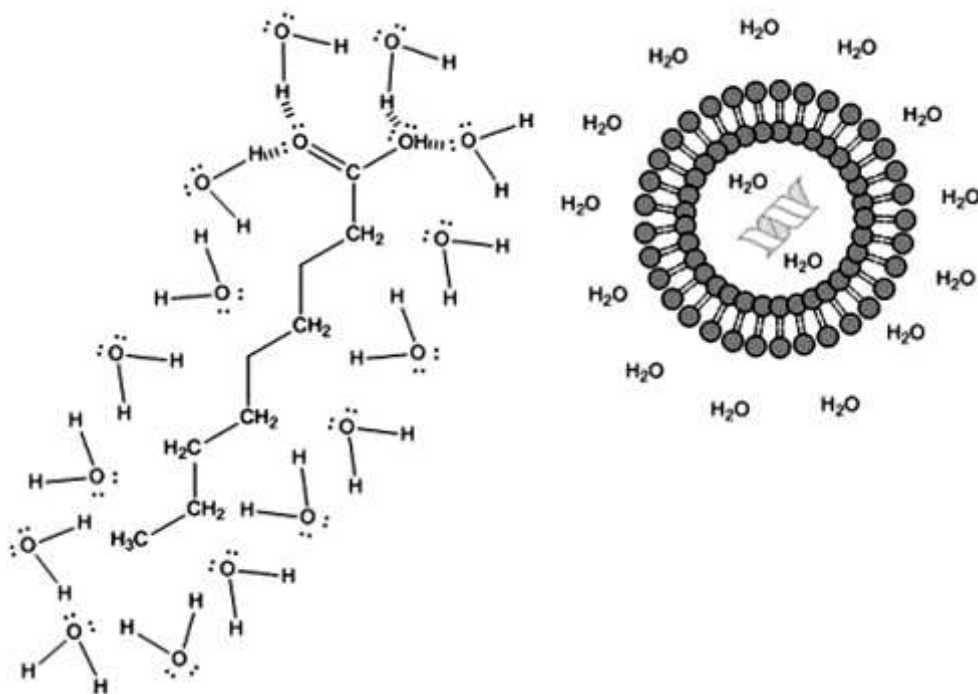
Basicamente, durante o resfriamento, as forças de interação entre as moléculas vão influenciar na “organização” estrutural do cristal, permitindo assim manter as características sensoriais e reológicas do produto. A figura a seguir, proposta por Dimick (citado por Akoh & Min, 2002), mostra a associação de compostos anfífilicos com pequenas quantidades de água na manteiga de cacau, servindo como núcleo para a cristalização (nucleação).



A solubilidade dos ácidos graxos também irá influenciar nos processos tecnológicos. Já foi visto que a solubilidade é um mecanismo de interação com o solvente. Os triglicerídeos apresentam características hidrofóbicas, não sendo favorecida a interação com a água, mas são lipofílicos, alta interação com compostos apolares. A solubilidade dos demais lipídeos complexos e derivados irá depender dos grupamentos hidrofílicos disponíveis, no que diz respeito a água.

O ácido graxo apresenta parte da molécula com propriedade polar, o grupamento carboxílico e parte apolar, a cadeia carbônica. Muito simples entender que quan-

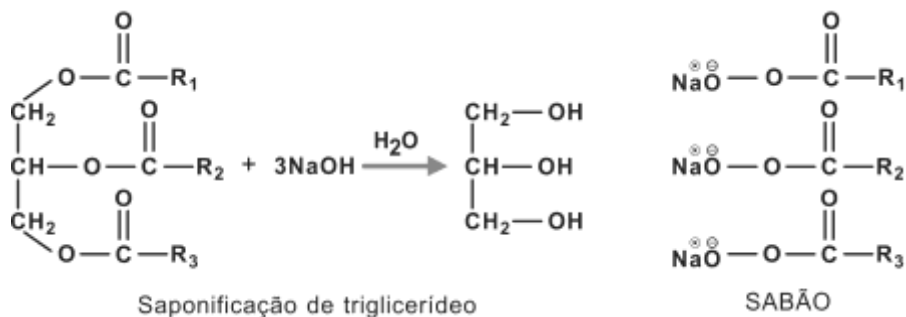
to maior a cadeia carbônica mais difícil a interação com a água. Os surfactantes irão promover a interação dos lipídeos com a água (figura a seguir).



Interação hidrofóbica e hidrofílica (grupamento carboxila e surfactante).

Por sua grande diversidade de compostos, as técnicas de determinação da fração lipídica de um alimento está associada a extração por solvente. A clássica, Soxhlet, é feita com éter ou clorofórmio em refluxo por 6 horas.

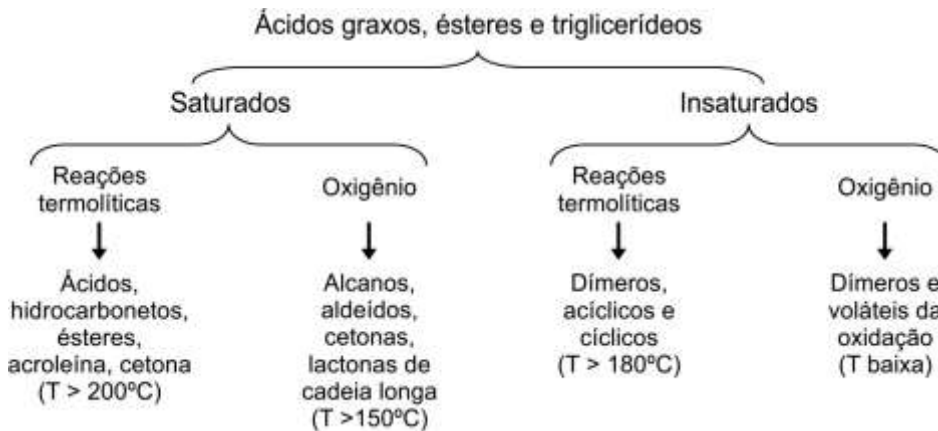
Os ácidos graxos, ao serem neutralizados formam sais e esta reação é conhecida como saponificação, pelo sal formado apresentar propriedade detergente.



Ação do calor nos óleos e gorduras

Mudanças na indústria de alimentos reduziram o uso da fritura nos processos tecnológicos, mas ainda assim, este é um dos principais meios de preparação de alimentos. Já foi mencionado que há uma grande variação na composição da fração lipídica dos óleos e gorduras, conseqüentemente o comportamento frente ao calor é diferenciado.

As mudanças físicas que ocorrem no óleo ou gordura durante o processo de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. As alterações químicas envolvem: hidrólise formando ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou oxidação formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos hidróxidos e cetonas.



Esquema geral da decomposição térmica dos lipídeos

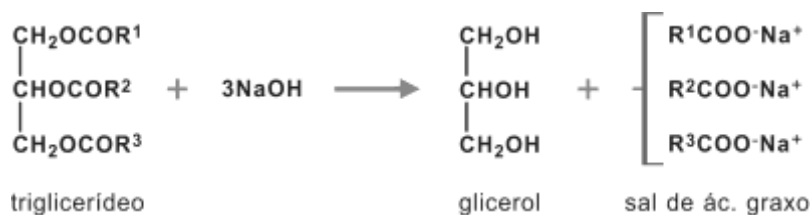
Observe que as reações de degradação pela ação do calor (termolíticas) nos ácidos graxos ocorre em temperaturas elevadas. Quando a decomposição ocorre por processo oxidativo, no caso dos ácidos graxos saturados é necessária ação térmica conjunta e em temperatura superior a 150°C. Já os ácidos graxos insaturados oxidam em temperatura ambiente. Com isto a fritura irá promover reações de decomposição por ação do calor e também oxidação em ambos os tipos de ácidos graxos. Certamente que quanto maior a exposição ao calor, maior o grau de degradação dos compostos.

O tipo de alimento usado para a fritura também irá influenciar no processo de degradação dos óleos e gorduras. A acrilamida, substância que vem sendo associada a diversas patologias é formada espontaneamente em alimentos ricos em carboidra-

tos quando são fritos, cozidos ou assados em temperaturas acima de 120 °C. Um dos alimentos mais estudados para o controle de formação da acrilamida é a batata. A composição dos óleos irá influenciar na formação deste composto. O óleo de palma, quando comparado ao óleo de girassol, forma maiores quantidades de acrilamida nas batatas fritas; o azeite de oliva, quando comparado ao óleo de milho, também apresenta essa característica.

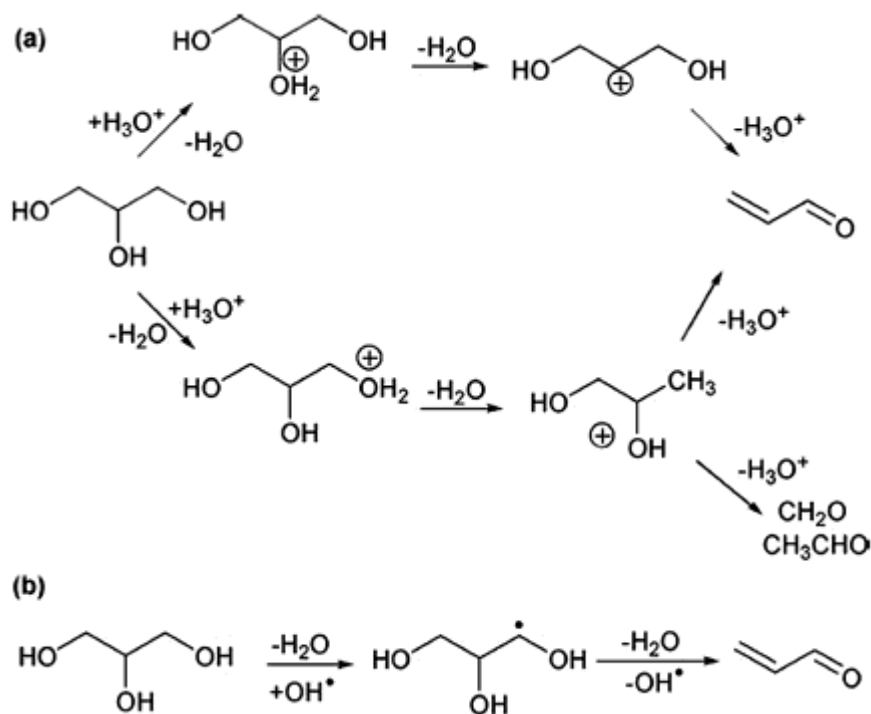
A fritura não irá somente promover a degradação lipídica. O alimento ao entrar em contato com este meio também irá passar por degradações químicas envolvendo proteínas e carboidratos, levando à liberação da água que passará para o meio de fritura, óleo. Este, na presença da água estimulará reações de hidrólise dos triglicerídeos e reações sequenciais. Os produtos da decomposição dos óleos são absorvidos pelo alimento. Este processo físico químico que envolve a fritura é desejável pela formação dos compostos relacionados às características sensoriais do alimento, mas se torna indesejável com o acúmulo de substâncias tóxicas oriundas da decomposição dos lipídeos.

A reação de hidrólise dos triglicerídeos caracteriza o ranço hidrolítico que pode ocorrer por ação térmica e/ou enzimática. Além da temperatura, variações do pH influenciam nesta degradação.



Hidrólise triglicerídeo em meio alcalino

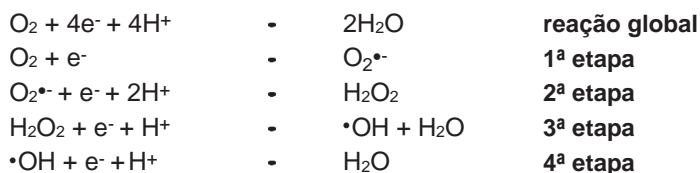
A acroleína é um dos muitos compostos formados pela cascata da degradação lipídica e também apresenta ação tóxica ao organismo. O mecanismo de formação do glicerol foi demonstrado por Benjamin et al, 2010. São propostos dois mecanismos, um por via iônica (a) e outra via radical livre (b).



Mecanismos para formação da acroleína.

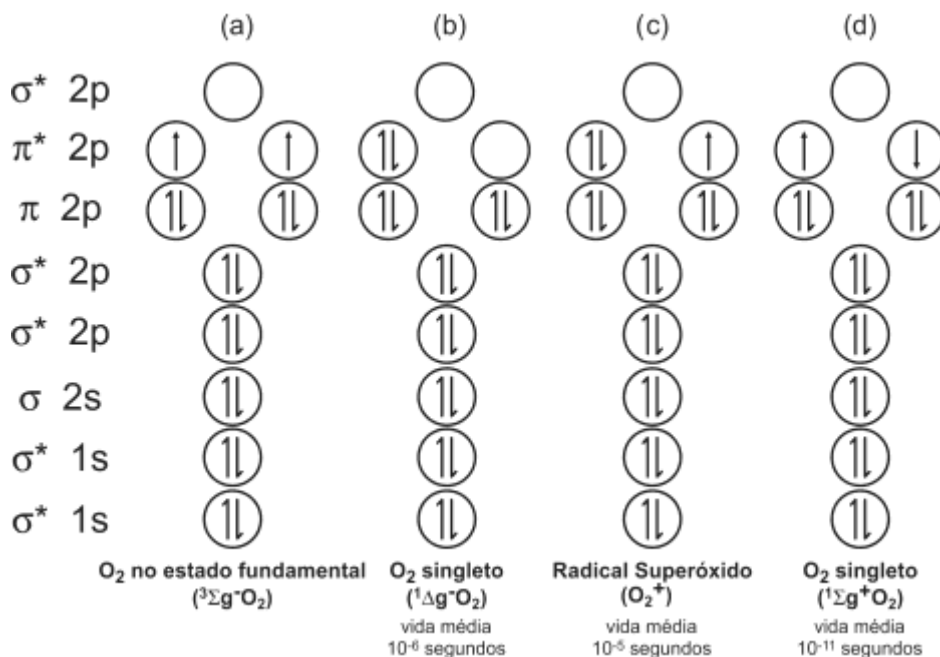
A oxidação lipídica envolve reações complexas induzidas por oxigênio que podem ser facilitadas pelo calor, radicais livres, luz, pigmentos fotossensibilizantes, e íons metálicos. O termo oxidação lipídica é geralmente associado a interações das espécies reativas de oxigênio (ERO) e os ácidos graxos insaturados. Pode ocorrer por auto-oxidação ou foto oxidação. A diferença entre os dois processos está vinculada ao meio que o alimento se encontra e também pelos diferentes estados orbitais da molécula de oxigênio, ou seja, formas singleto ou tripleto.

As ERO são compostos naturalmente formados durante o processo de respiração celular. Sucessivas reações ocorrem para redução do oxigênio até a formação da água e conseqüentemente as ERO são produzidas. Estas, que podem também ser radicais livres, são naturalmente eliminadas pelo organismo através de “varredores” naturais, como os bioativos. Vários estudos associam o acúmulo das ERO com diversas patologias.



Reações de Formação das ERO durante o processo respiratório.

O oxigênio é um átomo de número atômico 8 onde sua forma molécula O_2 é um gás. Esta forma eletrônica é conhecida como oxigênio fundamental ou tripleto, é a de mais baixa energia. Por um acréscimo de energia, o oxigênio pode gerar uma forma mais reativa denominada oxigênio singleto. Este pode se apresentar com dois tipos de distribuição eletrônica:



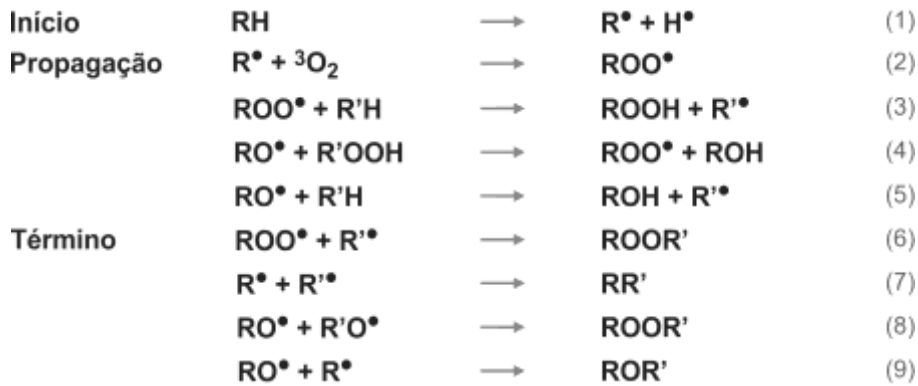
Estados orbitais da molécula de O_2 (Ribeiro *et al.*, 2005)

Estes compostos de oxigênio singleto apresentam reatividade muito superior à forma tripleto e mesmo com tempo de vida ínfimo podem promover grandes degenerações no organismo, por propiciar a peroxidação lipídica das membranas celulares levando à perda da seletividade, consequentemente morte celular.

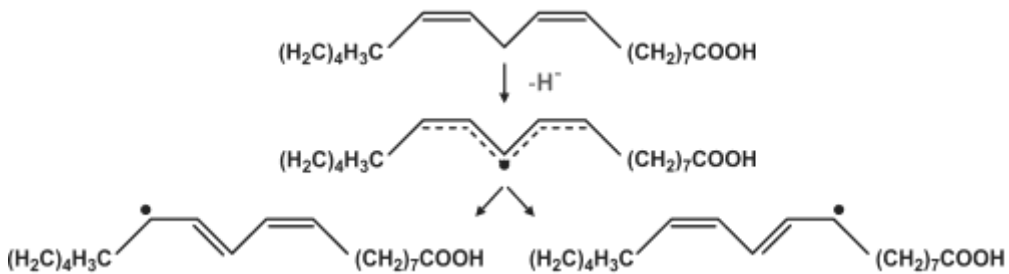
A formação do oxigênio tripleto a partir do singleto pode ocorrer por processos químicos, ação enzimática, descarga gasosa, e decomposição de hidroperóxidos.

Nos alimentos, na maior parte das vezes, a formação do oxigênio singlete ocorre por interação com luz, fotossintetizadores e oxigênio tripleto. A reação dos ácidos graxos insaturados com o oxigênio singlete é autocatalítica e pode prosseguir em ritmo acelerado. A auto-oxidação não depende da formação do oxigênio singlete e tem seu início com a conversão do ácido graxo em radical livre. Os peróxidos formados também são compostos extremamente reativos e com isto reagem com os ácidos graxos, preferencialmente os insaturados, levando à formação de hidroperóxidos e novos radicais livres. Este mecanismo caracteriza a fase de PROPAGAÇÃO.

Os hidroperóxidos se degradam por etapas formando numerosos compostos desta decomposição. Estes podem participar de novamente para a formação de radicais livres ou gerar novos compostos de decomposição, caracterizando o término do ciclo oxidativo.



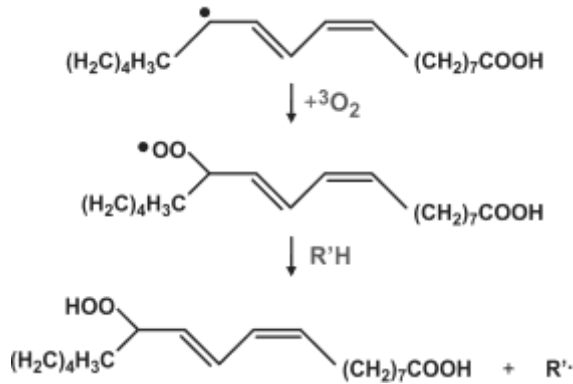
Etapas da auto-oxidação lipídica



Auto-oxidação do ácido linoleico

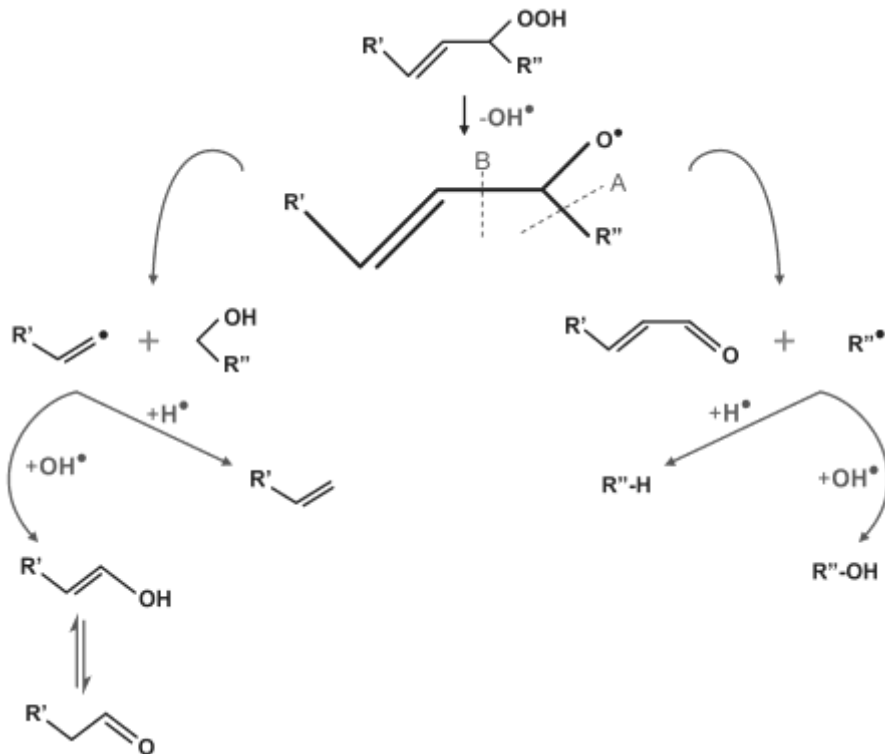
A figura acima, auto-oxidação do ácido linoleico apresenta formas de radicais livres que são gerados no início da oxidação. Estes na presença de oxigênio tripleto leva a formação dos peróxidos que reagem com ácidos graxo formando os hidro-

peróxidos. A presença dos hidroperóxidos indica o processo primário da oxidação lipídica.



Formação hidroperóxido a partir auto-oxidação ácido linoleico

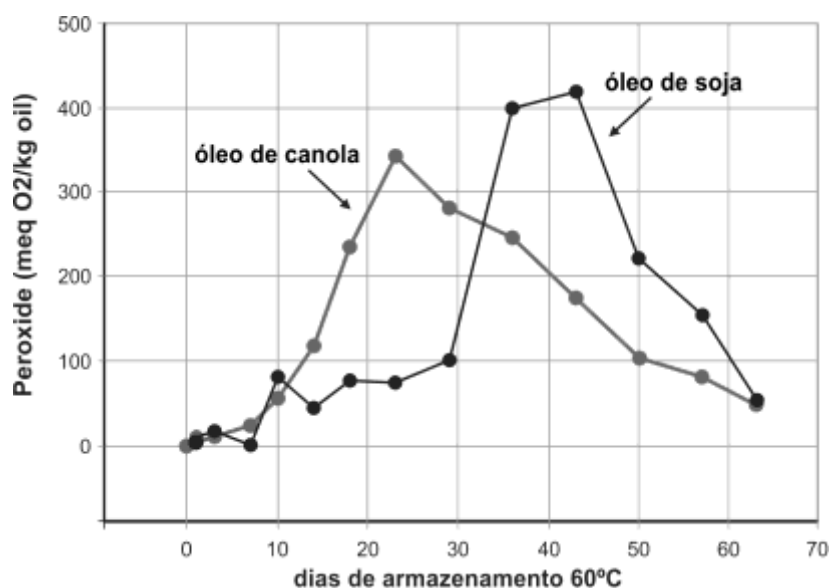
A degradação dos hidroperóxidos forma a cascata de produtos da degradação lipídica



Mecanismos de degradação de hidroperóxidos (KerRihaRd *et al.*, 2015)

As reações de oxidação nos alimentos irão influenciar tanto a fração lipídica como também proteínas e carboidratos. Os diversos produtos da degradação lipídica, por apresentar alta reatividade química podem influenciar na oxidação de outros nutrientes.

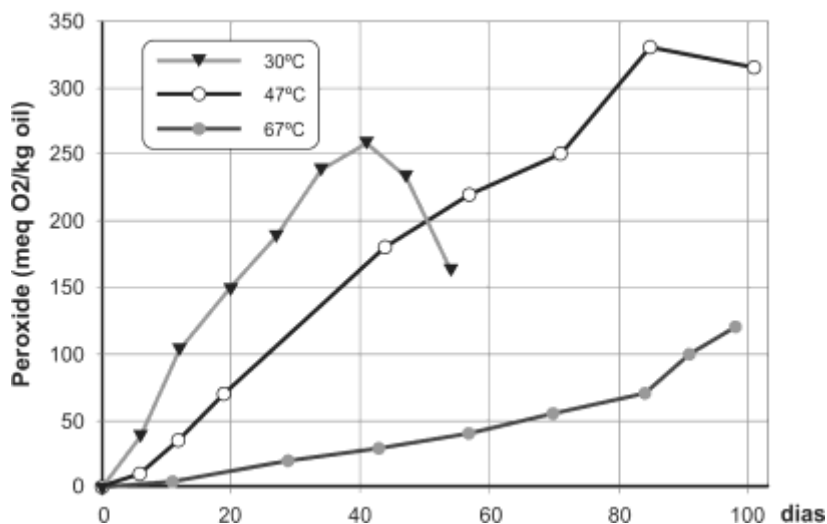
A auto-oxidação é própria dos ácidos graxos insaturados assim o grau de insaturação é proporcional ao favorecimento da oxidação, ou seja, quanto mais ácidos graxos insaturados, maior probabilidade da degradação lipídica ocorrer. Interessante que pequenas variações na composição dos ácidos graxos em um alimento influenciam na estabilidade quanto à oxidação lipídica. Mantendo mesmas condições de armazenamento dos óleos de soja e canola, observa-se que a fase de “propagação” da degradação lipídica para o óleo de canola iniciou com 15 dias de armazenamento e para o óleo de soja 30 dias.



Degradação lipídica de óleos de canola e soja durante armazenamento (KeRRihaRd *et al.*, 2015)

O óleo de canola tem aproximadamente 89% de ácidos graxos insaturados e o óleo de soja 81%. Será que esta pequena diferença no conteúdo total de ácidos graxos insaturados é a única responsável pela maior estabilidade do óleo de soja durante o armazenamento? É importante considerar também o perfil dos ácidos graxos.

A temperatura é um fator que ativa toda reação química, assim o aumento da temperatura acelera a degradação lipídica por oxidação. Observe que com o aumento da temperatura a fase de término, caracterizada pela degradação dos peróxidos, foi em tempo inferior às demais condições de armazenamento.



Degradação de peróxidos de óleo de girassol em diferentes condições de armazenamento (fase de término) (KerrihaRd *et al.*, 2015)

A isoterma de Labuza (*Parte I / Capítulo I – A água como fonte de vida*, pag. 29) indica que há um aumento significativo da velocidade da reação de oxidação lipídica, em atividade água inferior a 0,1. Ainda não está bem estabelecida a razão pela qual a oxidação aumenta, mas acredita-se que está relacionada à ação catalítica dos metais pró oxidantes bem como a ação enzimática.

Os agentes pró-oxidantes representam substâncias e meios que podem favorecer os processos de oxidação. Os metais de transição representados pelo cobre, ferro, manganês e níquel, mesmo em baixas concentrações, são potentes pró-oxidantes, reduzindo a velocidade de indução aumentando a de oxidação. Estes metais podem atuar acelerando a degradação dos hidroperóxidos, reagindo diretamente com o substrato não oxidado, formando radical livre e ativando a conversão do oxigênio tripleto à singleto. As radiações violeta e ultravioleta também são agentes pró-oxidantes eficazes promovendo a formação de oxigênio singleto. A temperatura, bem como alguns pigmentos, como já mencionados, agem como pró-oxidantes.

Da mesma forma que existem os agentes pró-oxidantes, mecanismos de defesa do processo oxidativo são caracterizados como antioxidantes. Os antioxidantes podem atuar diretamente na reação de oxidação ou inibir a ação dos agentes pró-oxidantes.

Os tocoferóis representam o mais importante grupo de antioxidantes naturais. Estes compostos reagem com o radical peróxido, que é formado no início do processo de oxidação, evitando que esta se propague. Certamente que por se tratar de uma reação de oxi-redução, o tocoferol ao reagir com o peróxido leva a formação de

um radical denominado α tocoferol. Este radical é menos reativo que o radical peróxido. A temperatura pode interferir na ação antioxidante deste composto.

Os antioxidantes sintéticos, como BHT (hidroxitolueno butilado) e BHA (hidroxianisol butilado), são compostos fenólicos que também atuam na redução do peróxido impedindo a propagação da oxidação. Estes compostos podem, em função dos processos tecnológicos, passar por degradação e alguns destes produtos também atuar como agentes antioxidantes.

A pressão e força de cisalhamento também são fatores que influenciam na oxidação lipídica.

Considerações

Vários aspectos mencionados neste capítulo servirão para compreender os cuidados a serem tomados durante os processos tecnológicos na fabricação e armazenamento de alimentos. Sempre tenha em mente os conceitos básicos e as interações químicas destes componentes, entendendo que o mais importante é poder visualizar a estrutura de um alimento como sendo um grande complexo de moléculas, que se mantém em equilíbrio graças as diversas formas de interação química que permite que o alimento se mostre como um sistema em perfeito equilíbrio. Isso é o que ocorre naturalmente... Cada processo aplicado necessita de estudos que garantam que este equilíbrio seja mantido.

Referências Bibliográficas

- AKOH, C.C. & MIN, D.B. *Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, 2ª Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- AGUEDO, M. *et al.*, *Food technology and biotechnology*, v. 42 (4), p. 327-336, 2004.
- BENJAMIN, K. *et al.*, *Green Chemistry*, v. 12(12), p. 2079-2098, 2010.
- FENNEMA, O. R. *et al.*, *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- FREIRE P. *et al.*, *Revista de Nutrição*, v. 26 (3), p. 353-358, 2013.
- INCHINGOLO. R. *et al.*, *Lipid Technology*, v. 25 (3), p. 59-61, 2013.
- KERRIHARD, L.A. *et al.*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 92 (8), p. 1153-1163, 2015.

- KERRIHARD, L.A. *et al.*, *European journal of lipid science and technology*, v.117, p.1-14, 2015.
- LAGUERRE, M. *et al.*, *Progress in Lipid Research*, v.46, p.244-282, 2007.
- LEMMENS, L. *et al.*, *Trends in Food Science & Technology*, v.38, p. 125-135, 2014.
- MAQSOOD, S. *et al.*, *LWT - Food Science and Technology*, v. 63, p.953-959, 2015.
- MARTÍNEZ-YUSTA, A. *et al.*, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, v.13 (5), p.838-859, 2014.
- MCMURRY, J – *Química Orgânica* – 7^a Ed. Cengage Learning Ltda, 2008.
- MEDINA-MESA, I. G. *et al.*, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.22, p. 1-10, 2014.
- MENDONÇA, M.A. *Efeito do binômio tempo/temperatura sobre a fração lipídica de óleos vegetais submetidos a processo de fritura*, 2008, 89f, Dissertação, UNB, 2008.
- PINGRET, D. *et al.*, *Food Control*, v. 31, p. 593-606, 2013.
- PINHO, D.M. M.; SUAREZ, P.A. Z. *Revista Virtual de Química*, v.5 (1), p.47-62, 2013.
- PRATT C.W. & CORNELLY, K. *Bioquímica Essencial*, Guanabara Koogan, 14aed, 2006.
- REIS, L.S. *et al.*, *Boletim Ceppa*, v.32 (1), jan./jun, 151-161, 2014.
- RIBEIRO, S. M. S. *et al.*, *Bioscience Journal*, v.21 (3), p. 133 – 149, 2005.
- RODRIGUEZ-RACT *et al.*, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30(1), p. 258-267, jan.-mar. 2010.
- ROGINSKY, V. & LISSI, E.A., *Food Chemistry*, v.92, p.235-254, 2005.
- THEODORIDOU, K. *et al.*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.63 (22), p.5476-5484, 2015.
- WAGNER, K.H. *et al.*, *Food Chemistry*, v. 108, p.1054-1060, 2008.
- WANG, Y. *et al.*, *The British journal of nutrition*, v.110(8), pp.1369-83, 2013.

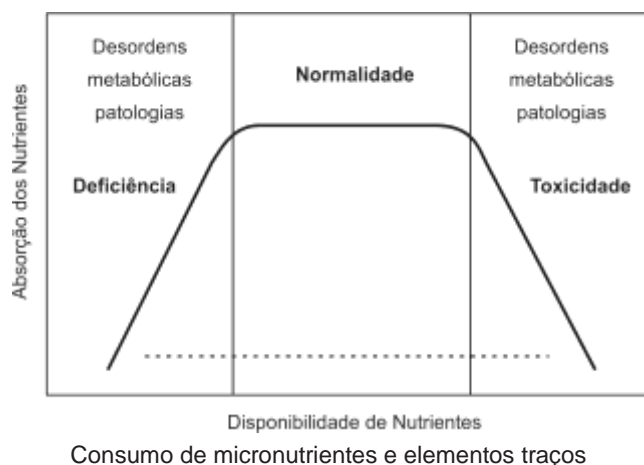
Capítulo V | *Micronutrientes inorgânicos*

Foi visto que uma gama de compostos orgânicos faz parte da composição de um alimento e estes estão distribuídos pelas frações de carboidratos, lipídios, proteínas e compostos bioativos. Proporcionalmente, estas frações junto com a água correspondem no mínimo 99% do alimento sendo cerca de 1% relacionado aos compostos inorgânicos representados como micronutrientes inorgânicos e elementos traços.

Os micronutrientes inorgânicos estão na proporção de até 1% do peso corporal do homem e os chamados elementos traços corresponde aos minerais que estão em proporção inferior a 50mg/Kg do peso corporal, com exceção do Ferro que apresenta concentração ligeiramente maior, 60mg/Kg peso corporal, mas está classificado no grupo por suas funções fisiológicas.

Estes compostos podem ser constituinte estrutural como hemoglobina (Fe) e vitaminas (Co); co-fator de metaloenzimas como arginase (Mn) e glutathion peroxidase (Se) ou proteína não enzimática (Ferritina). Possuem grande participação no sistema de defesa natural das espécies reativas de oxigênio (E.R.O.), atuando direta ou indiretamente.

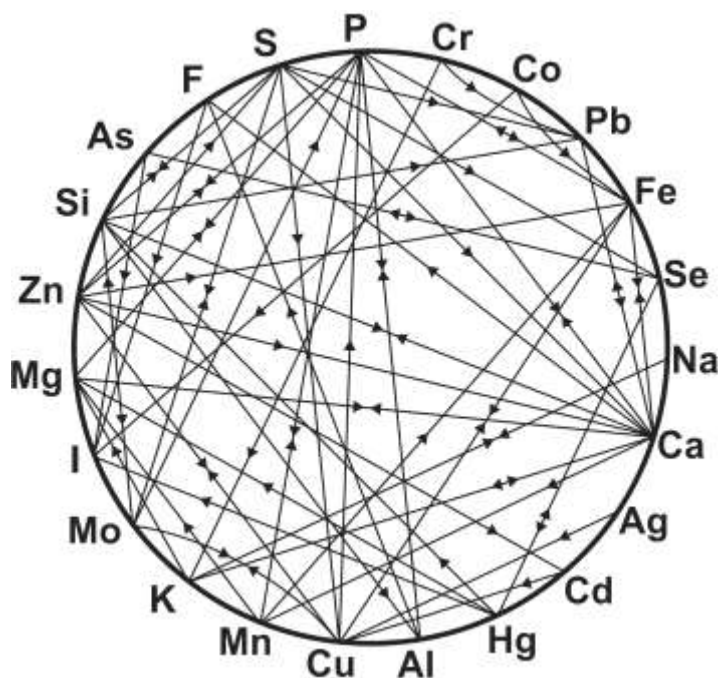
Mesmo sendo necessária quantidade ínfima destes compostos, a carência ou excesso de consumo levam a desordens metabólicas promovendo doenças.



A figura apresentada é uma representação esquemática do comportamento do organismo vivo em relação a absorção e disponibilidade de nutrientes. No caso dos micronutrientes inorgânicos e elementos traços, a “disponibilidade” não está associada somente a quantidade que estes se encontram no alimento, pois a forma química e as diferentes interações que ocorrem com estes compostos vão influenciar na absorção dos mesmos.

A biodisponibilidade é definida como a fração do nutriente que é aproveitada pelo organismo através da absorção em relação ao teor total consumido. A presença de vários minerais em um alimento pode causar reações adversas de natureza competitiva (antagonismo no processo de absorção) ou complementares (sinergismo no processo de absorção). O antagonismo pode ocorrer quando os minerais apresentam similaridade na estrutura eletrônica, raio iônico, número de coordenação, configuração geométrica e ligantes transportadores.

A figura a seguir apresenta esquema de sinergismo e antagonismo entre os minerais. Setas apontadas na mesma direção representa SINERGISMO. Já as setas em sentido contrário indicam interferência mútua ou ANTAGONISMO.

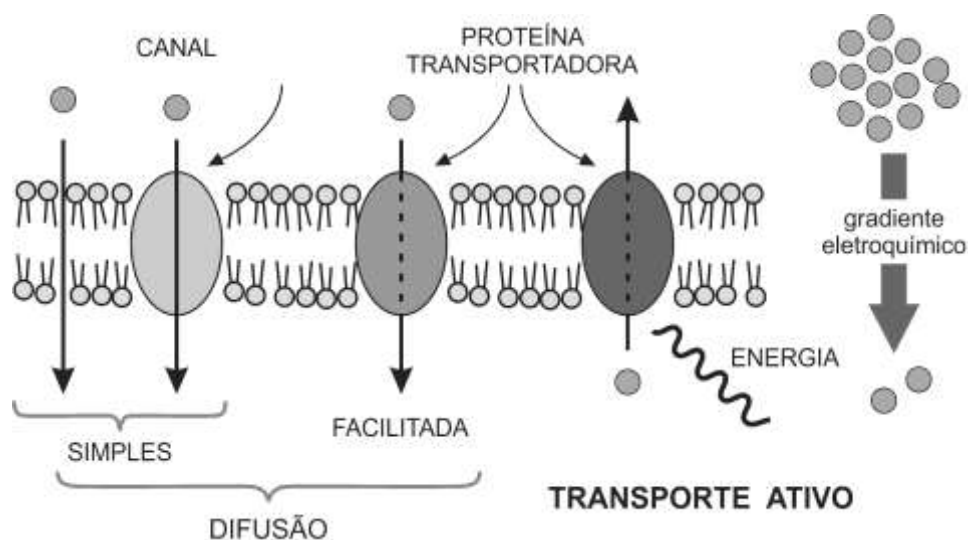


Sinergismo e Antagonismo entre os minerais (www.icmag.com)

O processo de absorção dos minerais ocorre por difusão simples ou facilitada e por transporte ativo.

No processo de difusão simples há uma transferência dos minerais, como moléculas ou íons, através dos espaços intermoleculares sem qualquer interação com as proteínas transportadoras das membranas. Quando ocorre a interação com a proteína transportadora, que auxilia no transporte da molécula ou íon, a difusão é facilitada.

O transporte de moléculas ou íons feito através de proteínas transportadoras que “cedem” energia a substância transportada para o movimento contra gradiente eletroquímico é conhecido como transporte ativo. Este é dividido em dois tipos, primário e secundário, de acordo com a fonte de energia utilizada. No transporte ativo primário, a energia é derivada diretamente da degradação do trifosfato de adenosina (ATP) ou de qualquer outro composto de fosfato rico em energia. Já no secundário, a energia é derivada, secundariamente, de gradientes iônicos que foram criados, primariamente, por transporte ativo primário.



Mecanismo de transporte dos minerais

O mecanismo de transporte pela membrana pode ser associado a absorção por qualquer ser vivo, ou seja, nutrição humana e também vegetal.

O importante é observar que o processo de absorção está intimamente ligado às características químicas das moléculas ou íons a serem transportados, e assim, fica fácil entender as interações químicas de antagonismo e sinergismo, e como estas irão facilitar na compreensão de diversos fatores associados aos alimentos como processamento tecnológico, rotas metabólicas e também os fatores antinutricionais associados aos micronutrientes inorgânicos. É sabido que a ação antinutricional de taninos e fitatos está baseada na capacidade de formar complexos insolúveis com minerais; se mecanismos físicos e/ou químicos influenciam na “estabilidade destes compostos”,

interferirá na biodisponibilidade dos minerais. Diversos estudos promovem modificações no processamento de grãos e leguminosas, visando melhorar biodisponibilidade dos minerais.

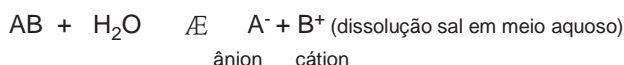
Já foi mencionado que a forma química dos minerais bem como as características particulares referentes a tamanho, carga iônica e potencial redoxi vão definir os mecanismo de absorção dos mesmos.

Considerando que a água está presente em todos os sistemas biológicos, certamente o nível de interação do mineral com este meio irá influenciar nos processos de absorção consequentemente, biodisponibilidade. Em geral, os minerais na forma elementar são insolúveis em água, caracterizando a ausência desta forma química nos alimentos. Assim, para os minerais se tornarem solúveis na água devem estar na forma de íons livres (Na^+ , Cl^- , K^+) ou complexados com compostos orgânicos.

Minerais na forma de íons livres

Por definição um ácido de Bronsted é uma substancia que doa prótons e uma base de Bronsted é uma substancia que aceita prótons.

O sal é um composto químico que em solução aquosa libera um cátion diferente do íon H^+ ou um ânion diferente do íon OH^- . Assim, quando uma base reage com um ácido ocorre a reação de neutralização com a formação de um sal e da molécula de água.



No alimento encontramos os íons na forma livre pela dissociação de compostos salinos no meio aquoso.

A presença dos íons livres no alimento é influenciada pela força iônica do meio, ou seja, a quantidade de íons existente irá interferir no comportamento da dissolução do composto salino. O pH também interfere. Assim, a forma que o mineral se encontra no alimento ácido, base ou sal pode variar com alguns processamentos tecnológicos. Alterações de pH, temperatura, pressão, adição de outros compostos salinos, enfim, todos os procedimentos que podem influenciar na interação química, pode levar a redução do teor de um mineral, ou interferir na biodisponibilidade.

Minerais quelados

Os minerais podem formar complexos com as moléculas orgânicas presentes nos alimentos. A complexação ocorre quando há uma “união” entre uma molécula receptora de pares de elétrons (íons metálicos) com um doador de pares de elétrons (moléculas orgânicas), denominadas ligantes.

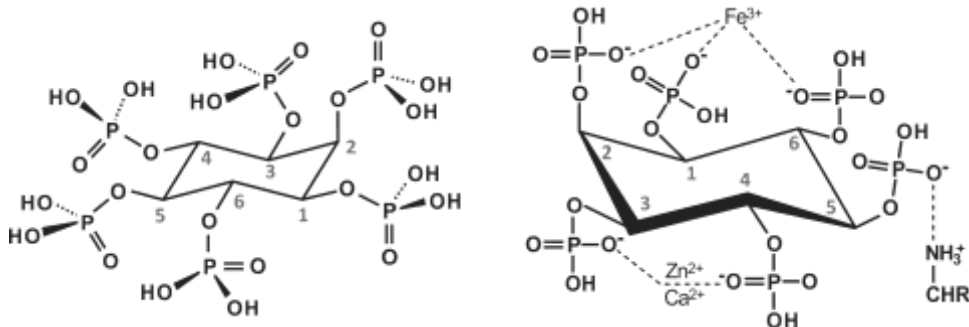
Os ligantes competem entre si na captação dos íons metálicos e assim formam compostos de diferentes estabilidades. O íon metálico buscará pelo ligante que forma o composto de maior estabilidade.

A concentração dos íons metálicos no meio, bem como a carga iônica, pH e força iônica influenciarão no processo de complexação.

Minerais na forma de compostos insolúveis

Sabendo da grande importância da água nos processos de interação dos nutrientes nos alimentos, a formação de compostos metálicos insolúveis promoverá um comprometimento no aproveitamento destes nutrientes.

Compostos orgânicos como o ácido fítico, que leva à formação de fitatos, bem como oxalatos, fibras e polifenóis podem reduzir a biodisponibilidade do mineral ao formar complexos insolúveis.



Ácido fítico e estrutura do fitato com possíveis interações com nutrientes

Os complexos de fitato–M são insolúveis, quando o fitato está com 5 ou 6 moléculas de P. Hidrólise da molécula, por enzimas, força cisalhamento, calor entre outros, favorecem a biodisponibilidade por reduzir formação de complexos insolúveis.

Considerações

Diversas formas químicas de micronutrientes inorgânicos existem em um alimento e todas apresentam funções específicas. Após o processo de absorção, como se comportam estes minerais? Esta, normalmente, é a pergunta de maior interesse. Mas, como cientista de alimentos, o importante é perceber a forma que cada nutriente está na matriz alimentícia, mecanismos de interação dos minerais para conhecer melhor a biodisponibilidade.

Para ter uma ideia do grau de complexidade das interações químicas e formas que os minerais estão nos alimentos é apresentada a tabela a seguir, exemplificando os íons cálcio e ferro.

Formas químicas e interações de Ca e Fe em alimentos

Mineral	Forma química	Mecanismos de interação
Ca ⁺⁺	Íons livres e complexos fosfatos, fitatos, caseínas, fosfo-caseinatos, hidroxapatitas, citratos, sulfatos, carbonatos, ascorbatos, oxalatos, pectinatos, complexos com fosfolípídeos, proteínas ligantes com cálcio.	Proteínas/peptídeos/aminoácidos – ligações com grupamento carboxílico da cadeia lateral; ligado a complexos fitato-proteína Parede celular / fibras – ligações com grupamento carboxílico da pectina, hidroxilas e carboxilas de lignana Ácidos graxos de cadeia curta – complexos com cálcio livre
Fe ^{+2/} Fe ⁺³	Hidróxidos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, proteínas heme e não heme, lactoferrina, transferrina, ferritina, fitatos, complexado por taninos e polifenóis, ascorbatos, citratos, fosfatos, complexos com frutose, manitol, xilose e sorbitol, lactatos, piruvatos, complexos com fosfolípídeos e aminoácidos	Proteínas/peptídeos/aminoácidos – ligação com N e S (cisteína, histidina, lisina), redução do íon férrico à ferroso por cisteína e glutatona, complexos com fosfovitina (gema ovo) e conoalbumina (clara ovo) sendo ligantes similares a lactoferrina ou transferrina, peptídeos ligantes formados durante cocção de carnes e peixes Parede celular / fibras – ligações com parede celular de bactérias, fibras, lignina e hemicelulose Taninos/polifenóis – formação de complexos e polímeros Gordura – formação de sabão, ligação com ácidos graxos livres e fosfolípídeos Minerais interferentes – Co e Mn compartilham mesma via de adsorção, cálcio age como antagonista, inibindo absorção.

Simplificando a tabela acima, vários compostos coexistem no alimento e as “rotas metabólicas escolhidas” pelos mesmos estão associadas a conceitos simples da química: estabilidade eletroquímica e disponibilidade para reagir. Assim, ao conhecer um pouco mais sobre todos estes mecanismos que envolvem a biodisponibilidade dos

nutrientes, não somente considerando a digestão e aproveitamento, mas também os processamentos tecnológicos, sempre direcione o seu pensamento para as reações químicas que estão acontecendo isto facilitará muito na compreensão.

Vários são os mecanismos de estudo da biodisponibilidade de um nutriente, envolvendo testes *in vivo* e *in vitro*. No que diz respeito aos minerais, uma técnica que vem sendo explorada é a especiação química, que será melhor abordada na *Parte II/capítulo XI – Os minerais e sua biodisponibilidade*.

Referências Bibliográficas

- AHMADI, A. & MOUSAVI, S. J., *International Journal of Mineral Processing*, v.135, p.32-39, 2015.
- COMBET, E. & BUCKTON, C. *Medicine*, v.43 (2), p. 66–72, 2014.
- FENNEMA, O. R. *et al.*, *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- FREELAND-GRAVES, J. H. *et al.*, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 31, p. 135–141, 2015.
- GUYTON, A. C. *et al.*, *Tratado de fisiologia médica*. Elsevier Brasil, 2006.
- LEAN, M. E. J., *Medicine*, v.43 (2), p.61-65, 2014.
- MCCORMIC, C. C. *The Journal of nutrition*, v.132(11), p.3428-30, 2002.
- MENDONZA *et al.*, *The American Journal of Clinical Nutrition*, v.79, p.244–250, 2004.
- PRATT C.W. & CORNELLY, K. *Bioquímica Essencial*, Guanabara Koogan, 14aed, 2006.
- RAMÍREZ-CÁRDENAS, L. *et al.*, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, n. 1, p.200–213, 2008.
- SANDSTRM, B. *British Journal of Nutrition*, v.85(2), p.S181-S185, 2001.
- SHENKIN, A. *Clinical Nutrition*, v. 25, p. 1-13, 2006.
- WATZKE H.J. *Trends Food Science & Technology*, v.9 (8-9), p.320-327, 1998.
- WIJTEN, P.J.A. *et al.*, *British Journal of Nutrition*, v.105 (7), p.967-981, 2011.
- YU, S. *Journal of Animal Science*, v.90 p.1824-1832, 2012.

Capítulo VI

Compostos bioativos

O alimento, como já definido, é toda substância utilizada pelos animais como fonte de nutriente e energia para poderem realizar as suas funções vitais, incluindo o crescimento, movimento, reprodução, etc...

O alimento funcional é uma terminologia que classifica todo e qualquer alimento ou ingrediente que além de suprir as necessidades energéticas promovem efeitos metabólicos e/ou fisiológicos benéficos à saúde. O conceito de alimento funcional segue a filosofia oriental que afirma: “alimento e medicamento tem uma origem comum”, sendo citado há muitos anos pelos textos védicos da Índia e da tradicional medicina chinesa.

Até esta seção, os nutrientes foram apresentados associados a manutenção das funções vitais, mas existem constituintes, naturalmente presente nos alimentos ou adicionados aos processados, que atuam na saúde, prevenindo ou auxiliando no tratamento. Já dizia Hipócrates: “Que teu alimento seja teu remédio”. “Que teu remédio seja teu alimento”. Estes constituintes são conhecidos como compostos bioativos.

Os alimentos naturais considerados fontes de bioativos são representados pelas frutas e vegetais. Muitos estudos identificam a ação funcional de diversas frutas e verduras, algumas mundialmente conhecidas e outras com consumo regional. Há ainda estudos que indicam produtos marinhos como fontes relevantes de bioativos e em classes específicas, outros produtos de origem animal.

Ao ser processado, o alimento funcional pode ser obtido considerando: a) eliminação de substâncias que causam efeitos deletérios à saúde (proteínas alergênicas); b) aumento da concentração de um nutriente, naturalmente presente no alimento, visando o alcance de efeitos previstos (alcançar ou ultrapassar a dose diária recomendada de um nutriente, por exemplo, Fe); c) adição de substância que não faz parte da composição do alimento (antioxidantes não vitamínicos e prebióticos - FOS); d) substituição de componentes, normalmente macronutrientes, consumidas em excesso por substâncias que tenham benefício reconhecido (gordura substituída por amido modificado); e) melhora da biodisponibilidade ou estabilidade de uma substância que produz efeito nutricional ou reduz risco à doenças.

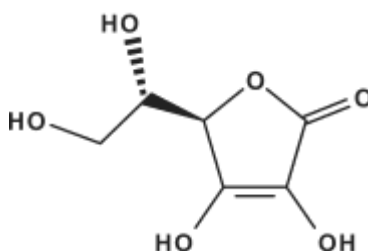
Sendo o alimento funcional fonte dos compostos bioativos é importante indicar tais substâncias. De uma forma geral as vitaminas hidrossolúveis e lipossolúveis, fenólicos e sulfurados são indicados como bioativos. Também as fibras (carboidratos), alguns ácido graxos (ômega 3, ômega 6) e ainda peptídeos (hidrolisados proteicos). Neste capítulo será feita uma breve apresentação dos bioativos.

Vitaminas

As vitaminas são substâncias orgânicas que se apresentam nos alimentos em pequenas quantidades e são essenciais para o metabolismo. De acordo com suas propriedades químicas estes compostos se subdividem em 2 grupos: solúveis em água (vitaminas hidrossolúveis) e solúveis em lipídeos (vitaminas lipossolúveis). Certamente que a estrutura química destes grupos estará sendo caracterizada por compostos polares, hidrofílicos e apolares, hidrofóbicos conseqüentemente lipofílicos.

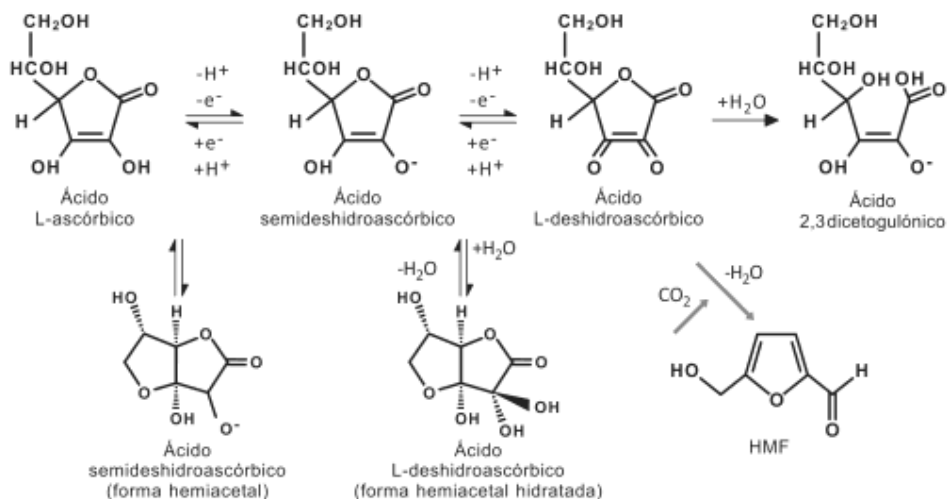
As vitaminas hidrossolúveis são representadas pelo ácido ascórbico (vitamina C) e as vitaminas do complexo B (B1 – tiamina; B2 – riboflavina; B3 – niacina; B5 – ácido pantotênico; B6 – piridoxina; B7 – biotina; B9 – ácido fólico; B12 – cianocobalamina). Por serem solúveis em água estes compostos são degradados por hidrólise perdendo assim suas características funcionais. Outros mecanismos de degradação envolvem ação do calor, pH e oxidação. Os processamentos tecnológicos e armazenamento dos alimentos estão influenciados por estes fatores podendo desencadear a degradação. Os produtos de degradação das vitaminas vão influenciar na biodisponibilidade bem como a ação funcional das mesmas. Por serem vitaminas hidrossolúveis os processos de limpeza dos alimentos, como saneamento, podem eliminar estas por lixiviação e a água de cocção também “arrasta” estes compostos e quando não aproveitada reduz a ação funcional do alimento processado.

A **vitamina C**, ácido ascórbico, é considerada uma das vitaminas de menor estabilidade térmica e oxidativa.



ÁCIDO ASCÓRBICO

Na degradação oxidativa do ácido ascórbico (figura abaixo) são formados alguns compostos que mantêm a atividade vitamínica, com exceção do ácido 2,3 dicetogulônico.

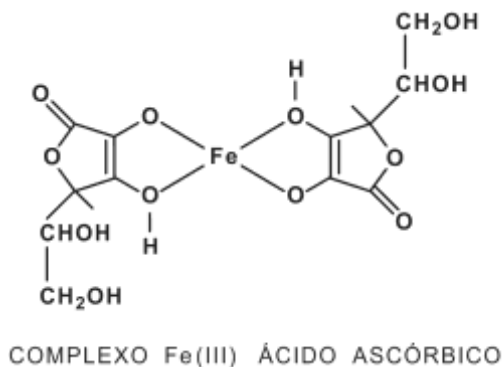


Degradação oxidativa do ácido ascórbico

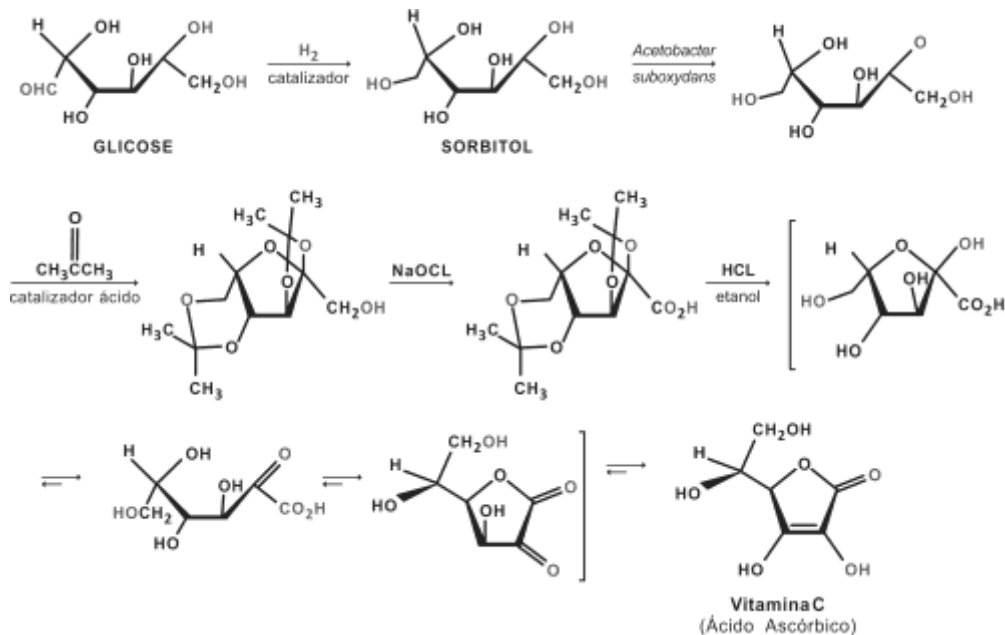
Observe que tanto o pH quanto o potencial de oxidação estarão influenciando na velocidade da degradação desta vitamina.

O ácido ascórbico forma complexos com íons metálicos tanto na forma de ácido ascórbico quanto na de ácido desidroascórbico, sendo o pH o fator predominante para esta reação.

Mesmo sendo compostos instáveis estes complexos metálicos interferem na atividade funcional desta vitamina. Os metais agem como um catalisador da reação oxidativa formando os complexos como produtos intermediários desta reação.

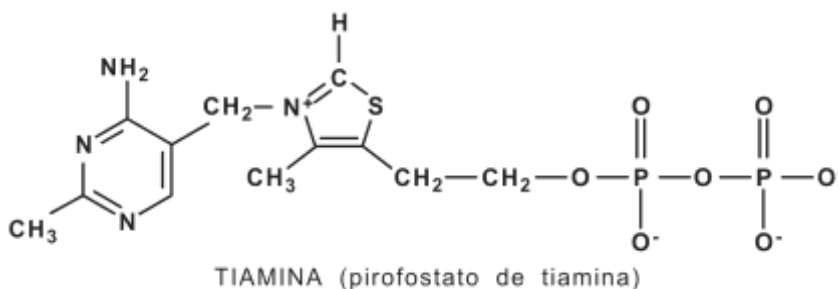


A vitamina C é muito utilizada como ingrediente na indústria de alimentos, e a síntese industrial desta é obtida a partir da glicose, conforme apresentado a seguir.



Síntese industrial da vitamina C (McMurry, 2008).

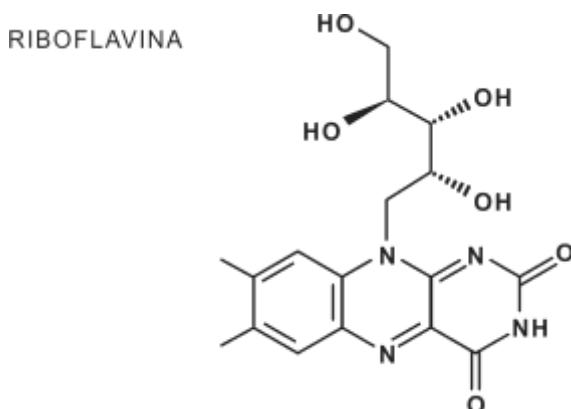
A tiamina (**vitamina B1**) é uma substância derivada da pirimidina. Apresenta-se em diversas formas químicas com atividade vitamínica sendo a de maior proporção o pirofosfato de tiamina.



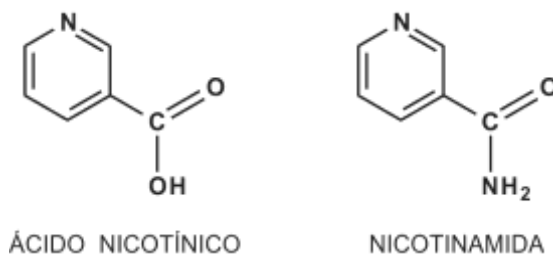
A degradação desta vitamina ocorre na presença da enzima tiaminase; através das hemoproteínas que atuam como catalisador termoestável; taninos e flavonoides; variações de pH e temperatura.

Ariboflavina (**vitamina B2**) é o nome dado aos compostos derivados das flavi-

nas. O comportamento químico destes é muito variado, pois os diversos compostos podem existir com vários estados de oxidação e múltiplas formas iônicas.

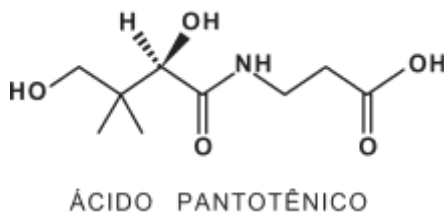


A riboflavina é mais estável em meio ácido, sendo rapidamente degradada em meio alcalino. Seu principal mecanismo de degradação está associado às reações fotoquímicas.

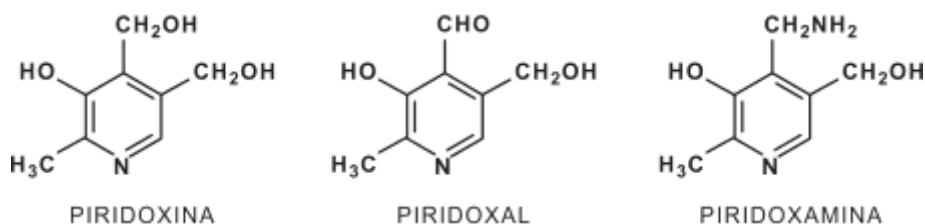


A niacina (**vitamina B3**) é o termo genérico aplicado ao ácido nicotínico e derivados de ação vitamínica similar. As formas mais estáveis da niacina são representadas pelo ácido nicotínico e a nicotinamida. Esta vitamina tem boa estabilidade a ação térmica e variação de pH.

O ácido pantotênico (vitamina B5) também está presente em diversas formas químicas e em soluções estes compostos são mais estáveis em intervalo de pH 5-7.

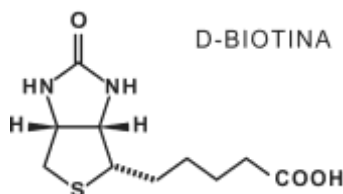


A piridoxina (**vitamina B6**) também engloba um grupo de compostos químicos que tem atividade vitamínica da piridoxina. As diversas formas químicas se diferenciam de acordo com a natureza do Carbono que substitui a posição 4.



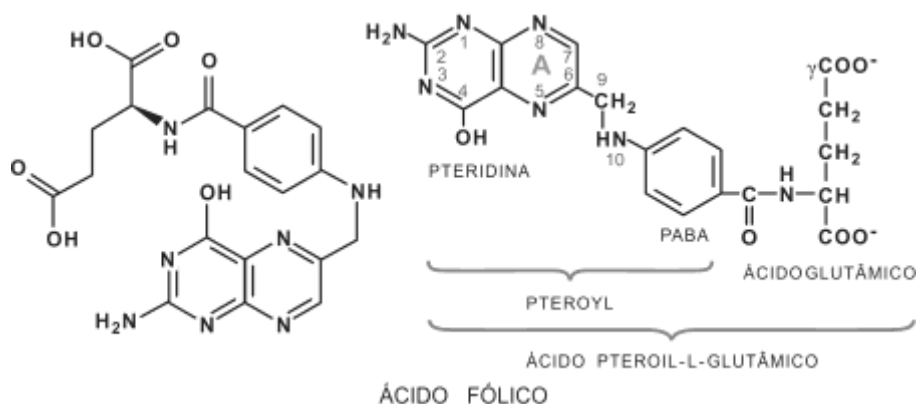
Estes compostos podem participar como substrato da reação de degradação não enzimática formando uma base de Schiff. Este processo está intimamente relacionado ao pH do meio e é favorecido com o aquecimento. A degradação desta base interfere nas características sensoriais do produto (*reação de Maillard*). Fatores como luz, temperatura e pH interferem nos processos de degradação.

A biotina (**vitamina B7**) se apresenta na natureza nas formas D biotina (biologicamente ativa) e a biocitina (biotina + lisina - coenzima de reações de carboxilação e transcarboxilação).



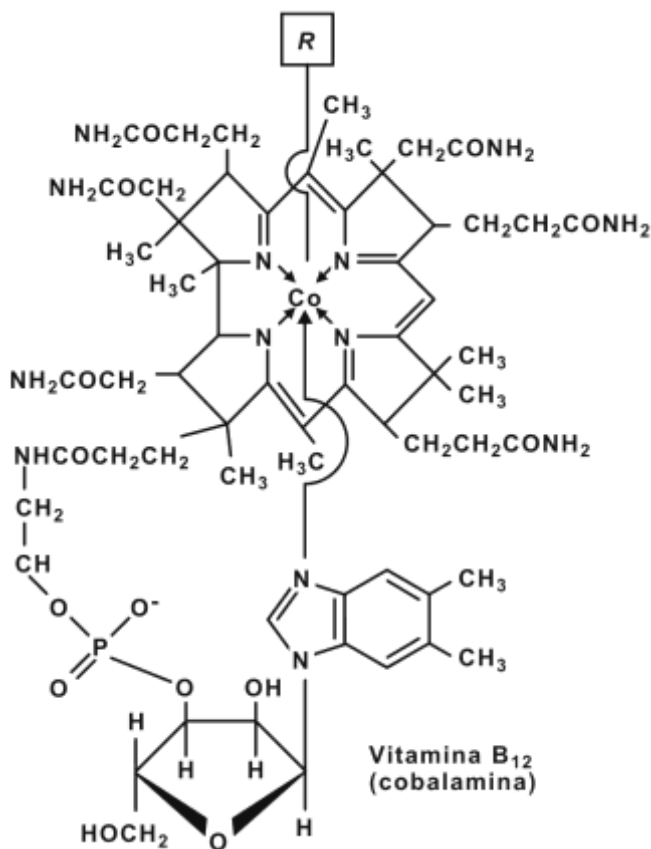
A biotina possui boa estabilidade em relação a luz, calor e oxigênio. Variações bruscas de pH favorecem a degradação desta vitamina.

Os folatos (**vitamina B9**) correspondem a todos os derivados do ácido fólico, incluindo os poliglutamatos, naturalmente presentes nos alimentos e o ácido fólico sintetizado.



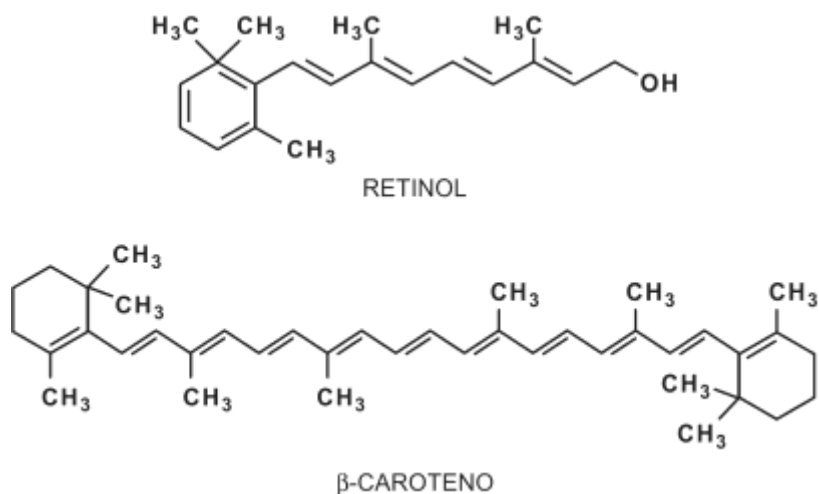
Os folatos sofrem alterações químicas com variações de pH e as formas que são obtidas irão influenciar na estabilidade da ação vitamínica. A degradação oxidativa ocorre nestas substâncias e agentes protetores, como vitamina C, impedem a perda funcional das mesmas. O ácido fólico é a forma mais estável e por isso a única utilizada como ingrediente adicional de alimentos para obtenção dos fortificados. Nesta forma, apresenta uma excelente estabilidade durante os processamentos tecnológicos e armazenamento.

A **vitamina B12** engloba substâncias que têm atividade vitamínica similar a cianocobalamina. Esta vitamina apresenta boa estabilidade aos processos tecnológicos e durante armazenamento.



São vitaminas lipossolúveis: A, D, E e K. A estrutura química as classifica como lípidos consequentemente passam pelos mesmos processos de degradação interferindo tanto na biodisponibilidade quanto na funcionalidade.

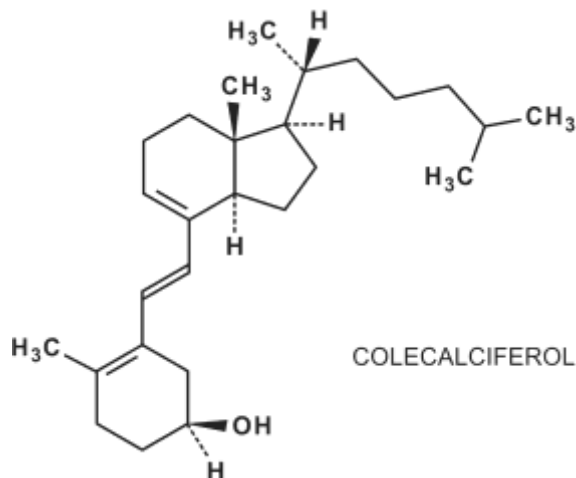
A **vitamina A** corresponde um grupo de hidrocarbonetos insaturados que incluem os retinoides e carotenoides.



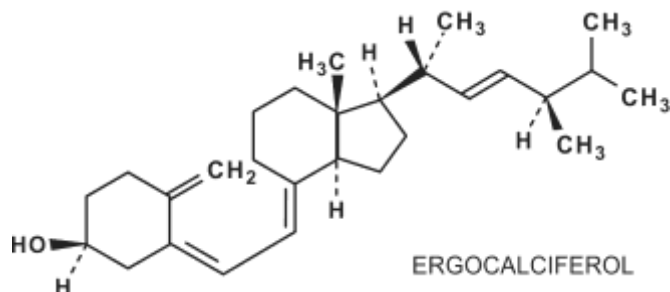
O retinol e seus derivados são as substâncias que apresentam atividade vitamínica, os carotenoides são substâncias convertidas à vitamina A no organismo, sendo denominadas pró-vitaminas A.

A ação antioxidante dos compostos carotenoides tem sido objeto de intensos estudos. Estes são sensíveis a todos os agentes pró-oxidantes (luz, oxigênio, metais de transição, entre outros).

A **vitamina D** apresenta estrutura química com 4 anéis característicos dos esteroides, entre eles o colecalciferol, de origem animal e o ergocalciferol, sintético obtido de vegetal.

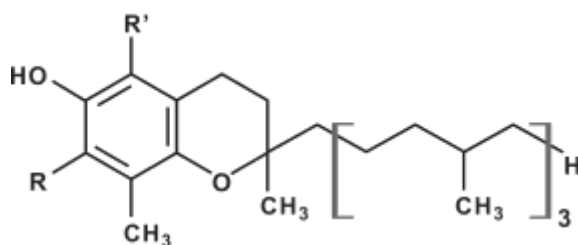


O colecalciferol se forma no organismo por ação da luz solar, assim o alimento não é a fonte principal deste nutriente.



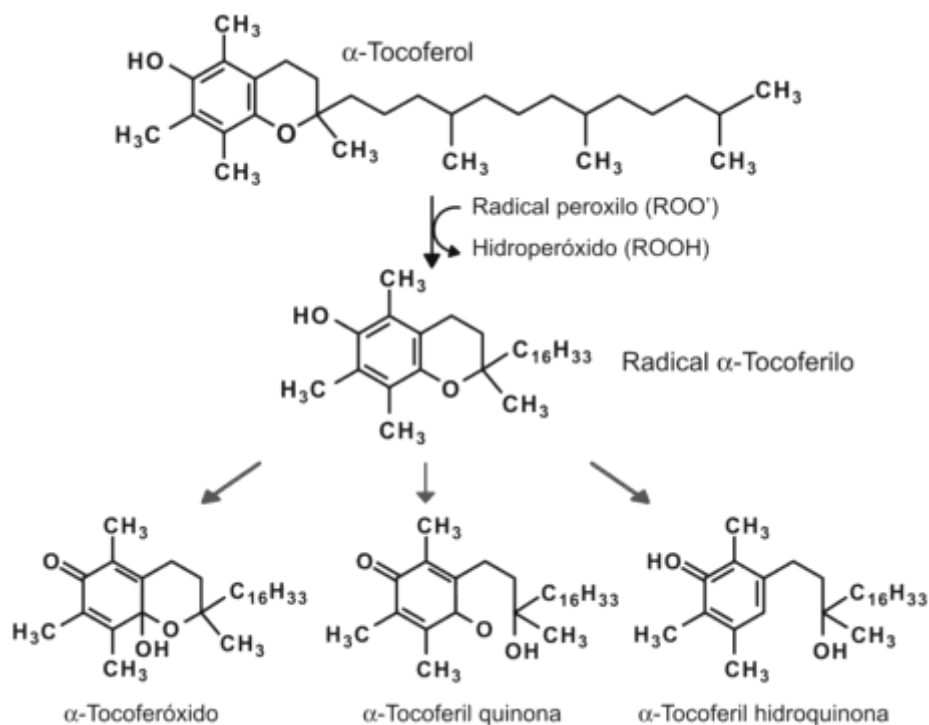
O ergocalciferol é de origem vegetal e é a forma sintética mais comum da vitamina D.

A **vitamina E** inclui os compostos metílicos derivados do tocotrienol e do tocol com atividades similares ao α tocoferol. Os tocoferóis são os principais compostos com atividade de vitamina E, se apresentando nas formas α , β , δ e γ . Conforme ilustrado a seguir as diferentes formas estão relacionadas às posições do grupamento metilo.



	R	R'	
1	H	H	δ -tocopherol
2	H	CH ₃	β -tocopherol
3	CH ₃	H	γ -tocopherol
4	CH ₃	CH ₃	α -tocopherol

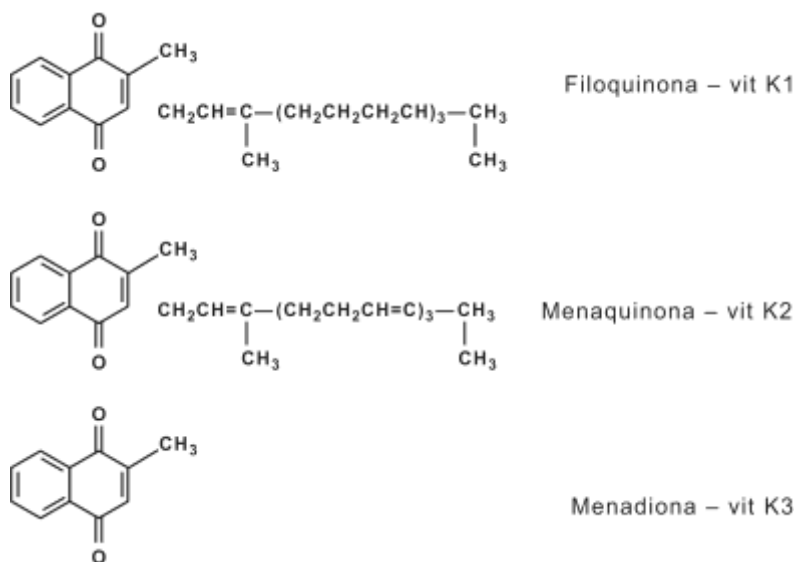
A vitamina E pode atuar como um agente antioxidante nos alimentos sendo degradado por reação oxidativa. Das diferentes formas desta vitamina a mais reativa ao processo de oxidação é o α tocoferol seguido do β , γ e δ , por isso a forma α é uma das mais utilizadas visando ação protetora.



Ao se pensar na vitamina E como um suplemento nutricional, há uma preocupação quanto aos produtos formados pela cascata da reação de oxidação do α -tocopherol. Normalmente a suplementação ocorre associando a minerais, principalmente o selênio, que minimiza a ação dos subprodutos formados.

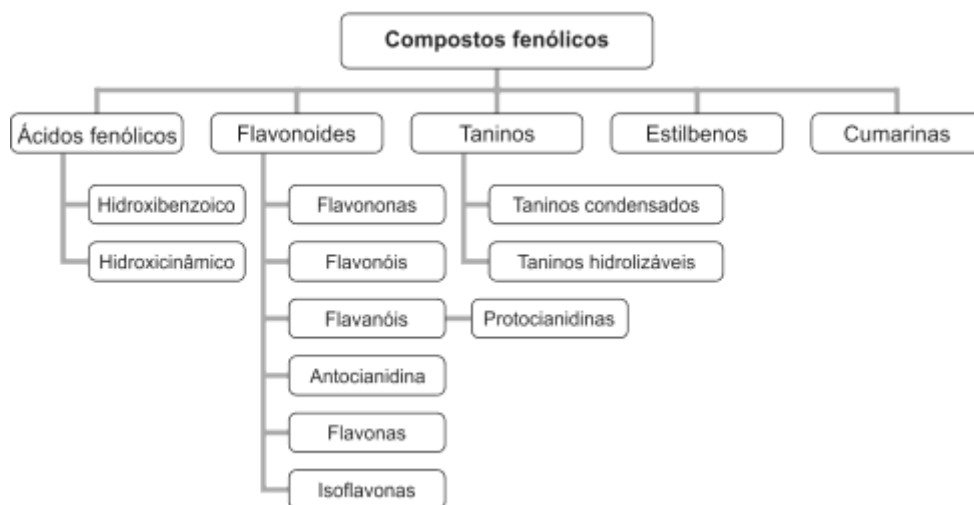
A vitamina E é razoavelmente estável na ausência de oxigênio e agentes oxidantes. Mas na presença do oxigênio a velocidade de degradação é alta sendo influenciada pelos mesmos fatores ligados à oxidação lipídica.

A **vitamina K** corresponde a um grupo de naftoquinonas. A menadiona (K3), sintética, é a forma vitamínica utilizada na fortificação dos alimentos e para suplementação. As filoquinona (K1) e menaquinona (K2) são as formas naturais. São compostos que passam por degradação similar as substancias lipídicas, mas apresentam boa estabilidade ao calor.



Fenólicos

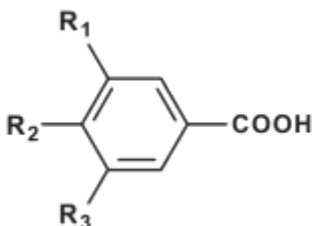
Os compostos fenólicos são estruturas químicas que possuem anéis aromáticos e hidroxilas que podem se apresentar como moléculas simples ou polímeros. Estes compostos contribuem com as características de cor e *flavor* das frutas e vegetais e estão apresentados a seguir:



Classes e subclasses dos compostos fenólicos (yoo, 2010).

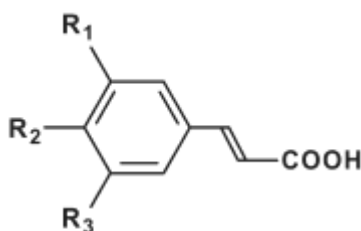
Ácidos fenólicos

São fenólicos amplamente encontrados na natureza e alguns representados a seguir:



Ácido hidroxibenzoico – 4-hidroxibenzoico, $R_1 \rightarrow H$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido protocatecuico – 3,4-di-hidroxibenzoico, $R_1 \rightarrow OH$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido vanílico – 4-hidroxi-3-metoxibenzoico, $R_1 \rightarrow OCH_3$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido siríngico – 3,5-di-metoxibenzoico, $R_1 \rightarrow OCH_3$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow OCH_3$
Ácido gálico – 3,4,5-tri-hidroxibenzoico, $R_1 \rightarrow OH$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow OH$

Estrutura básica do ácido hidroxibenzoico e suas variações

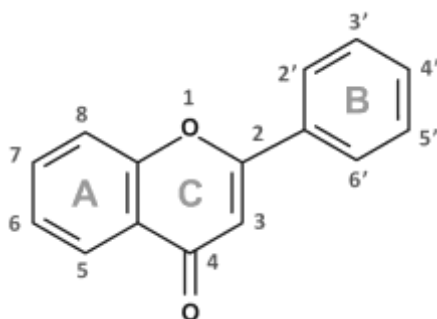


Ácido cumárico – 4-hidroxicinâmico, $R_1 \rightarrow H$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido cafeico – 3,4-di-hidroxicinâmico, $R_1 \rightarrow OH$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido ferrúlico – 4-hidroxi-3-metoxicinâmico, $R_1 \rightarrow OCH_3$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow H$
Ácido sinápico – 4-hidroxi-3,5-dimetoxicinâmico, $R_1 \rightarrow OCH_3$, $R_2 \rightarrow OH$, $R_3 \rightarrow OCH_3$

Estrutura básica do ácido hidroxicinâmico e suas variações

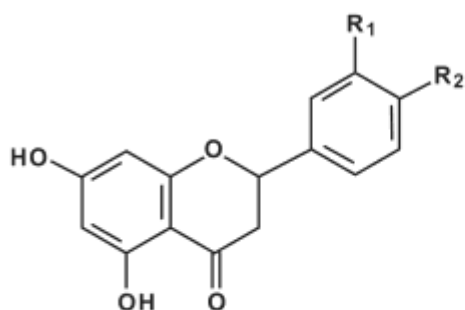
Flavonoides

Os flavonoides correspondem um grande grupo de substâncias fenólicas encontradas amplamente nos vegetais. São pigmentos naturais que apresentam ação protetora à oxidação nos tecidos vegetais. A estrutura básica destas substâncias corresponde a uma molécula com 15 carbonos distribuídas em três anéis.



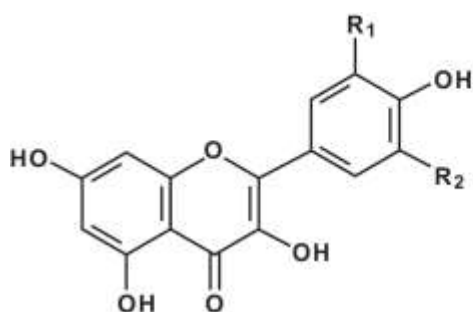
Estrutura básica dos flavonoides

De acordo com a substituição e o nível de oxidação do anel C3 os flavonoides podem ser divididos em subclasse:



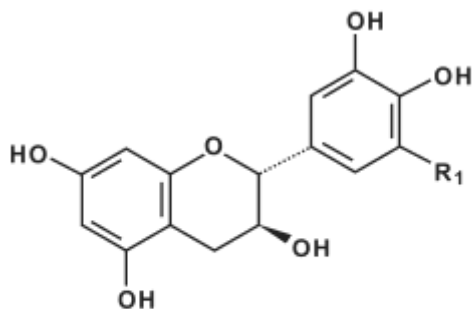
FLAVANONAS

R ₁ =H;	R ₂ =OH;	Naringenin
R ₁ =OH;	R ₂ =OH;	Eriodictyol
R ₁ =OH;	R ₂ =OCH ₃ ;	Hesperetin



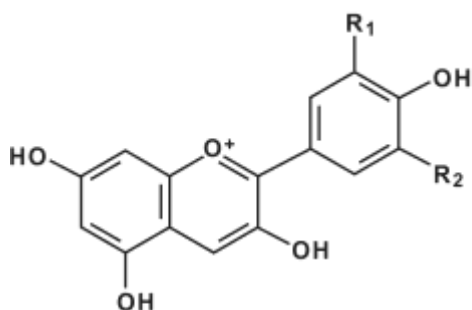
FLAVONÓIS

R ₁ =H;	R ₂ =H;	Kaempferol
R ₁ =OH;	R ₂ =H;	Quercetin
R ₁ =OH;	R ₂ =OH;	Myricetin
R ₁ =OCH ₃ ;	R ₂ =H;	Isorhamnetin



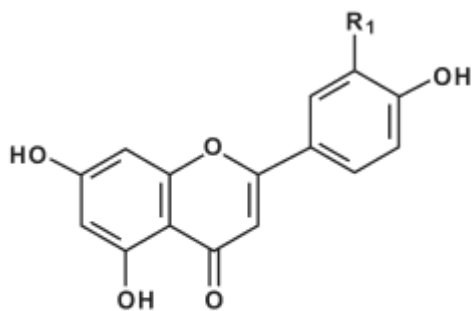
R₁=H: (+)-Catechin
 R₁=OH: (+)-Gallocatechin

FLAVANÓIS



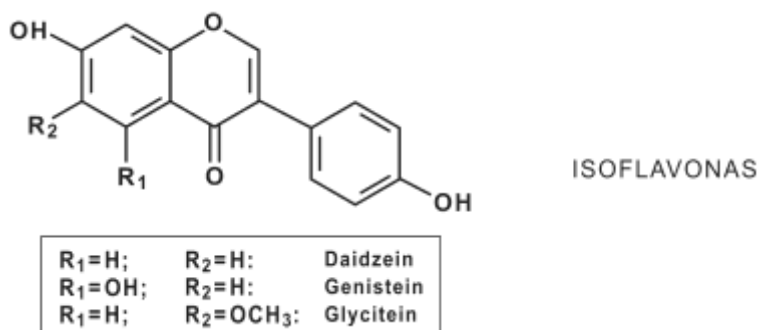
R₁=H; R₂=H: Pelagonidin
 R₁=OH; R₂=H: Cyanidin
 R₁=OH; R₂=OH: Delphinidin
 R₁=OCH₃; R₂=OH: Petunidin
 R₁=OCH₃; R₂=OCH₃: Malvidin

ANTOCIANIDINAS



R₁=H: Apigenin
 R₁=OH: Luteolin

FLAVONAS



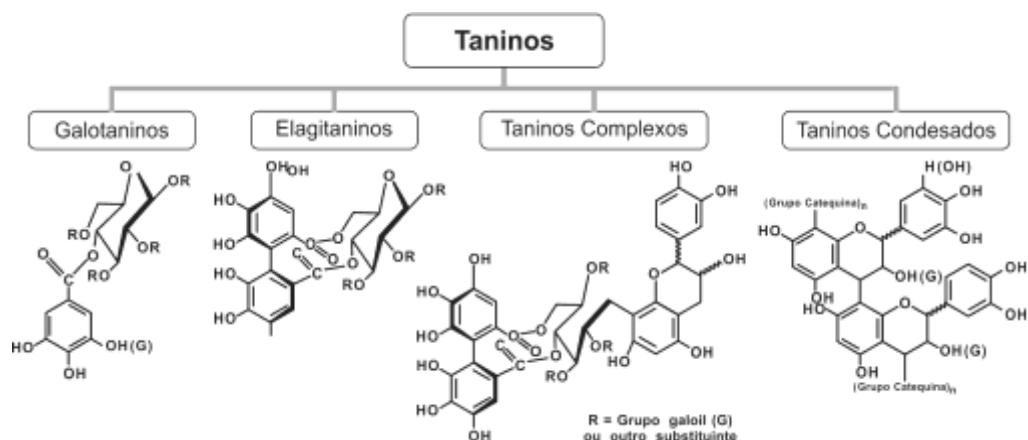
Os flavonoides são potentes agentes antioxidantes e uma série de reações fisiológicas que levam a quadro patológico estão associadas ao acúmulo das E.R.O e a processos oxidativos. Assim os flavonoides agem inibindo estas reações equilibrando o sistema fisiológico.

Estes compostos podem perder sua funcionalidade por degradação através de processamentos tecnológicos.

Além da forte ação antioxidante, estes compostos podem apresentar propriedade particular como as isoflavonas, que são fitoestrógenos com características químicas bem similares ao estrógeno, sendo utilizada como um repositor hormonal. As antocianidinas vêm atuando eficazmente no tratamento e prevenção de distúrbios cardiovasculares. A hesperidina como um protetor vascular e a quercetina como antiinflamatório. Estas são apenas algumas das várias propriedades terapêuticas já reconhecidamente comprovadas.

Taninos

Os taninos são polímeros formados principalmente por polifenóis. São o segundo grupo de fenólicos mais abundantes da natureza e desempenham importantes propriedades de defesa nas plantas que os produzem. Tradicionalmente são classificados em dois grandes grupos, os taninos condensados e os hidrolizáveis; mas atualmente já são divididos em quatro grupos, conforme a figura a seguir.

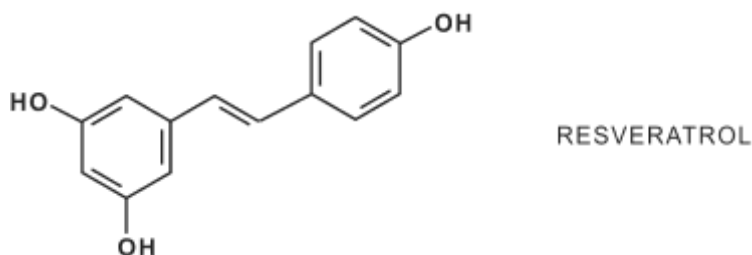


Classificação dos taninos (Rodríguez-durán, 2010)

Os galotaninos são os mais simples que existem e são formados por unidades galóis ou di-galoil esterificadas a glicose ou outro poliól. Os elagitaninos são ésteres do ácido hexahidroxidifênico (HHDP). Após hidrólise dos elagitaninos o HHDP se desidrata e forma o ácido elágico por lactonização espontânea. Os taninos condensados são protocianidinas oligoméricas e poliméricas constituída por unidades de catequina e epicatequina. Os taninos complexos correspondem complexos de unidades de galotanino ou elagitanino com catequinas.

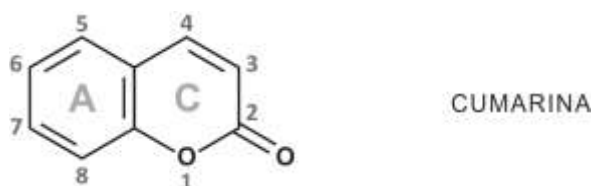
Estilbenos

O estilbeno não é um composto de ocorrência natural, no entanto muitos de seus derivados são extraídos de plantas e apresentam atividades biológicas e terapêuticas importantes, como o resveratrol com ação bem estabelecida para o tratamento e prevenção de doenças degenerativas como o câncer.



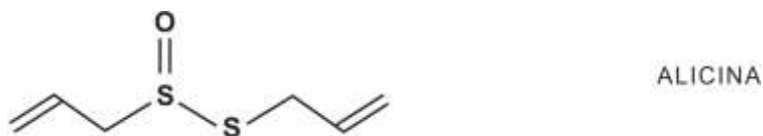
Cumarinas

As cumarinas são lactonas do ácido o-hidróxicinâmico e encontradas em diversos vegetais e também em alguns fungos e bactérias com ação terapêutica comprovada. O composto mais simples é representado pela cumarina (1,2 benzopirona). Já foram isoladas 1300 cumarinas de fontes naturais.



Compostos sulfurados

Diversos vegetais contêm compostos sulfurosos, como a alicina, que tem propriedades terapêuticas conhecidas.



Fibras

O aspecto funcional destes compostos já foi abordado no capítulo dos carboidratos.

Ácidos graxos

Os ácidos graxos ômega 3 (ω -3) e ômega 6 (ω -6) tem comprovada ação anti-inflamatória, cardioprotetora, neuroprotetora, no tratamento do câncer e doenças degenerativas. O ácido α -linolênico (C18:3) por vias metabólicas se transforma no ácido eicosapentaenoico (C20:5, EPA) e posteriormente no ácido docosahexaenoico (C22:6, DHA), todos representando os ácidos graxos ômega 3. O ácido linoleico

(C18:2) (ω -6) também produz derivados, sendo o ácido araquidônico (C20:4) um dos mais importantes.

Os vegetais são as fontes dos ácidos linolênico e linoleico; DHA e EPA são encontrados em vegetais e animais marinhos. O ácido araquidônico é encontrado nas carnes.

Peptídeos bioativos

Os peptídeos bioativos são estruturas que contem de 3 a 20 resíduos de aminoácidos na molécula e normalmente são inativos dentro da sequência da molécula. Mas pode ser ativado durante digestão gastrointestinal, processamento de alimentos ou fermentação, agindo de forma similar a um hormônio ou droga modulando a função fisiológica ao se ligar a receptores específicos da célula alvo, levando a indução de respostas fisiológicas.

Muitos estudos mostram a ação destes compostos obtidos de algas marinhas e soro do leite como auxiliares na prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares.

Considerações

Este é um capítulo que faz com que o leitor entenda que as funções do alimento vão muito além de nutrir. Interessante observar que até o momento, já foram mencionados vários grupos de compostos químicos que compõem um alimento, muitos destes compostos estão sendo identificados recentemente, o que não quer dizer que há conhecimento total da potencialidade de um alimento e o que neste é afetado por processamento tecnológico.

Tente visualizar em sua mente um fruto bem pequeno, por exemplo, o morango e sabendo que este tem todos os nutrientes já mencionados, como você imagina que estas diversas estruturas químicas podem coexistir neste espaço? Agora pense no grão de arroz ou de feijão... Esta é a grande beleza da ciência de alimentos...

É impossível não ressaltar a potencialidade das frutas e vegetais, que representam em toda sua essência, um “alimento” e um “medicamento”...

O profissional desta área ao lidar diretamente com o alimento, por exemplo, orientando no consumo, ou indiretamente, estabelecendo os processos tecnológicos, não deve esquecer de analisar todos os constituintes do alimento, desde os macronutrientes até os bioativos e buscar interferir minimamente no equilíbrio perfeito que estes coexistem...

Referências Bibliográficas

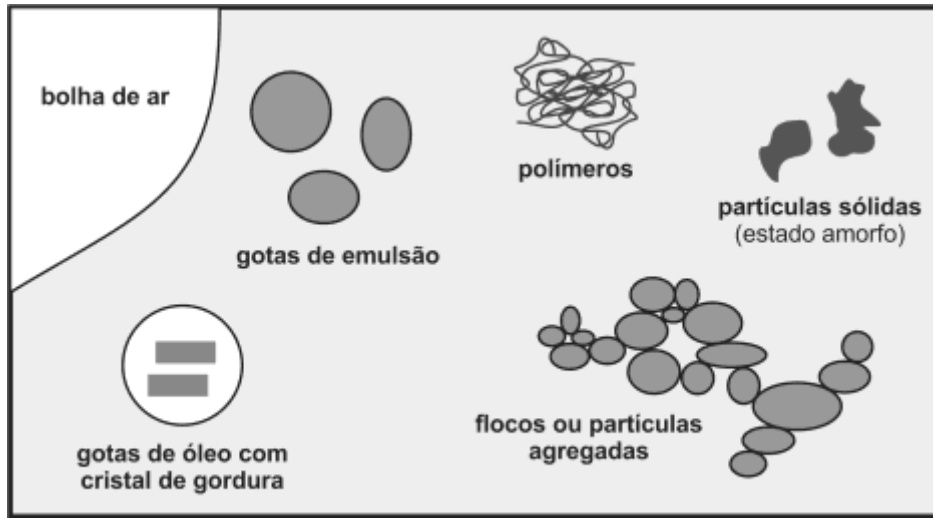
- CONSTANTINA, N. *et al.* *Phytochemistry Reviews*, v.13, n.2, p.445-458, 2014.
- DAS, A. *et al.* *Journal of food science and technology* v.49 n.6 p.665-672, 2012.
- FENNEMA, O. R. *et al.* *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- FERNÁNDEZ-GINÉS, J. *et al.* *Journal of food science*, v.70, n.2, p.R37-R43, 2005.
- GIMENEZ-BASTIDA, J. A. & ZIELINSKI, H. *Journal of agricultural and food chemistry* p.150813184133007, 2015.
- GOETZKE, B. *et al.* *Appetite*, v.77C, p. 94–103, 2014.
- GU J., *et al.* *J. Agric. Food Chem.*, v.62, p.3997–4006, 2014.
- HENRY, C.J. *European journal of clinical nutrition*, v.64 n.7 p.657-659, 2010.
- HERRERO, M. *et al.* *Food Chemistry*, v.98, p.136–148, 2006.
- IMEN, H. *et al.* *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.14, n.4, p.446-465, 2015.
- KAUR, N. *et al.* *J Food Sci Technol*, v.51, n.10, p.2289–2303, 2014.
- LIU, Y. *et al.* *Food Chemistry*, v. 131, p.1187–1192, 2012.
- MCCARTHY, A. *et al.* *Proceedings of the Nutrition Society*, v.72, n.1, p.117-125, 2013.
- MCMURRY, J. *Química Orgânica – 7ª Ed.* Cengage Learning Ltda, 2008.
- POON, J. *et al.*, *Chemistry – A European Journal*, v.21, n.6, p.2447-2457, 2015.
- PRATT C.W. & CORNELLY, K. *Bioquímica Essencial*, Guanabara Koogan, 14aed, 2006.
- RAMYA, Y. & TOMAR, S. K. *Journal of Food Science*, v.74, n.9, p.R114-R122, 2009.
- ROBBINS, R. *J. Agric. Food Chem.* V.51, P.2866–2887, 2003.
- RODRÍGUEZ-DURÁN, L.V. *et al.* *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, v.2, n.4, 2010.
- SAMARAKOON, K. & JEON, Y.J. *Food Research International* , v. 48 p. 948–960, 2012.
- SUN-WATERHOUSE, D. & WADHWA S.S. - *Food Bioprocess Technol*, v.6, p.607–627, 2013.
- SUN-WATERHOUSE, D., *International Journal of Food Science and Technology*, v.46, p.899–920, 2011.
- VALENZUELA R. B. *et al.* *Rev Chil Nutr*, v. 38, n.3, Septiembre, 2011.
- YOO, Y.J. *et al.*, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.9, n.5, p.530-551, 2010.

Estrutura química dos alimentos X Propriedades funcionais e tecnológicas

Este capítulo tem como finalidade permitir ao leitor uma avaliação geral dos alimentos, considerando o conhecimento das características e propriedades químicas dos nutrientes e um olhar físico-químico desta matriz, bem como possibilitar uma visão que ultrapassa a imagem formada por um alimento.

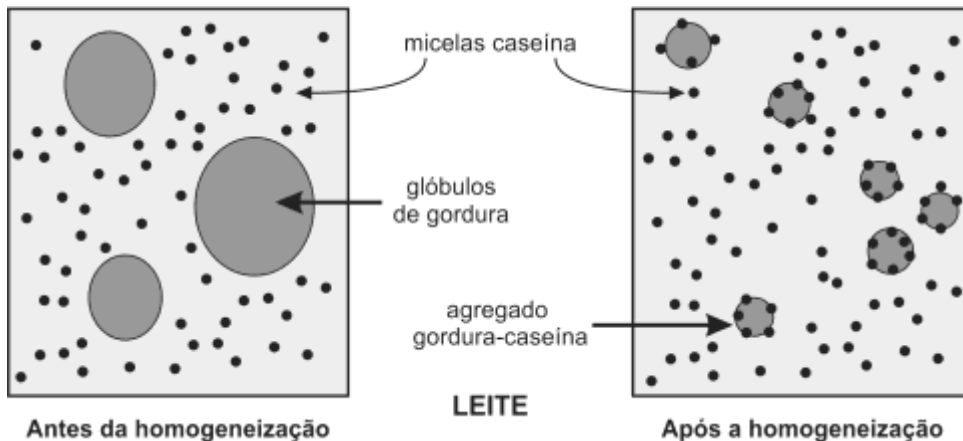
Os constituintes químicos de um alimento são distribuídos em categorias, relacionadas aos aspectos químicos e propriedades funcionais. Assim, independente do guia utilizado para estabelecer uma dieta, pirâmide tridimensional (Alemanha); círculo (Suécia), casa húngara, escada francesa ou os nacionais, pirâmide alimentar ou prato saudável, todos se baseiam na distribuição dos alimentos considerando as características químicas que se refletem nas propriedades funcionais dos mesmos. Esta visão “macro” do alimento, de todas, é a mais fácil, pois, o alimento se distingue perceptivelmente pela visão.

Considerando aspectos físico-químicos dos alimentos, a maioria é um sistema em dispersão, ou seja, fisicamente heterogêneo e isto mostra que as propriedades dos mesmos, não são influenciadas apenas pela composição química. De uma forma geral há um equilíbrio termodinâmico nos líquidos homogêneos (suco de frutas, óleos entre outros), e para estes, a composição química será o fator de maior relevância para as propriedades do alimento. Mas, ao se tratar de uma estrutura heterogênea (frutas, grãos, biscoito entre outros), não somente a composição irá interferir nas propriedades do alimento, como os processos e estocagem irão promover variações estruturais, por não haver um equilíbrio termodinâmico.



Dispersão líquida com diferentes estruturas

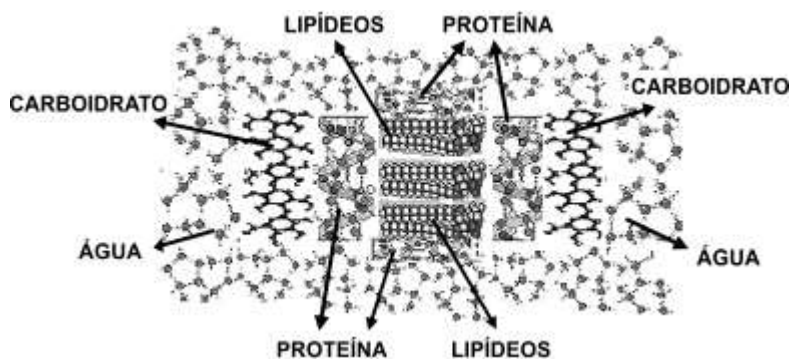
Em vários alimentos, os nutrientes estarão distribuídos de forma “fragmentada” (células, tecido, gotas emulsionadas etc..) ocorrendo várias reações, desejáveis ou não, entre estes, que vão influenciar nas propriedades químicas e funcionais. Observe um sistema “simples” como o leite, que é uma emulsão. Em muitos momentos, os glóbulos de gordura são perceptíveis ao olho nu, e após a agitação, promovendo a homogeneização do sistema, interações entre os glóbulos de gordura e as micelas de caseína favorecem no equilíbrio termodinâmico do sistema, mantendo uma homogeneidade.



Leite como um sistema “heterogêneo” (antes) e homogêneo (após)

Todas as formas de interação já estudadas e as propriedades químicas de cada constituinte de um alimento faz com que este seja um sistema de grande complexidade, e assim, para cada “ação” aplicada ao alimento, estas devem ser consideradas.

O sistema a seguir já foi apresentado no capítulo de água. Aqui será utilizado para compreender, de forma simples, as modificações nos alimentos.

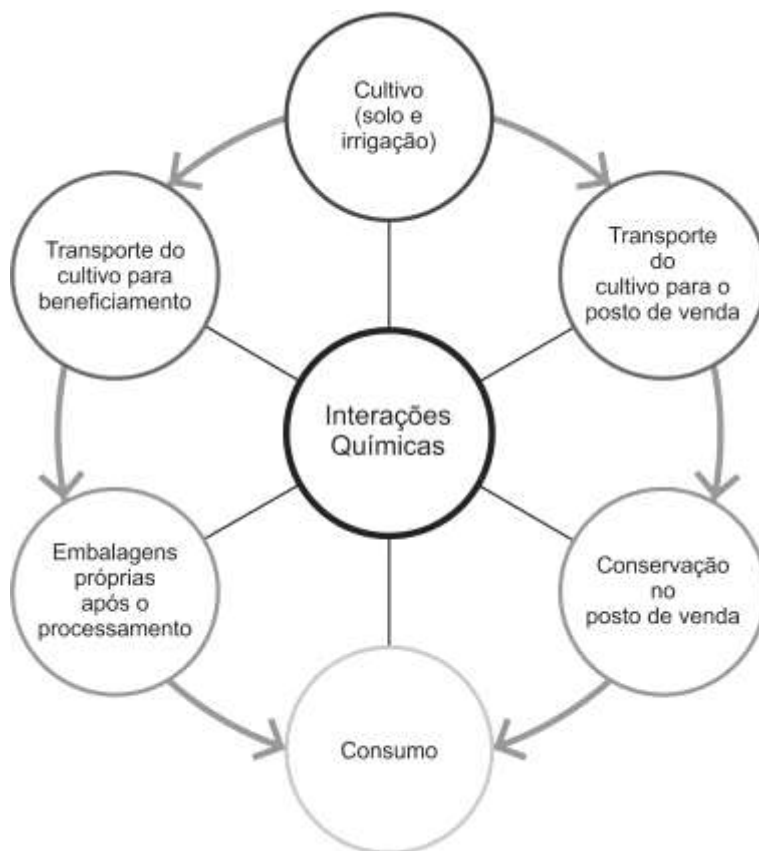


Sistema esquemático das interações dos nutrientes em um alimento

Didaticamente, será apresentado um “ciclo” que corresponde o alimento desde sua produção até o consumo.

O vegetal passa por processo de cultivo para florescer ou frutificar. O processo de irrigação, bem como a nutrição do solo, influenciará totalmente nas características químicas e funcionais deste vegetal. Todo o conhecimento de transporte de nutrientes mencionado no capítulo dos micronutrientes inorgânicos são aplicados nesta troca, e assim, já se conhecem várias interferências químicas que podem influenciar na qualidade do produto final.

Durante o transporte, independente se o mesmo é para o local de venda, ou para setor de beneficiamento, vários fatores interferem na estrutura química. Lembre apenas da temperatura e como ela interfere na molécula da água. Agora, visualize (mentalmente) como as interações dos demais nutrientes vão se comportar com as alterações da estrutura da água. Imagine estas transformações químicas durante um beneficiamento, uma simples retirada de casca, sanitização ou os mais variados processos tecnológicos. Durante a conservação, fatores químicos e físicos devem ser considerados, além das interações alimentos x embalagem.



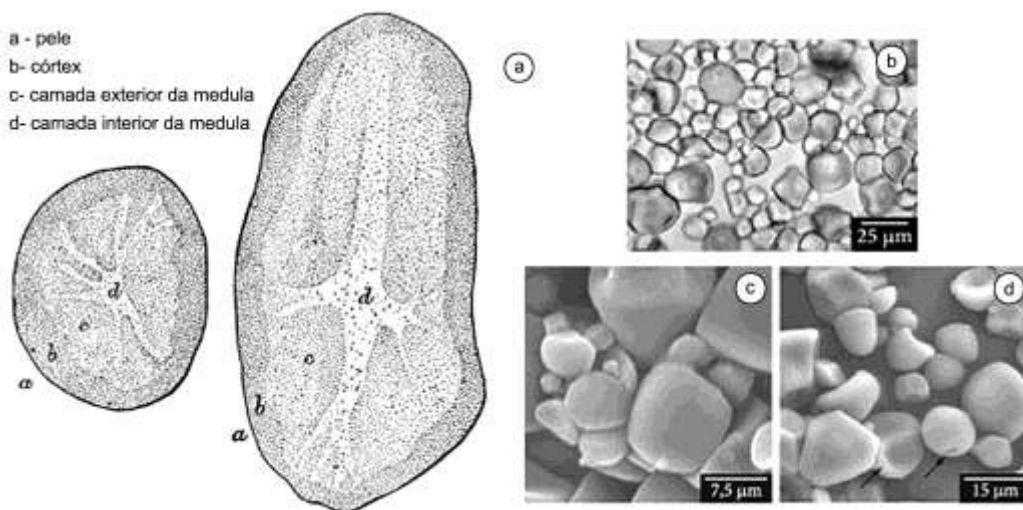
Interferentes da interação química do alimento

Estando com a estrutura química que constitui o alimento em sua mente, é possível perceber que toda e qualquer ação aplicada a este, promove uma interferência nas interações entre os nutrientes, conseqüentemente modificações das propriedades estruturais, sensoriais, funcionais e nutricionais. Transfira a imagem para os processos de absorção e funções fisiológicas dos nutrientes. Todos os mecanismos estão associados a maior ou menor interação química, permitindo assim o nutriente “estar livre” para seguir as vias metabólicas desejadas.

Não há, ainda, estudos que mostrem uma radiografia das interações químicas de todos os alimentos, e menos ainda, após cada processo industrial que estes passam. Mas, diversas pesquisas existem relativa as modificações mencionadas. Não cabe aqui detalhar estas informações, mas mostrar a importância da visão química no olhar ao alimento para enxergar além do que é visível aos olhos.

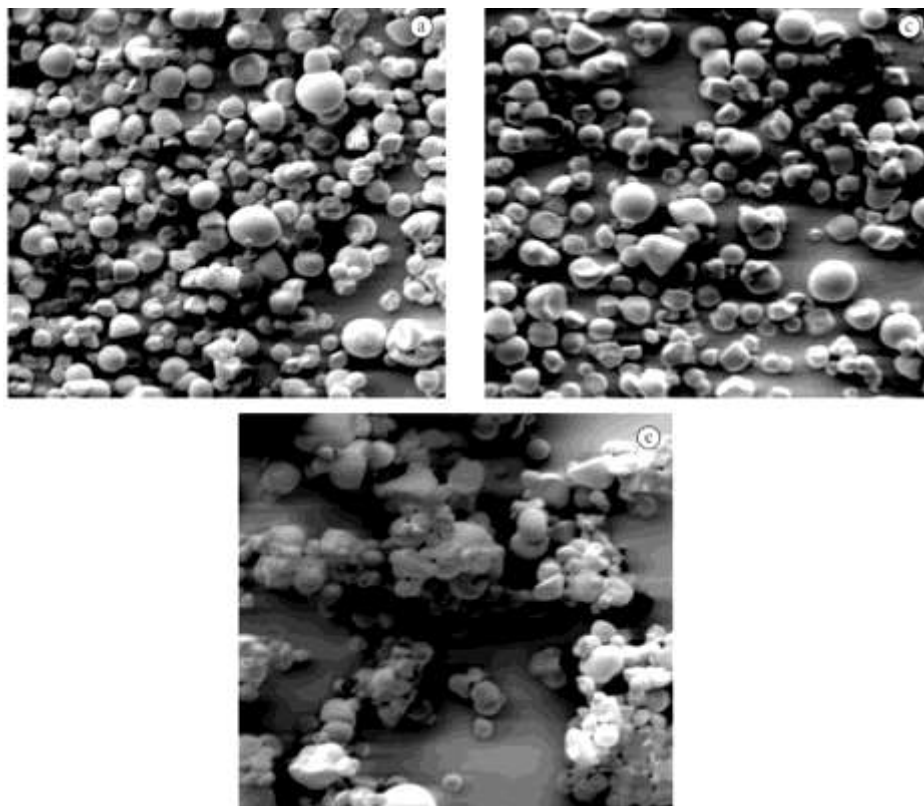
É possível que um olhar químico facilite no entendimento de alguns processos. A batata doce é um tubérculo, apresenta em sua composição aproximadamente 67%

de água, 1,5% proteína, 0,3% lipídeos, 1,4% cinzas, 3,8% fibras e 26,2% carboidratos. Com esta informação, cabe a pergunta: como está representada a fração de carboidratos? As frações água e carboidratos somam 93,2% da composição do tubérculo, com isto certamente as maiores alterações com “ação” aplicada a este alimento influenciará significativamente nestes compostos. O amido é o principal componente da fração de carboidratos de todos os tubérculos. Alguns estudos já realizados com este tubérculo permitirá ampliar o conhecimento e a “visão química” deste alimento.



Corte transversal e longitudinal de batata (a);
micrografia (MEV) de grânulos de amido nativo da batata doce (b);
micrografia (MEV) de grânulos de amido após hidrólise enzimática com α -amilase (c e d).

A figura acima apresenta modificação estrutural do amido da batata doce por processo de hidrólise enzimática e a figura abaixo mostra alteração deste mesmo nutriente por tratamento térmico específico (TTBU).



Micrografias (MEV) do amido de batata doce:
a) natural c) TTBU forno convencional e) TTBU forno micro-ondas

O conceito de qualidade de alimentos abrange diversos fatores e todos estão associados direta ou indiretamente as alterações químicas dos mesmos. Certamente que a evolução de técnicas analíticas vem permitindo um conhecimento maior tanto da composição quanto das interações químicas dos alimentos, e isto vem permitindo um grande avanço em todos os aspectos associados à qualidade.

O conhecimento da ciência dos alimentos está em processo de crescimento e evolução. Cada pessoa, como profissional ou no seu dia a dia, tem uma filosofia de vida, baseada em suas crenças e conhecimentos. Eu acredito na Força da Natureza, e no que ela tem a oferecer. Assim para mim o caminho é evitar as transformações da natureza, buscar utilizá-la de forma cada vez mais consciente e saudável e desenvolver produtos alimentícios que mantenham ao máximo a integridade nutricional e energética dos seus constituintes. O equilíbrio presente nos alimentos mostra a força que os mesmos têm, e esta força deve ser mantida e aproveitada durante o consumo.

Referências Bibliográficas

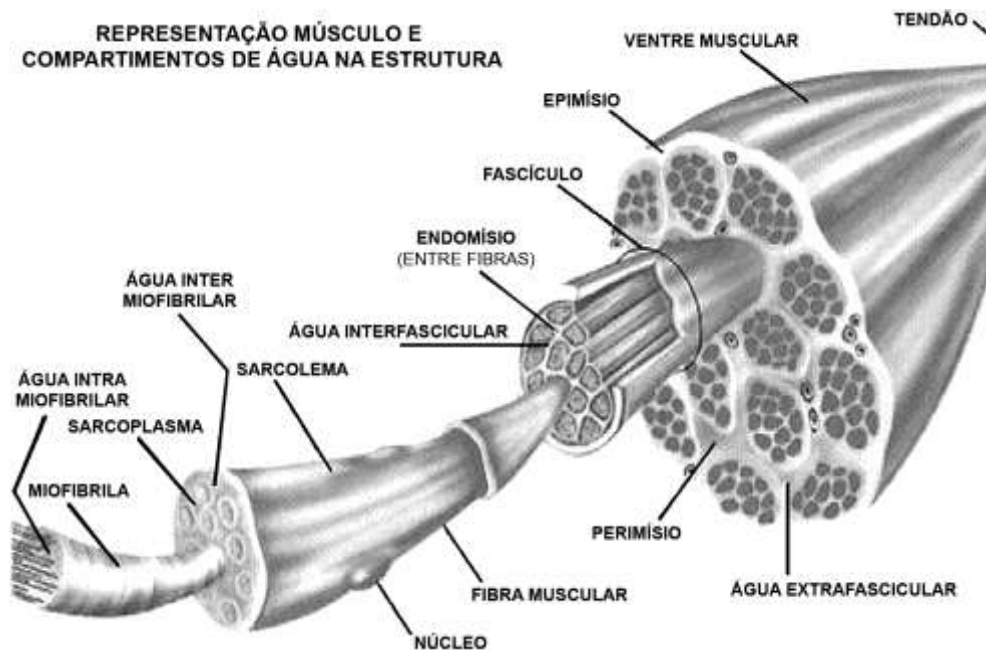
- FENNEMA, O.R. *et al.*, ***Química dos alimentos***. 4^a ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- GERRARDI, J.A. *et al.*, ***British Journal of Nutrition***, v. 108, p.S288–S297, 2012.
- GIUSTI, A. *et al.*, ***Food and Bioprocess Technology***, v. 1(2), p. 130-142, 2008.
- GONCALVES, M. F.V. *et al.*, ***Ciência & Tecnologia de Alimentos***, v. 29 (2), p. 270-276, 2009.
- MONTAGNESE, C. *et al.*, ***Nutrition***, v. 31, p. 908–915, 2015.
- ROCHA, T. *et al.*, ***Ciência & Tecnologia de Alimentos***, v. 30(2), p. 544-551, 2010.
- SANCHEZ C.C. *et al.*, ***Journal of Food Engineering***, v. 67, p. 225–234, 2005.
- WALSTRA, P. ***Physical Chemistry of foods***, 1^a ed. New York: Marcel Dekker, 2001.

Modificações fisiológicas nos tecidos animais

Morfologicamente os músculos são classificados como estriado e liso. A classificação funcional os divide em voluntários e involuntários. Assim distinguem-se os músculos *esquelético* (estriado voluntário), *cardíaco* (estriado involuntário) e *liso* (involuntário).

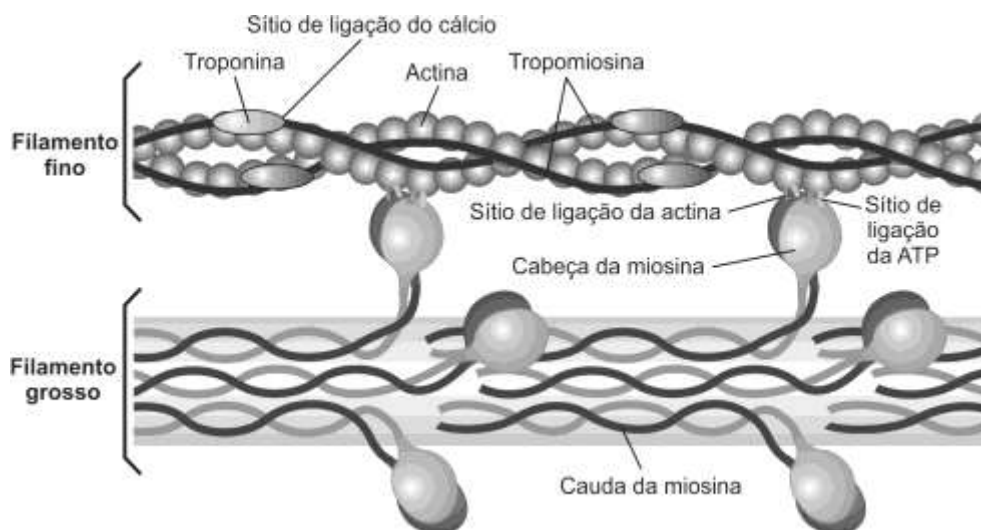
O músculo é um tecido altamente organizado, composto de células individuais conhecidas como fibras, que são estruturadas no tecido conjuntivo.

A fibra muscular é composta principalmente de sarcolema, miofibrilas contráteis e sarcoplasma. O sarcolema juntamente com fibrilas de colágeno formam a superfície das fibras. O músculo possui água em diferentes compartimentos e a maior parte desta (85%) está nas proteínas miofibrilares (intra miofibrilar, nos espaços entre os filamentos finos e grossos) e 15% fora (extra miofibrilar, no sarcoplasma e espaços inter e extra fascicular).



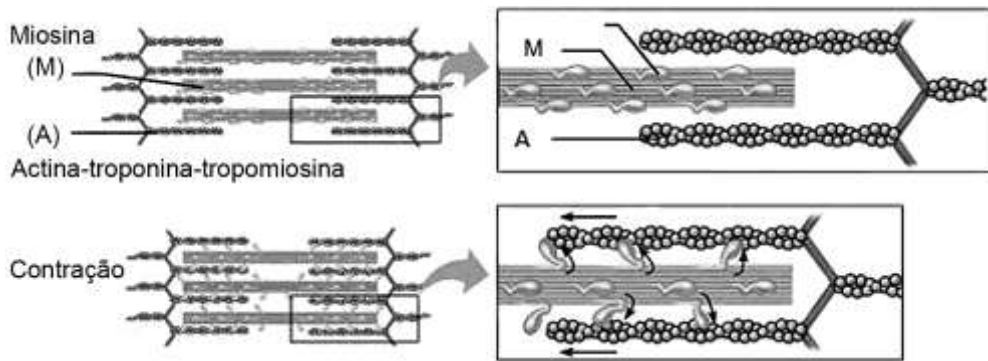
A teoria dos filamentos deslizantes ainda é bem empregada para a compreensão do mecanismo de contração e relaxamento muscular. Em condições fisiológicas, algumas centenas de moléculas de miosina se agregam para formar um filamento grosso. As caudas, em forma de bastão se agrupam extremidade com extremidade em rearranjo que permite que as “cabeças globulares” se projetem, formando duas extremidades.

Os filamentos finos, principalmente são representados pela actina. Esta é o principal componente dos microfilamentos das células musculares e é essencial para manutenção e integridade da estrutura do músculo. Pode existir na forma monomérica globular (actina-G). Na forma polimérica é conhecida como actina-F se apresentando com conformação de dupla hélice. Cada unidade de actina tem sítios de ligação para íons Ca^{+2} ou Mg^{+2} e ATP. O músculo ainda possui numerosas proteínas secundárias, a tropomiosina e a troponina, são constituintes dos filamentos finos.



Proteínas miofibrilares.

O estímulo para a contração muscular é geralmente um impulso nervoso que se propaga pela membrana das fibras musculares, atingindo o retículo sarcoplasmático. Resumidamente, este estímulo promove uma despolarização onde ocorre a liberação do cálcio que ativa a alteração estrutural do complexo troponina-tropomiosina, favorecendo a interação da actina com a miosina. A miosina converte a energia química da hidrólise do ATP em energia mecânica de movimento, completando assim o mecanismo.



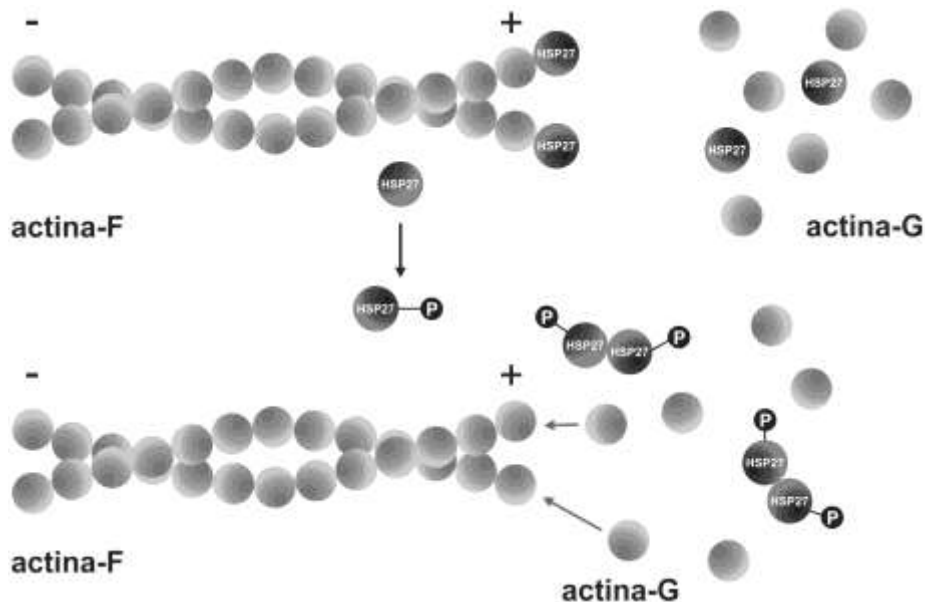
Mecanismo simplificado de contração e relaxamento muscular.

(www.auladeanatomia.com)

A proteômica vem auxiliando no entendimento dos processos bioquímicos envolvidos no mecanismo de contração e relaxamento muscular.

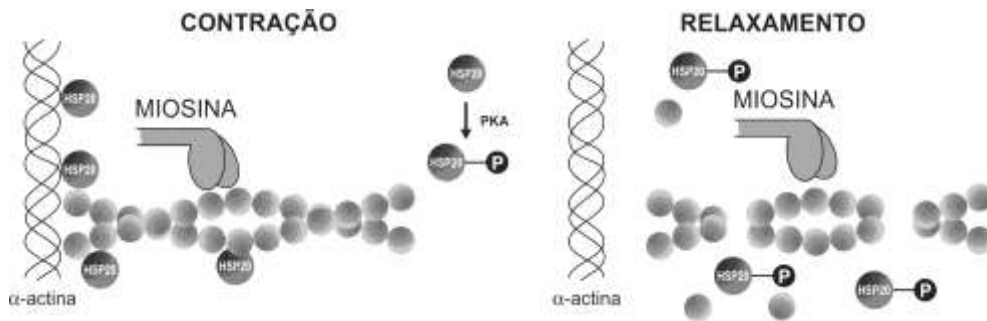
Subunidades de actina-G se polimerizam formando filamentos de actina-F se apresentando com conformação de dupla hélice. A hidrólise do ATP não é necessária para a polimerização da actina. A despolimerização da actina-F em subunidades de actina-G também ocorre. Em condição estável a ação de polimerização e despolimerização ocorre na mesma proporção e velocidade, mantendo o filamento de actina com comprimento constante. Este processo bioquímico é regulado pelas HSP (proteínas de choque térmico).

As HSP fazem parte da grande família das proteínas conhecidas como chaperonas moleculares, assim chamadas por possuir a capacidade de interagir de forma reversível com outras proteínas, auxiliando na formação, dobramento e transporte transmembrana. As HSP podem ser agrupadas em seis famílias: pequenas HSP, HSP40, HSP60, HSP70, HSP90 e HSP100, de acordo com suas sequências de aminoácidos e com seus pesos moleculares.



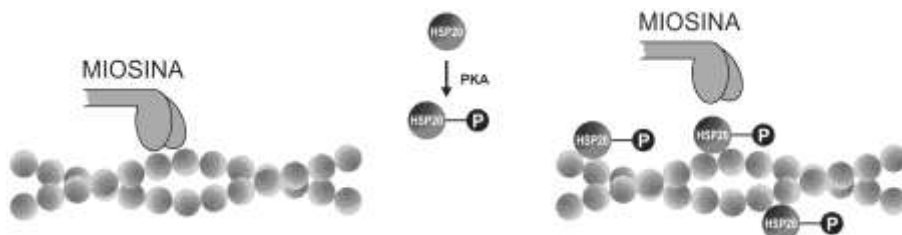
Ação das HSP na regulação da polimerização da actina.

O mecanismo da ação das HSP no mecanismo de contração e relaxamento muscular ainda é controverso. São sugeridos alguns processos com participação da HPS20. Esta desfosforilada, por estabilizar a interação com miosina, favorece a contração. A fosforilação da HPS20 “estimula” a ligação com os filamentos de actina, relaxando a musculatura.



Mecanismo I - Ação das HPS na ação de contração e relaxamento muscular

Também é proposto mecanismo em que as HPS20 fosforilada promove relaxamento, por se ligar a F-actina, inibindo a interação desta com a miosina.



Mecanismo II - Ação das HPS na ação de contração e relaxamento muscular.

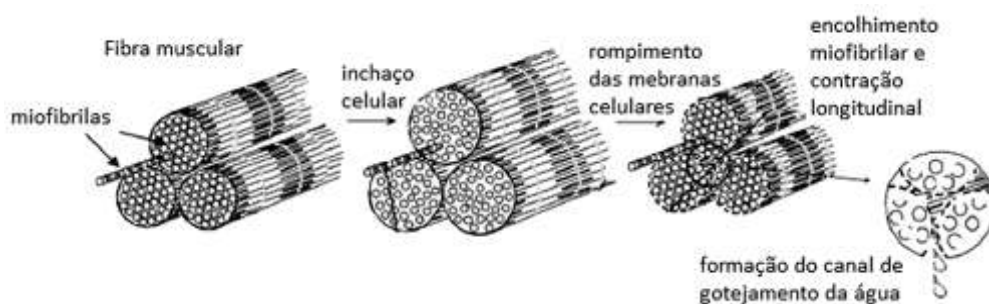
As proteínas musculares são de fundamental importância para a qualidade da carne, assim há um grande interesse na investigação destas. A proteômica tem sido uma ferramenta eficaz para determinar o perfil das proteínas da carne antes do *post-mortem* e durante a estocagem, permitindo melhor compreensão dos processos bioquímicos envolvidos na qualidade. Estudos também apresentam ação das HPS no processo *post-mortem* sendo mais um indicador utilizado para avaliar a qualidade da carne. Assim é proposto que as células musculares entram em apoptose imediatamente *post-mortem* e este mecanismo vem sendo considerado como a fase inicial da conversão do músculo em carne, e não o *rigor mortis*.

O processo de apoptose inicia com ativação catalítica das caspases que promovem a degeneração e morte celular por uma cascata de reações proteolíticas.

O abate do animal leva a morte em poucos minutos, mas o músculo permanece funcional e metabolicamente ativo por algumas horas. Durante este período, as células musculares continuam a produzir e consumir ATP (adenosina trifosfato). Quando acaba o oxigênio celular, a célula passa a depender apenas do metabolismo anaeróbico (glicólise) para o atendimento de suas necessidades de ATP, fazendo uso das reservas de glicogênio muscular. O glicogênio é convertido em ácido lático resultando no acúmulo deste, conseqüentemente na redução do pH. Com a diminuição dos níveis de glicogênio reduz a produção da energia levando ao relaxamento muscular. O estado de rigor mortis é caracterizado com a interação irreversível da actina e miosina, provocada pelo esgotamento de ATP levando à rigidez cadavérica.

A água no músculo pode estar associada as proteínas (interação forte com os grupos hidrofílicos); água imobilizada e água livre (fraca interação com os grupos hidrofílicos). No início da conversão do músculo a carne, após o abate, há rompimento do fluxo de oxigênio e nutrientes promovendo alterações na osmolaridade intracelular, levando ao aumento da força iônica. Isto promoverá o aumento do volume das células musculares resultando: no aumento da água intracelular (fluxo da água manterá a osmolaridade do sistema) e na repulsão eletrostática dos miofilamentos. Este processo cessa no retorno do volume celular ao padrão original.

Imediatamente ao *post-mortem* há o aumento dos espaçamentos dos miofilamentos pela diminuição do comprimento do sarcômero (contração longitudinal). A contração é mediada pela liberação de íons cálcio do retículo endoplasmático enquanto há ATP disponível, que fornece a energia necessária para este mecanismo. Com a redução dos níveis de ATP ocorre o *rigor mortis* e pela conversão anaeróbica do glicogênio há redução do pH. Nestas condições, com o aumento dos íons hidrogênio há redução da repulsão eletrostática entre as proteínas miofibrilares, favorecendo o processo de encolhimento lateral das fibras musculares, refletindo na mobilidade da água, ou seja, na capacidade de retenção desta. A água “sai” do meio intra miofibrilar para o extra miofibrilar tanto pela redução de pH como também pelo rompimento das membranas celulares durante o *rigor mortis*.



Mecanismo de liberação da água miofibrilar.

As trocas bioquímicas que acontecem durante a apoptose interferem, na qualidade da carne, principalmente na maciez. Os níveis de glicogênio muscular também influenciam nas características químicas e físicas da carne. Ou seja, todos os processos químicos e bioquímicos envolvidos no pré, *rigor mortis*, *post mortem* e armazenamento, influenciam nas propriedades químicas e físicas da carne, promovendo alterações sensoriais, nutricionais e funcionais.

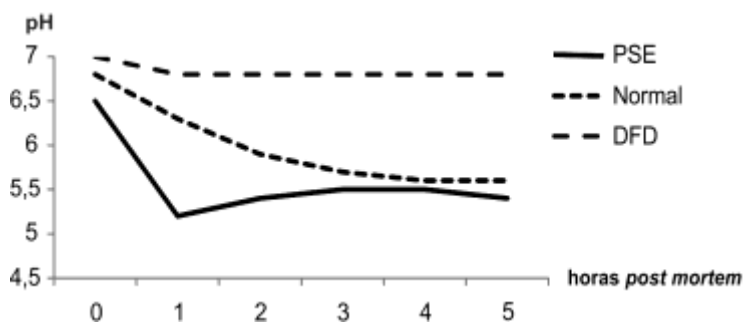
Vários estudos mostram a relação dos níveis de bem-estar animal com a qualidade da carne. Durante o transporte o comportamento dos animais no momento do embarque e no desembarque pode indicar baixos níveis de bem-estar, que pode sofrer interferência pelo tempo em que os animais permanecem nos caminhões de transporte. Na chegada ao abatedouro, os animais devem retornar ao estábulo para que o organismo volte a homeostase, evitando que o stress do transporte interfira na qualidade da carne no pós-abate. Biomarcadores de estresse oxidativo e fisiológico vem sendo um dos mecanismos de controle do nível de bem-estar animal, permitindo assim melhor monitoramento no momento do abate, conseqüentemente na qualidade da carne.

A carne DFD (*dark, firm and dry*, ou seja, escura, consistente e alta retenção de água) é um problema causado pelo estresse crônico antes do abate, que esgota os níveis de glicôgeno. Há evidências de que o principal fator de indução do aparecimento da carne DFD seja o manejo inadequado antes do abate que conduz à exaustão física do animal.

A carne PSE (*palid, soft, exsudative*, ou seja, pálida, mole e baixa retenção de água) é caracterizada principalmente por cor pálida e baixa capacidade de retenção de água. A incidência deste tipo de carne pode aumentar em 50% no verão, associado ao stress térmico e a todos os fatores envolvendo as HPS, já mencionados. Ocorre pela rápida redução do pH em virtude do aumento da glicólise após o abate.

Para evitar perdas da funcionalidade proteica das carnes PSE, ações comerciais são feitas visando aumentar a capacidade de retenção de água. Diversas variações de amido são aplicadas em processos com músculo e carne, pois tanto as proteínas quanto as gomas podem atuar na retenção da água favorecendo a textura final.

O pH natural do tecido muscular é de 7,0 a 7,2. Com o *rigor mortis* há uma redução do para 5,3 a 5,5. Na fase *post mortem* o pH é de 6,0 a 6,2. Importante lembrar que o ponto isoelétrico da proteína estará sendo influenciado por estas modificações, sendo mais uma forma de compreender as alterações químicas e estruturais que estarão ocorrendo.



Comportamento de carnes PSE e DFD com variação de pH.

Grande parte do processo de amaciamento da carne post mortem ocorre durante a estocagem refrigerada, ou maturação, e consiste na proteólise dos componentes estruturais das proteínas miofibrilares presentes no tecido muscular. As caspases, são enzimas proteolíticas encontradas no tecido muscular e normalmente associadas a degradação das proteínas miofibrilares, levando a maciez da carne. Mas, atualmente, vem sendo demonstrado que a ação das caspases na maciez da carne não é principalmente por este mecanismo. Considerando o papel crítico dessas enzimas na morte

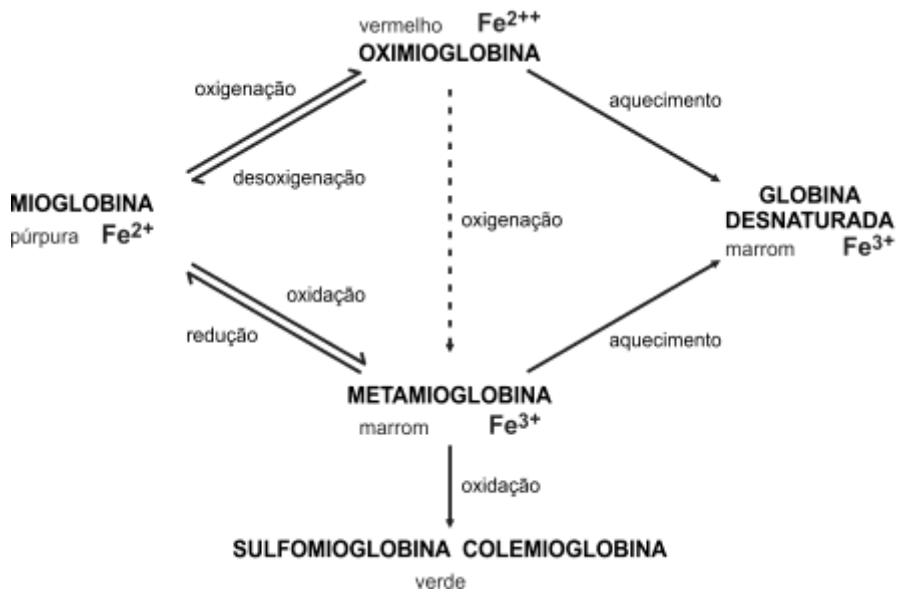
celular por apoptose está sendo proposto seu envolvimento no amaciamento da carne, por mediar melhor o processo de apoptose quando comparados a hidrólise das proteínas miofibrilares.

A proteólise das proteínas miofibrilares ocorre ainda por ação de proteases endógenas caracterizadas por dois sistemas enzimáticos: calpaínas e catepsinas. As calpaínas correspondem ao principal mecanismo que conduz ao amaciamento da carne. Formado μ -calpaína e m-calpaína, este sistema é ativado por íons cálcio livre e inibido pela calpastatina. As HPS atuam como substrato alternativo para μ -calpaína, reduzindo a ação hidrolítica nas proteínas miofibrilares. As catepsinas são proteases ácidas localizadas no lisossoma, são liberadas no citoplasma e espaços intracelulares durante a apoptose. Estas degradam proteínas miofibrilares, exercendo ação também no tecido conjuntivo, indicando sinergismo entre os dois sistemas.

A cor é um dos fatores mais importantes na percepção do consumidor quanto à qualidade da carne, pois é uma característica que influencia tanto na escolha inicial do produto como na aceitação no momento do consumo. A cor observada na superfície das carnes é o resultado da absorção seletiva da luz pela mioglobina e por outros importantes componentes, como as fibras musculares e suas proteínas, sendo também influenciada pela quantidade de líquido livre. A dispersão de luz de uma superfície muscular é diretamente proporcional à sua quantidade de desnaturação proteica e interfere na aparência física da carne

Durante a cocção a cor da carne varia de vermelho a marrom. Alguns autores acreditam que isto ocorre principalmente pela desnaturação da mioglobina. Dados produzidos por análise colorimétrica mostram que esta mudança na cor ocorre principalmente pela alteração da luminosidade, que pode estar relacionado com mudanças estruturais das proteínas miofibrilares, encolhimento.

A “cor” da mioglobina está relacionada à sua estrutura química. É uma molécula que se liga de forma reversível ao oxigênio. A mioglobina, oxigenada, é de cor vermelho púrpura; a oximioglobina tem cor vermelha intensificada, ficando brilhante; a metamioglobina, resultante da oxidação da mioglobina, apresenta coloração marrom claro. Processamento térmico também altera a cor da carne e reações de degradação proteica influenciam neste atributo.



Mudanças de “cor” da carne através de modificações químicas da mioglobina.

A oxidação é um dos maiores problemas de qualidade da carne por deterioração. Carnes estão sujeitas a oxidação por alta concentração de ácidos graxos insaturados, pigmentos heme, metais catalisadores e demais agentes oxidantes do tecido muscular. A oxidação, em qualquer tipo de carne, promove redução da cor, perdas de nutrientes por gotejamento e formação de compostos tóxicos.

Durante processos metabólicos 2 a 5% do oxigênio consumido são convertidos em radicais livres na forma de espécies reativas de oxigênio (E.R.O.) e espécies reativas de nitrogênio (E.R.N.), ambos reguladores dos processos homeostáticos envolvendo proteínas, ácidos graxos e ácidos nucleicos. Quando as E.R.O (ânion superóxido, peróxil, alcóxil, radicais hidroxil, oxigênio singleto) e as E.R.N (radical óxido nítrico; peroxinitrito; radical dióxido de nitrogênio) não ultrapassam a barreira de ação dos antioxidantes endógenos, estes são de extrema importância para processos metabólicos. Mas, havendo uma concentração promovendo baixa eficiência dos antioxidantes endógenos, levam a danos celulares causando o stress oxidativo e nitrosativo. O stress oxidativo pode ser provocado antes do abate e durante os processos bioquímicos para a transformação do músculo em carne e no armazenamento desta. A oxidação nas carnes promove perda funcional das proteínas (interferindo nas propriedades químicas e estruturais), depleção de aminoácidos essenciais como triptofano, degradação das gorduras insaponificáveis e insaturadas e conversão de oximioglobina em betamioglobina.

Alterações durante processamento

Durante a cocção reações são induzidas entre componentes não voláteis da carne e tecido adiposo gerando diversos compostos responsáveis pelo aroma da carne cozida. As principais são: reação de Maillard, degradação lipídica e as interações entre os componentes destas. Estas reações são dependentes das características químicas e fisiológicas dos animais, bem como das mudanças bioquímicas durante o abate e *post-mortem*.

Alguns autores atribuem o aroma da carne a fração proteica, outros acreditam que pela similaridade na composição dos aminoácidos livres e carboidratos há pequena contribuição neste atributo sensorial. Já a degradação lipídica, principalmente da gordura intramuscular forma diversos compostos e estes variam em função da espécie do animal e tecido muscular tendo maior influência.

Os ácidos graxos insaturados presentes nas carnes vermelhas e nas de aves domésticas são representados, principalmente, por ácido oleico e linoleico, e a fração de fosfolípideo apresenta maior proporção de ácido linolênico e araquidônico. Cada um destes ácidos proporciona a formação de diferentes compostos durante degradação que estão associados ao aroma da carne cozida.

Mudanças em relação a cor e textura durante processamento térmico já foram mencionados. Importante lembrar que qualquer ação mecânica, química ou fisico-química que leve a desnaturação proteica, conseqüentemente reorganização estrutural das miofibrilas irá interferir na qualidade do produto.

A tecnologia de ultrassom é muito aplicada em carnes principalmente por propiciar modificações químicas e estruturais do músculo, facilitando o relaxamento das proteínas miofibrilares, responsáveis pela capacidade de retenção de água, maciez e coesão da carne. A maciez da carne está associada a capacidade de distribuição da água durante a conversão do músculo em carne. Alguns autores sugerem que a aplicação de ultrassom acelera o *rigor mortis* devido a fragmentação das estruturas celulares das proteínas, mas muitos estudos demonstram que esta técnica resulta na melhora da textura. Esta técnica também favorece na transferência do calor, acelerando o processo de cozimento convencional.

Um dos efeitos negativos da cocção é a formação de aminas aromáticas heterocíclicas (AAH). Estudos epidemiológicos mostram que estes compostos tem ação mutagênica e carcinogênica.

Considerações

Diferentes dos capítulos anteriores aqui são apresentados os diversos mecanismos que envolvem processos tecnológicos, fisiológicos e físico-químicos. Em alguns momentos de estudo o pensamento é totalmente direcionado ao assunto em questão, e somente fazendo correlações no universo do mesmo. O leitor deve estar se perguntando: como assim?

Observe que neste capítulo foi mencionado o mecanismo de contração e relaxamento muscular, envolvendo reações bioquímicas e estrutura anatômica. Aqui, o assunto é direcionado a carne, um alimento. Mas, estes conhecimentos não serão similares ao processo de contração muscular durante o esforço físico desenvolvido na atividade esportiva?

Entendendo os mecanismos químicos envolvidos em todos os processos mencionados, eles não estão afins às propriedades químicas já estudadas para proteína, carboidratos, lipídeos e água?

Certamente a ciência não é simples, muitos conhecimentos existem, e é necessário estar sempre em contato com eles. Mas, a ciência como tudo na vida, tem um início e normalmente o “começar” em base sólida facilita toda e qualquer construção.

Assim, tenha claro em sua mente os conceitos simples, as propriedades de cada nutriente, as interações entre eles, com isto todo novo conhecimento será mais fácil de receber...

Referências Bibliográficas

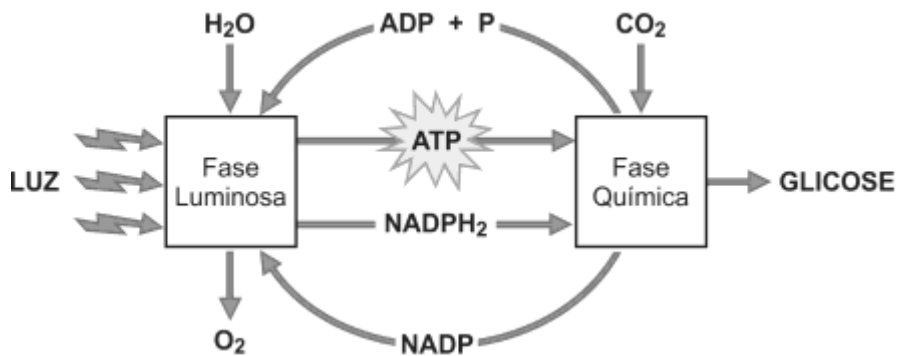
- ALARCON-ROJO, A.D *et al.*, *Meat Science*, v.107, p. 86–93, 2015.
- BOSCHINI, C.*et al.*, *Archivos Zootecnia* v.60 (R), p.63-7, 2011.
- CASTRO, S.V.*et al.*, *Acta Veterinaria Brasilica*, v.7(4), p.261-271, 2013.
- CHERET R. *et al.*, *Food Chemistry*, v.101, p.1474–1479, 2007.
- FALOWO, A.B. *et al.*, *Food Research International*, v.64, p.171–181, 2014.
- F. OZ, & E. ZIKIROV, *LWT - Food Science and Technology*, v. 64, p.120-125, 2015.
- FENNEMA, O.R. *et al.*, *Química dos alimentos* – 4^a ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- GAGAOUA, M. *et al.*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.63, p.6799–6809, 2015.
- GAYA, L. G & FERRAZ, J. B. S. *Ciencia Rural*, v. 36(1), p. 349-356, 2006.

- GONZALEZ-RUBIO, A. *Animal*, v. 9(07), p.1188-1194, 2015.
- HUGHES, J.M. *et al.*, *Meat Science* v.98, p.520-532, 2014.
- JAYASENA, D.D. *et al.*, *World's Poultry Science Journal*, v. 69, p. 515-526, 2013.
- KIRINUS, J.K. *et al.*, *Reget*, v. 18. (Ed. Especial Mai), p. 165-174, 2014.
- LOMIWES, D. *et al.*, *Meat Science*, v. 96, p. 26-40, 2014.
- NETO, C.O. *et al.*, *Food Bioprocess Technology*, v.8 p.837-843, 2015.
- PACZKOWSKI, S & PACZKOWSKI, S. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.91, p.917-935, 2011.
- PAREDI, G. *et al.*, *Journal of Proteomics*, v.75, p.4275-4289, 2012.
- PEARCE, K.L. *et al.*, *Meat Science*, v.89, p. 111-124, 2011.
- VOET, D. *et al.*, *Fundamentos de Bioquímica: A Vida em Nível Molecular* - 4ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- ZACHARY, F.J. & MCGAVIN, M.D., *Bases da Patologia em Veterinária* - 4ª .ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

Uma das formas de observar os grandes mistérios da natureza é acompanhar a formação e crescimento de um fruto...

Fotossíntese

O termo fotossíntese significa, literalmente, “síntese usando a luz”. Os organismos fotossintéticos captam e utilizam a energia solar para oxidar H₂O, liberando O₂, e para reduzir CO₂, produzindo compostos orgânicos, primariamente açúcares. Esta energia estocada nas moléculas orgânicas é utilizada nos processos celulares da planta e serve como fonte de energia para todas as formas de vida



ou

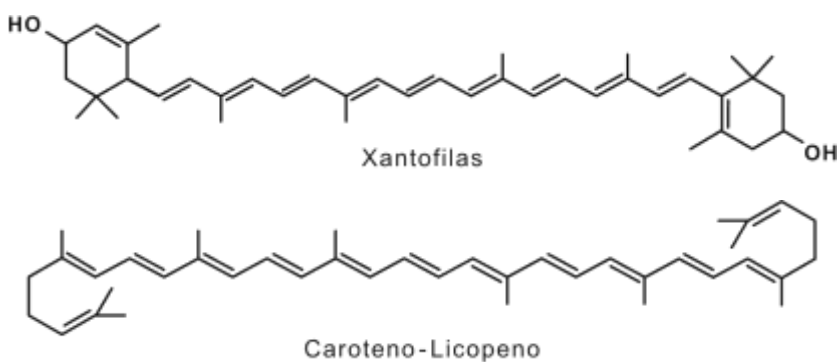


Reações da fotossíntese

A luz proveniente do sol tem características tanto de onda como de partícula. A onda é caracterizada pelo seu comprimento e pela frequência, sendo que o comprimento de onda tem relação inversa com a energia. Já a luz como partícula é conhecida como fóton que promove a excitação do elétron. Assim, a luz do sol é um espectro de raios de diferentes comprimentos de onda ou de diferentes frequências que promove a excitação de elétrons.

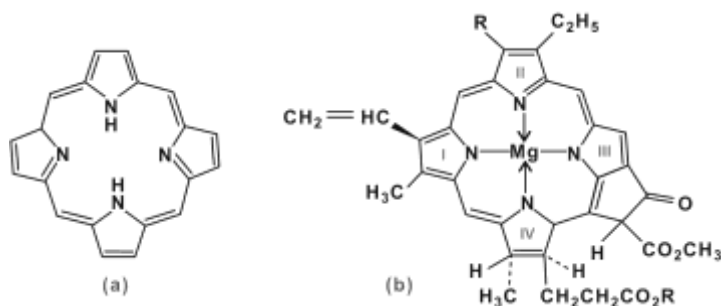
Todos os pigmentos ativos (carotenoides e clorofilas) na fotossíntese são encontrados nos cloroplastos.

Carotenoides compostos somente de carbono e hidrogênio são chamados de carotenos e os carotenoides oxidados, xantofilas, apresentam grupos substituintes com oxigênio, como hidroxilas, grupos ceto e epóxi.



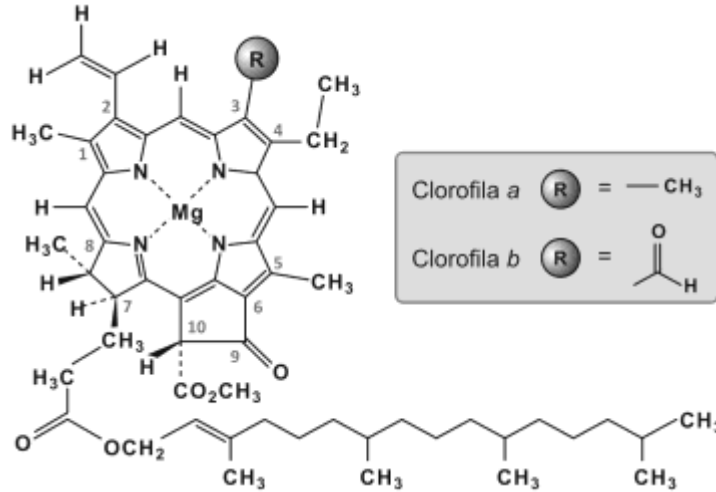
Carotenoides – pigmentos fotossintéticos

Na presença da clorofila os carotenoides funcionam como pigmentos secundários na captação da luz atuando como potente agente de fixação e inativação das espécies reativas de oxigênio (ERO) formadas durante a exposição à luz e ao ar. Estas promovem distintas reações de degradação do tecido vegetal, que serão mencionadas posteriormente.



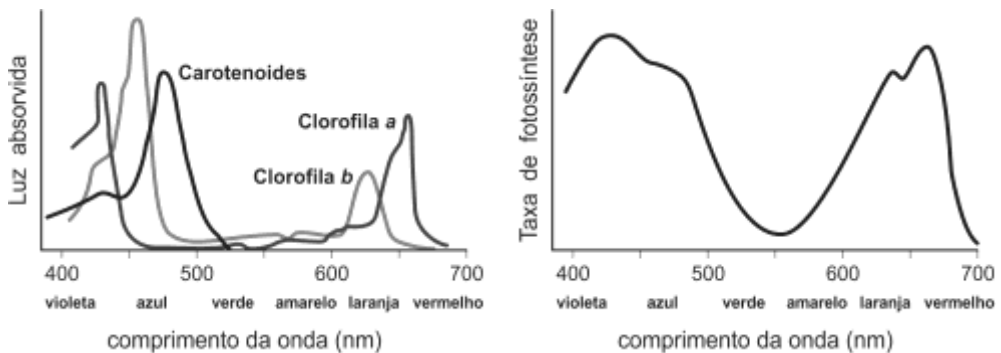
Estrutura básica da porfina (a); molécula da clorofila (b)

As clorofilas a e b são os principais pigmentos relacionados com a fotossíntese. Todas as clorofilas possuem uma estrutura em anel, quimicamente relacionada ao grupo das porfirinas (derivadas da porfina), contendo um Mg^{2+} no centro. Em adição, uma longa cauda hidrofóbica ancora a clorofila na porção hidrofóbica do sistema.



Estrutura química das clorofilas a e b

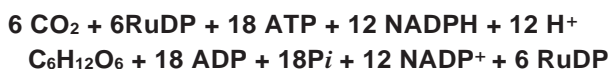
Enquanto as clorofilas a e b possuem picos de absorção que se situam nas zonas azul-violeta e vermelho-laranja do espectro de luz visível, os carotenoides absorvem preferencialmente na zona do azul-verde, assim a taxa de fotossíntese é intensa nas respectivas regiões. Cada pigmento reflete somente a cor que não absorve, por esta razão a clorofila é associada a cor verde e os carotenoides as variáveis amarelo-vermelho.



Espectros de absorção dos pigmentos fotossintético e taxa de fotossíntese

A energia absorvida pelos pigmentos fotossintéticos é convertida em energia química utilizada na fotólise da água, oxidação dos pigmentos e formação de NAD que passa por fosforilação para formação de ATP.

Todos os organismos capazes de realizar a fotossíntese também reduzem CO₂ formando carboidratos, via o ciclo de Calvin. Também denominado como o ciclo da fixação do carbono da fotossíntese, consiste em uma série de processos bioquímicos que ocorrem no cloroplasto e estroma das plantas.

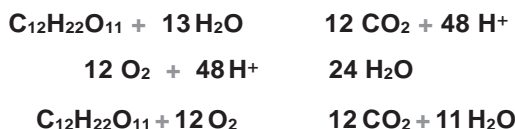


Resumo das reações do ciclo de Calvin

Ambas as vias, fotossíntese e ciclo de Calvin formam substrato para produção de ATP durante a respiração celular.

Respiração celular

A equação geral da respiração é inversa à da fotossíntese. Do ponto de vista químico, a respiração vegetal pode ser expressa como a oxidação dos carbonos da molécula de sacarose e a redução de 12 moléculas de H₂O. Parte da energia livre, liberada por esta reação, é utilizada para síntese de ATP, a função primária da respiração.

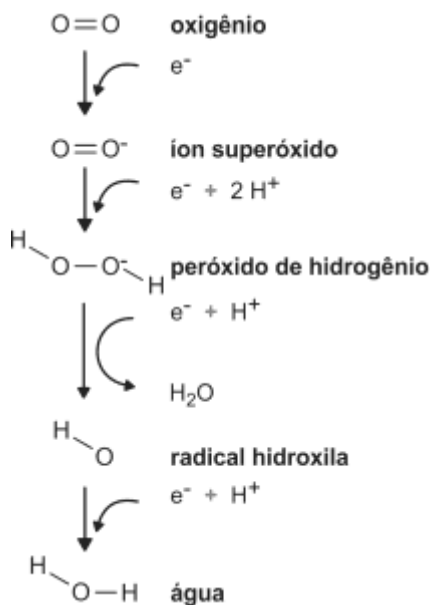


Reações químicas durante respiração vegetal

A principal fonte de C para a respiração das plantas é a sacarose, mas este pode ser derivado de diversas fontes: polímeros de glicose (amido), polímeros contendo frutose (frutanas) e outros açúcares, lipídios (triacilgliceróis), ácidos orgânicos e, ocasionalmente proteínas.

Para evitar danos na estrutura da célula, a energia resultante da oxidação de sacarose, é liberada passo a passo, mediante uma série de reações em sequência. Estas reações podem ser divididas em três fases: a Glicólise, o Ciclo do Ácido Tricarboxílico (*Ciclo de Krebs*) e a Cadeia de Transporte de Elétrons.

No processo respiratório há formação das espécies reativas de oxigênio (ERO). Em condições fisiológicas estáveis estas são eliminadas por sistema endógeno de defesa representado por compostos bioativos antioxidantes.



Mecanismo simplificado de formação das ERO

As ERO desempenham importante papel no crescimento da planta, regulando expressão genética, abertura dos estômatos, sinalização hormonal e morte celular programada. Desequilíbrio entre produção das ERO e sistema de defesa antioxidante da planta, pode levar ao stress oxidativo.

O óxido nítrico (NO) também participa do processo de respiração celular, sendo considerado um excelente agente contra o stress biótico da planta, além de ser um sinalizador do *stress* oxidativo.



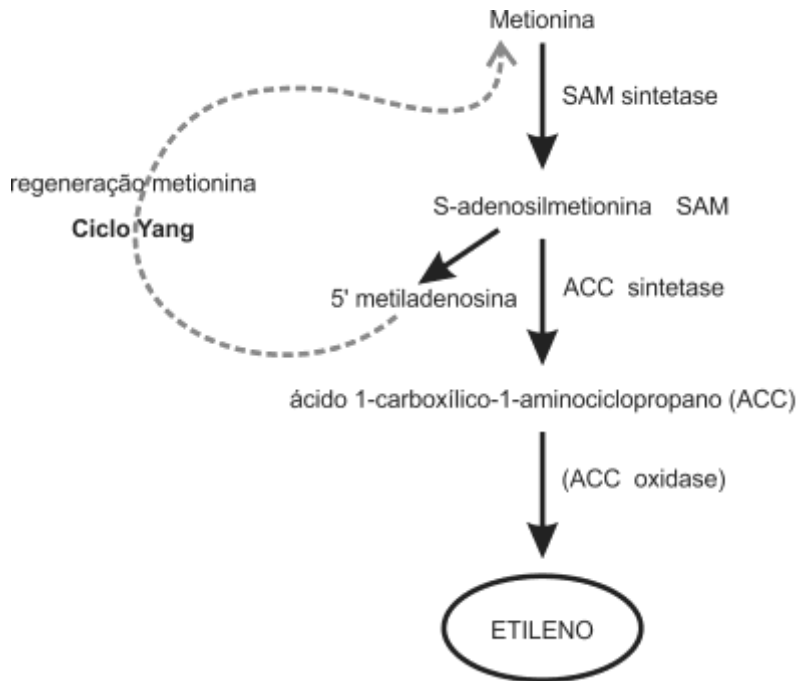
Mecanismos de ação do óxido nítrico (NO)

Reguladores de crescimento

O crescimento da planta é mediado por vários fatores endógenos e exógenos. Certamente tudo que influencia no processo da respiração do vegetal, influenciará nos aspectos fisiológicos.

O sistema hormonal que regula estes processos é de extrema complexidade e inicialmente cinco classes de hormônios eram identificados como atuante. A auxina foi considerada durante muito tempo a classe de maior importância nos mecanismos fisiológicos envolvendo o crescimento, mas atualmente se reconhece a importância do etileno e demais hormônios no processo.

O etileno pode ser produzido por quase todas as partes das plantas superiores, embora a taxa de produção dependa do tipo de tecido e do estágio de desenvolvimento da planta. A síntese do etileno depende da ação de duas enzimas ACC sintase e ACC oxidase.



Biossíntese do etileno a partir da metionina

Este hormônio participa de todas as fases de amadurecimento e senescência do fruto, que serão vistas adiante; induzem a epinastia (crescimento mais rápido da parte superior da folha, promovendo curvatura); reduzem o alongamento do caule e aumentam

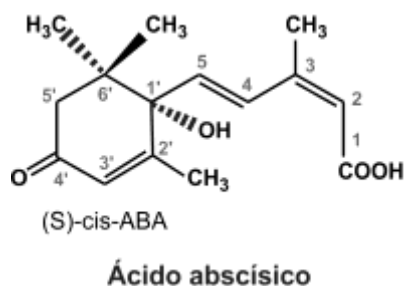
o crescimento lateral; em espécies submersas promove o crescimento do caule; pode inibir ou promover a floração, de acordo com a espécie; regula o início do processo de abscisão (queda de folhas).

Por participar de vários processos fisiológicos da planta, este hormônio é muito utilizado comercialmente. Importante ressaltar que as ações descritas para este hormônio, normalmente estão associadas a atividade dos demais hormônios, principalmente as auxinas.

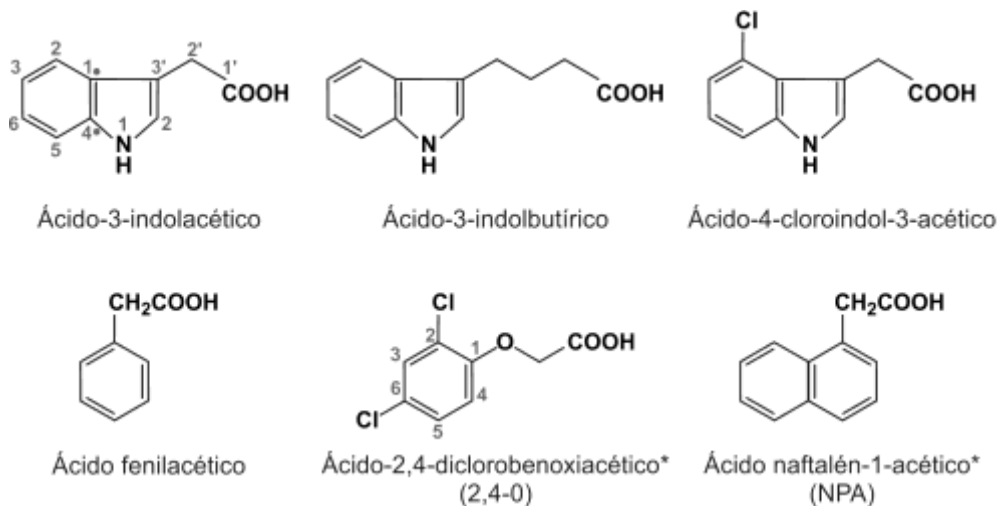
O ácido abscísico (ABA) é reconhecido com um importante hormônio vegetal. Influencia em muitos aspectos do desenvolvimento da planta atuando como antagonista, de auxinas, citocininas e giberelinas. Está envolvido em processos de desenvolvimento de respostas lentas (ex: maturação de sementes) bem como efeitos fisiológicos de respostas rápidas (ex: fechamento estomático). Os processos de respostas lentas inevitavelmente envolvem mudanças no padrão da expressão gênica. Atua induzindo os genes do tipo ABRE (elementos de resposta ao ácido abscísico) e reprimindo os genes do tipo GARE (elementos de resposta às giberelinas).

Enquanto as respostas fisiológicas rápidas envolvem, frequentemente, alterações no fluxo de íons através das membranas da célula, as vias de transdução de sinal, as quais amplificam o sinal primário gerado quando o hormônio se liga ao receptor, são requeridas em todas as respostas relacionadas com o ABA, tanto as lentas como as rápidas.

Atua na resposta na resposta ao stress salino e aclimatação.

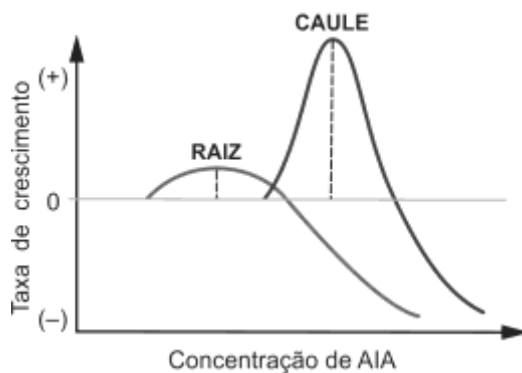


As auxinas inicialmente foram identificadas como sendo o Ácido Indol-3-Acético (AIA). Posteriormente, outras auxinas naturais foram descobertas (Ácido Fenil-Acético e Ácido 4-Cl-Indol-3-Acético), porém, o AIA é de longe a mais abundante e relevante nos aspectos fisiológicos.



Auxinas naturais e sintéticas*

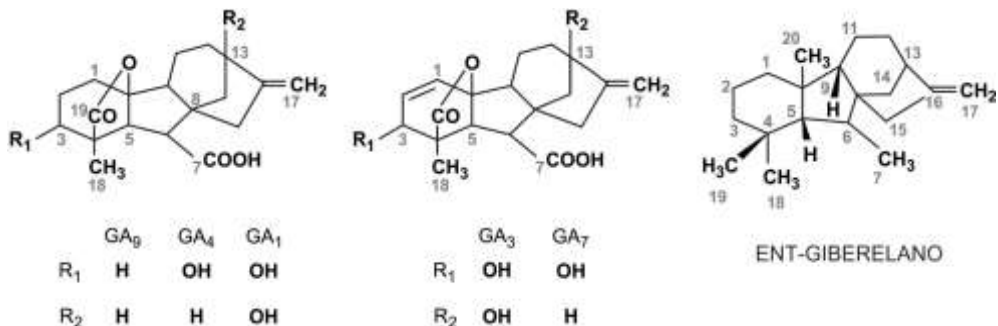
As auxinas, principalmente o AIA são responsáveis pelo crescimento e alongamento da planta, além de induzir formação de etileno. Atuam de forma distinta em cada parte do vegetal e este mecanismo promove “efeito antagônico”, ou seja, uma dose ótima pode servir para estimular o crescimento de uma parte da planta, inibindo este processo em outra região.



Dose resposta na ação das auxinas

As auxinas retardam a fase inicial do processo de abscisão (inibem a ação do etileno), mas em fase avançada aceleram. Participam do desenvolvimento e amadurecimento dos frutos.

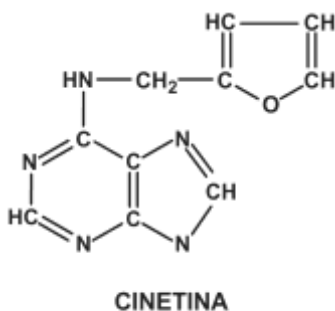
As giberelinas (GAs) são amplamente distribuídas no reino vegetal. Elas estão presentes em toda a planta, podendo ser detectadas em folhas, caules, sementes, embriões e pólenes. Giberelinas são diterpenoides tetracíclicos, tendo o ent-giberelano como unidade comum a todas.



Estrutura química das giberelinas

As GAs executam um importante papel na mediação dos efeitos de estímulos ambientais sobre o desenvolvimento da planta. Fatores ambientais, como fotoperíodo e temperatura, podem alterar os níveis de giberelinas ativas, afetando etapas específicas nas suas biossínteses. Assim, as GAs podem substituir os estímulos ambientais para o florescimento em algumas espécies. Participam do processo de crescimento do fruto e são extremamente ativas no alongamento do caule.

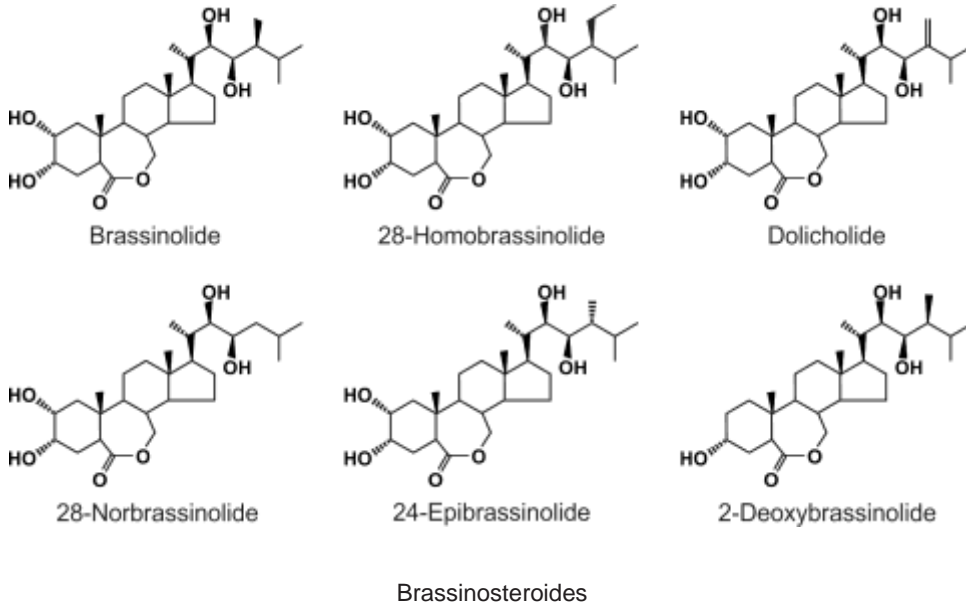
As citocininas controlam vários aspectos do desenvolvimento vegetal, incluindo: divisão celular, retardo da senescência de folhas, através da mobilização de nutrientes, dominância apical, quebra de dormência de gemas, desenvolvimento de flores etc. Dentre estes, o controle da divisão celular é de considerável significância para o crescimento e desenvolvimento da planta e graças a este efeito foram classificadas como fitohormônios.



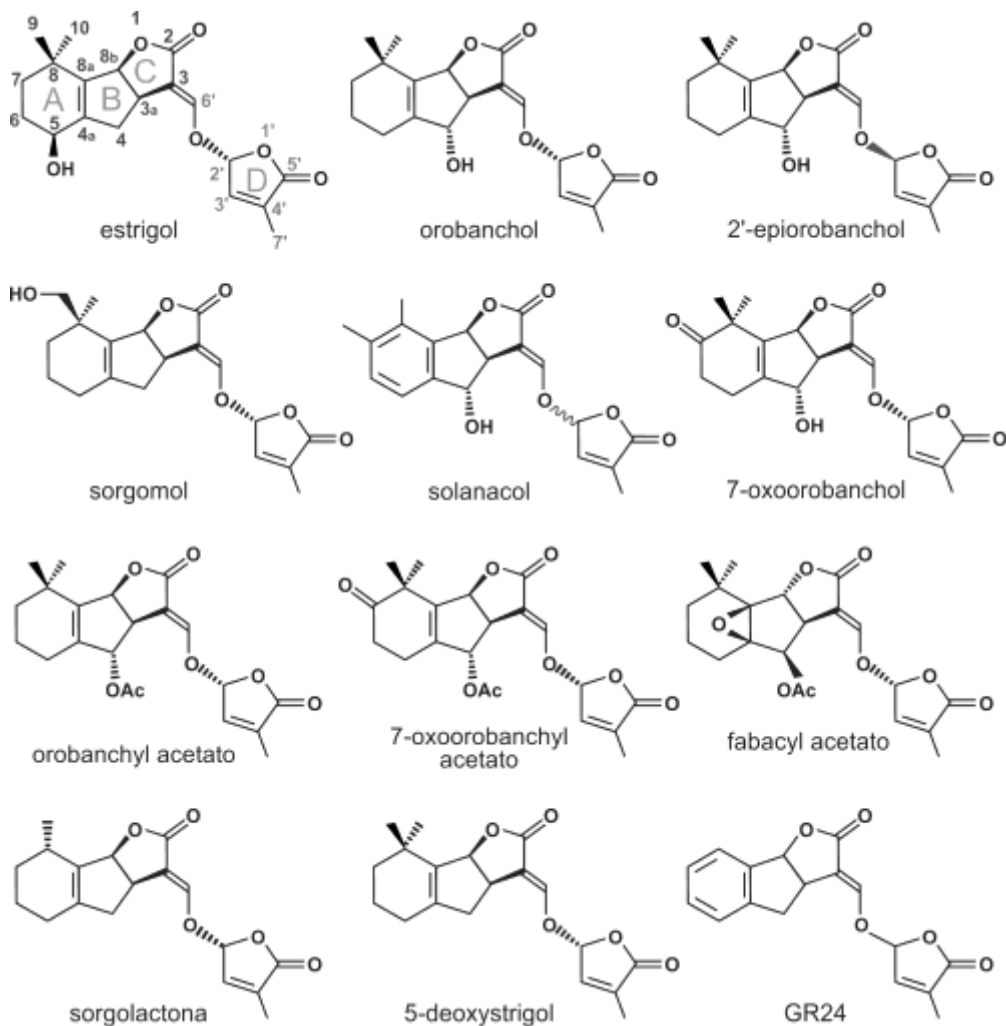
Estrutura química de citocininas

As citocininas podem promover ou inibir a expansão celular. De modo contrário, as citocininas podem inibir o alongamento celular em caules e raízes. Neste caso, é provável que a inibição do alongamento do caule pelas citocininas, esteja associada à produção do hormônio gasoso etileno

Brassinosteroides atuam sinergicamente com as auxinas no crescimento e regulação gênica. Atua como regulador de tolerância aos mecanismos de *stress* abiótico e biótico.

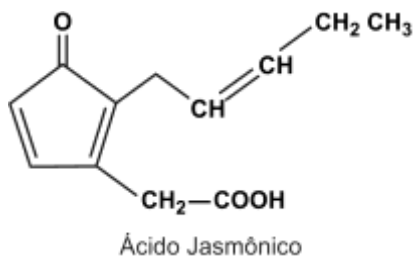


As estrignolactonas são um grupo de hormônios derivados dos carotenoides associados a inibição da ramificação de talos e necessária para germinação de plantas parasítica.

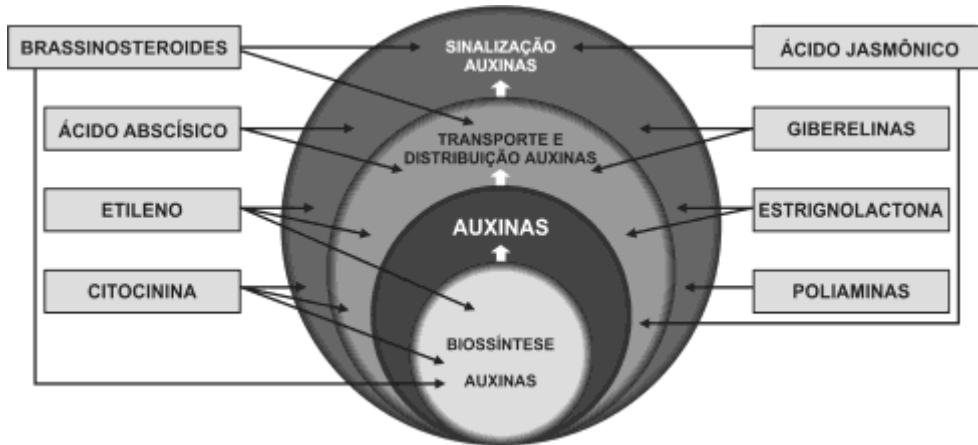


Estrignolactonas e derivados

O ácido jasmônico e seus derivados atuam regulando respostas ao stress ambiental.

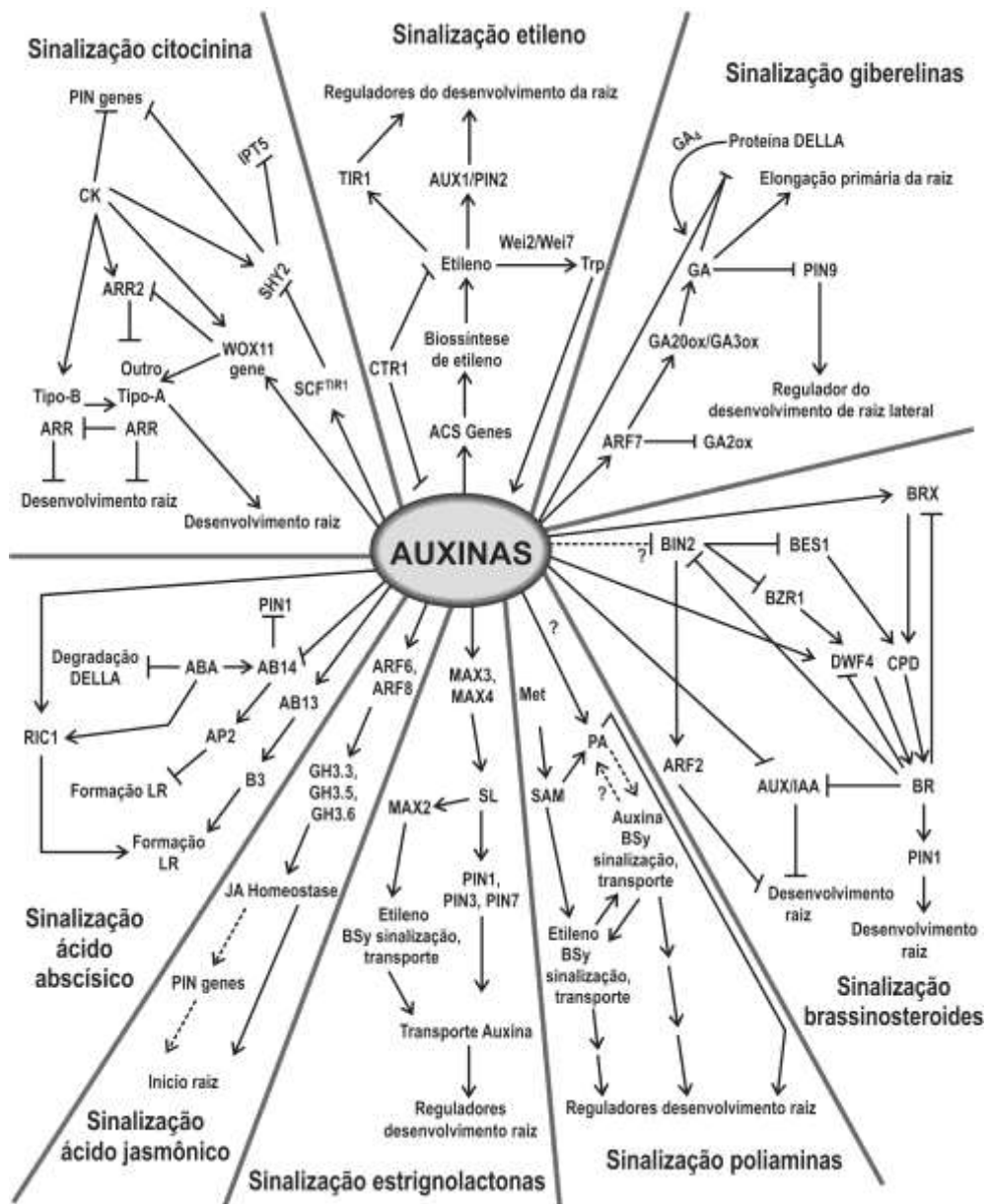


Para facilitar a compreensão e ao mesmo tempo mostrar a complexidade do sistema hormonal no controle do crescimento das plantas, segue esquema relacionado ao desenvolvimento de raízes, que pode ser aplicado para todo o “universo” dos vegetais.



Efeito cruzado de fitohormônios com auxinas no desenvolvimento das raízes de plantas
(Saini *et al.*, 2013)

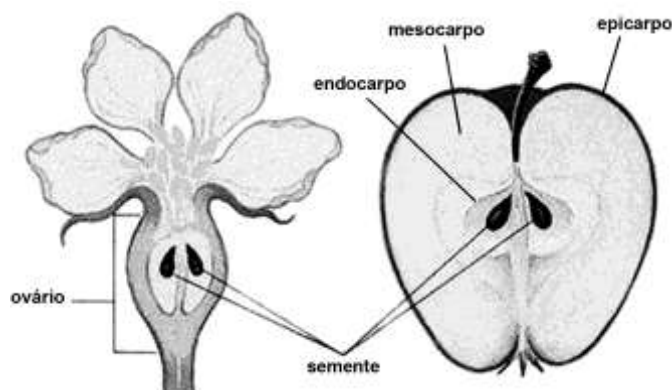
Com o desenvolvimento de técnicas analíticas tem sido possível compreender melhor a complexidade dos processos bioquímicos que envolvem crescimento, floração e frutificação dos vegetais. A figura a seguir, demonstrada por Saini *et al.*, 2013, tem a finalidade de apresentar ao leitor as possibilidades de conhecimento das diversas vias metabólicas envolvidas no processo de desenvolvimento de raízes, conseqüentemente de plantas. Assim, o propósito aqui, não é esmiuçar cada etapa destas diferentes vias, e sim estimular ao leitor um conhecimento mais aprofundado das diversas possibilidades bioquímicas que envolvem um alimento com aplicação das técnicas analíticas emergentes. Ainda cabe mencionar que visando melhoramento de frutos, vários estudos citogenéticos e citométricos são encontrados na literatura.



Efeito cruzado de fitohormônios com auxinas no desenvolvimento de raízes de plantas (Saini *et al.*, 2013)

Amadurecimento de frutos

O fruto é um órgão especializado específico das angiospermas, plantas com flores, sendo a classe considerada a mais evoluída do reino vegetal. Os óvulos destas plantas formam a semente que está dentro do ovário e se transforma em fruto, ou seja, o fruto é um ovário maduro.



Relação flor e fruto (maçã)
www.simbiotica.org/angiospermae.htm

Geralmente, é após a polinização e fecundação que o fruto se desenvolve, mas em alguns casos, como nas bananas comerciais, tal não é necessário, por isso as bananas não apresentam sementes, e o crescimento a partir das flores é regulado pelo sistema hormonal das plantas.

Os frutos podem ser divididos em carnosos e secos. Classicamente os frutos carnosos são divididos em duas classes: climatéricos e não climatéricos.

O hormônio etileno é indicado como o composto que inicia e controla o amadurecimento e crescimento dos frutos climatéricos. Estes apresentam grande atividade respiratória no início da maturação que vem acompanhado com alta síntese de etileno. A exposição ao etileno exógeno pode iniciar o processo de amadurecimento desta classe de frutos. O etileno não regula isoladamente o processo de maturação, como já foi visto, e sim em conjunto com os demais hormônios presentes na planta.

No amadurecimento dos frutos não climatéricos, não há o aumento da atividade respiratória e o etileno não tem ação relevante.

Os frutos não climatéricos não tem seu amadurecimento regulado pelo etileno, e existem evidências que os hormônios das classes auxina, ácido abscísico, giberelina desempenham este papel. Outros hormônios podem estar envolvidos no processo,

estudos demonstraram que alterações nos níveis endógenos de brassinosteroides, influenciaram no amadurecimento de frutas não climatéricas.

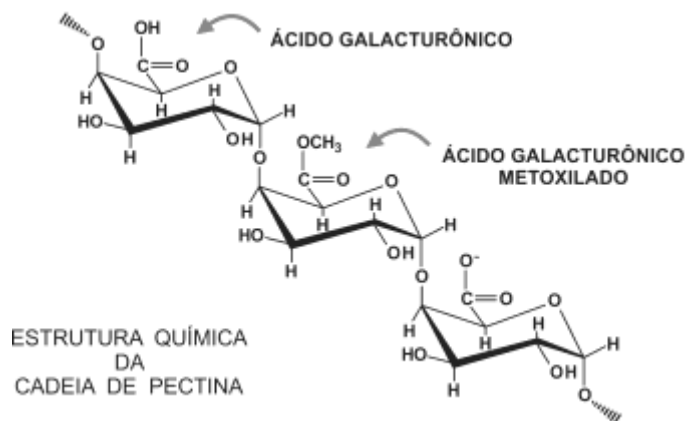
Em geral o amadurecimento de frutos carnosos inclui: (i) modificação da cor através de alterações da clorofila, carotenoides, e/ou acúmulo de antocianina; (ii) alteração da textura via turgor celular e estrutura da parede celular e/ou metabolismo; (iii) a importação/acumulação e modificação dos açúcares, ácidos, e os voláteis que afetam na qualidade nutricional, sabor e aroma; e (iv) susceptibilidade aumentada a patógenos e herbívoros. Estas alterações fazem do amadurecimento um processo complexo, que deve ser muito bem controlado. Os fitohormônios desempenham papel importante no amadurecimento tanto dos climatéricos quanto dos não climatéricos e os processos metabólicos informados anteriormente são aplicados ao fruto.

O amadurecimento do fruto está associado a mudanças metabólicas e incluem o amolecimento devido a quebra enzimática da parede celular, hidrólise de amido e de outras macromoléculas, acúmulo de açúcares solúveis e redução nos teores de ácidos orgânicos e compostos fenólicos, incluindo tanino.

Estudos sobre o metabolismo de parede celular durante o amadurecimento indicam ser um processo ordenado, com relaxamento da parede celular e degradação de hemicelulose nos estádios iniciais seguida pela despolimerização da pectina, ao final.

O aumento da solubilidade dos polissacarídeos pécticos é uma das características indiscutivelmente associadas ao amadurecimento de frutas frescas. Os mecanismos que contribuem nesse processo não estão completamente esclarecidos e sua magnitude varia acentuadamente entre diferentes frutas. Os radicais livres produzidos por meios enzimáticos ou químicos podem participar da hidrólise de pectinas.

A pectina corresponde a uma família de oligossacarídeos e polissacarídeos, com características comuns. O esqueleto péctico é primariamente um homopolímero de ácido galacturônico ligado em $\alpha(1\rightarrow4)$, com grau variável de grupos carboxilas metil esterificados.



A pectina deve ser constituída de, no mínimo, 65% de ácido galacturônico e está localizada na parede celular de vegetais superiores, primária e secundária, e associada a outros componentes.

Dois modelos estruturais são propostos para a parede celular primária, cuja área de superfície aumenta durante a expansão da célula:

A - tipo I, composto principalmente por celulose, xiloglucanas, extensina e pectina (20-35%);

B - tipo II, compreendendo essencialmente celulose, glucoarabinoxilanas e compostos fenólicos e menor proporção de pectina (10%).

As pectinas são formadas por dezessete diferentes monossacarídeos, organizados em polissacarídeos distintos, a partir de mais de vinte diferentes ligações para formação de uma rede quando unidos, agrupados em diferentes tipos de cadeia, constituídas por ácidos urônicos, hexoses, pentoses e metilpentoses.

Diversas unidades estruturais podem estar substituídas por metanol, ácido acético e ácidos fenólicos. Os açúcares podem existir nas formas furanosídicas ou piranosídicas e com diferentes anômeros (α ou β), com diversos tipos de ligações entre os monômeros, tais como $\alpha(1\rightarrow4)$, $\alpha(1\rightarrow5)$, $\beta(1\rightarrow3)$ e $\beta(1\rightarrow4)$ e $\beta(1\rightarrow6)$.

A homogalacturonana (HG) é o mais abundante polissacarídeo pectico na parede celular, correspondente a cerca de 60-65% do total da pectina. Apresenta unidades de ácido α -D-galactopiranosilurônico em ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ num padrão linear. Os grupos carboxilas estão parcialmente metil-esterificados.

A ramnogalacturonana I (RG-I) apresenta uma cadeia representada pelo dissacarídeo [$\beta(1\rightarrow4)$ -D-GalA-($1\rightarrow2$)- α -L-Rha-($1\rightarrow$) $_n$]. A RG-I representa 20-35% da pectina, com alto grau de especialização celular e expressão dependente do desenvolvimento, no tipo e número (n) de açúcares simples e oligossacarídeos ligados a essa cadeia.

A ramnogalacturonana II (RG-II) é o segmento estruturalmente mais complexo e compõe 10% da pectina. Essa estrutura consiste de um esqueleto de homogalacturonana de no mínimo oito (provavelmente mais) unidades monoméricas, contendo cadeias laterais de até 12 diferentes tipos de açúcares.

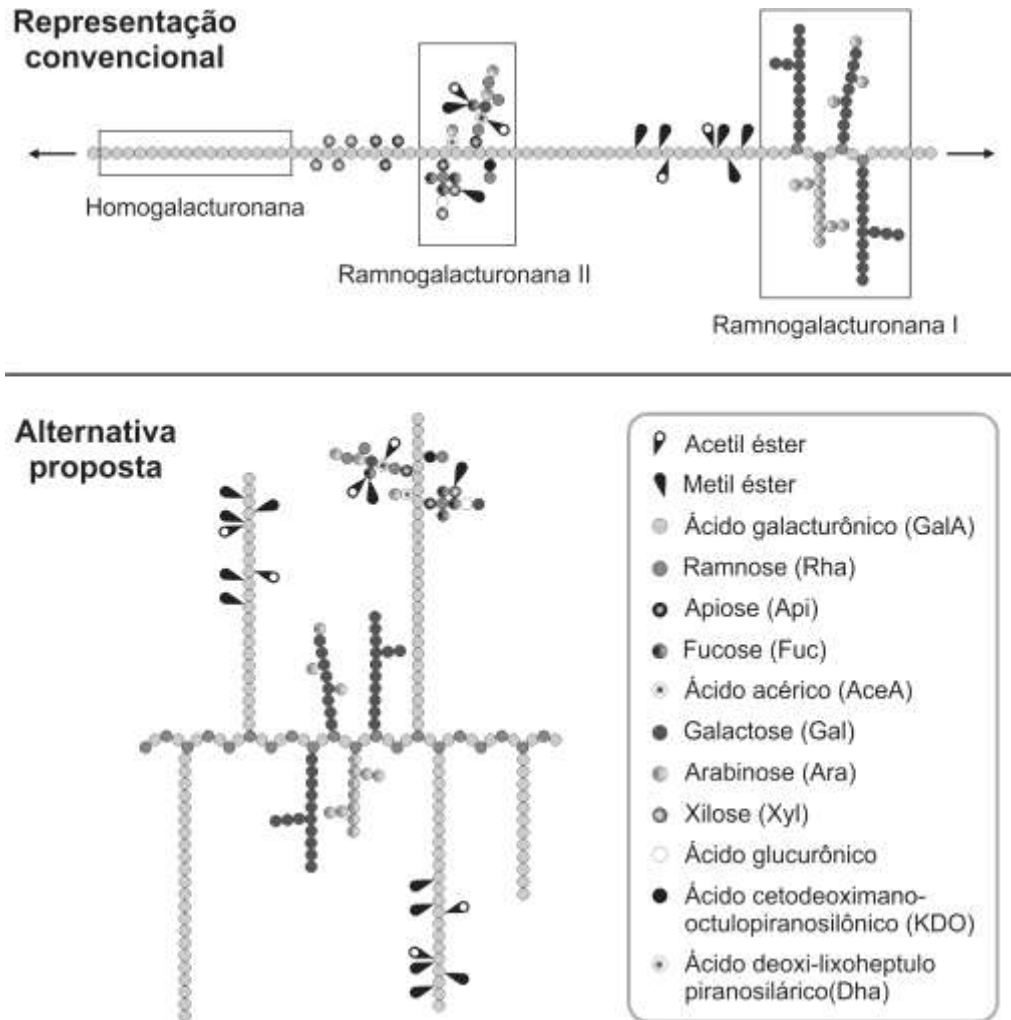
A xilogalacturonana (XGA) é uma homogalacturonana substituída com xilose ligada na posição 3.

A arabinogalactana I (ARA-I) é composta por esqueleto β -D-Galp; resíduos de α -L-Araf podem estar ligados às unidades galactosil na posição 3.

A arabinogalactana II (ARA-II) está principalmente associada com proteínas (3-8%), também denominadas arabinogalactanas-proteínas (AGPs).

Por sua grande diversidade estrutural, as condições de extração apresentam im-

portante influência sobre a natureza da pectina extraída, tanto no aspecto quantitativo quanto qualitativo. Certamente variações química e física das condições de extração favorecem na especificidade do processo.



Estrutura molecular da pectina – modelos propostos (Canteri *et al.*, 2012)

A propriedade geleificante da pectina é bem explorada na indústria de alimentos. As condições de extração apresentam importante influência sobre a natureza da pectina, tanto nos aspectos quantitativos quanto qualitativos, podendo ser modificadas (pH, temperatura, tempo).

A acidez dos frutos envolve a síntese de ácidos orgânicos, principalmente na for-

ma de malato e citrato que são estocados nos vacúolos em grande quantidade. Nos processos metabólicos que envolvem a formação e transformações bioquímicas dos ácidos orgânicos há formação de flavonoides e isoprenoides que se acumulam nos frutos.

Quanto ao aspecto sensorial, a acidez é geralmente atribuída pela liberação de prótons a partir de moléculas orgânicas, enquanto que os anions de cada ácido cítrico, málico e tartárico, contribuem para um sabor característico em laranjas, maçãs e uvas, respectivamente.

Em termos gerais, frutas acumulam ácidos orgânicos, principalmente, durante o primeiro período de desenvolvimento, como uma reserva de energia. Ácidos orgânicos e aminoácidos de reserva passam por mudanças durante a fase de desenvolvimento do fruto, influenciando nas características sensoriais.

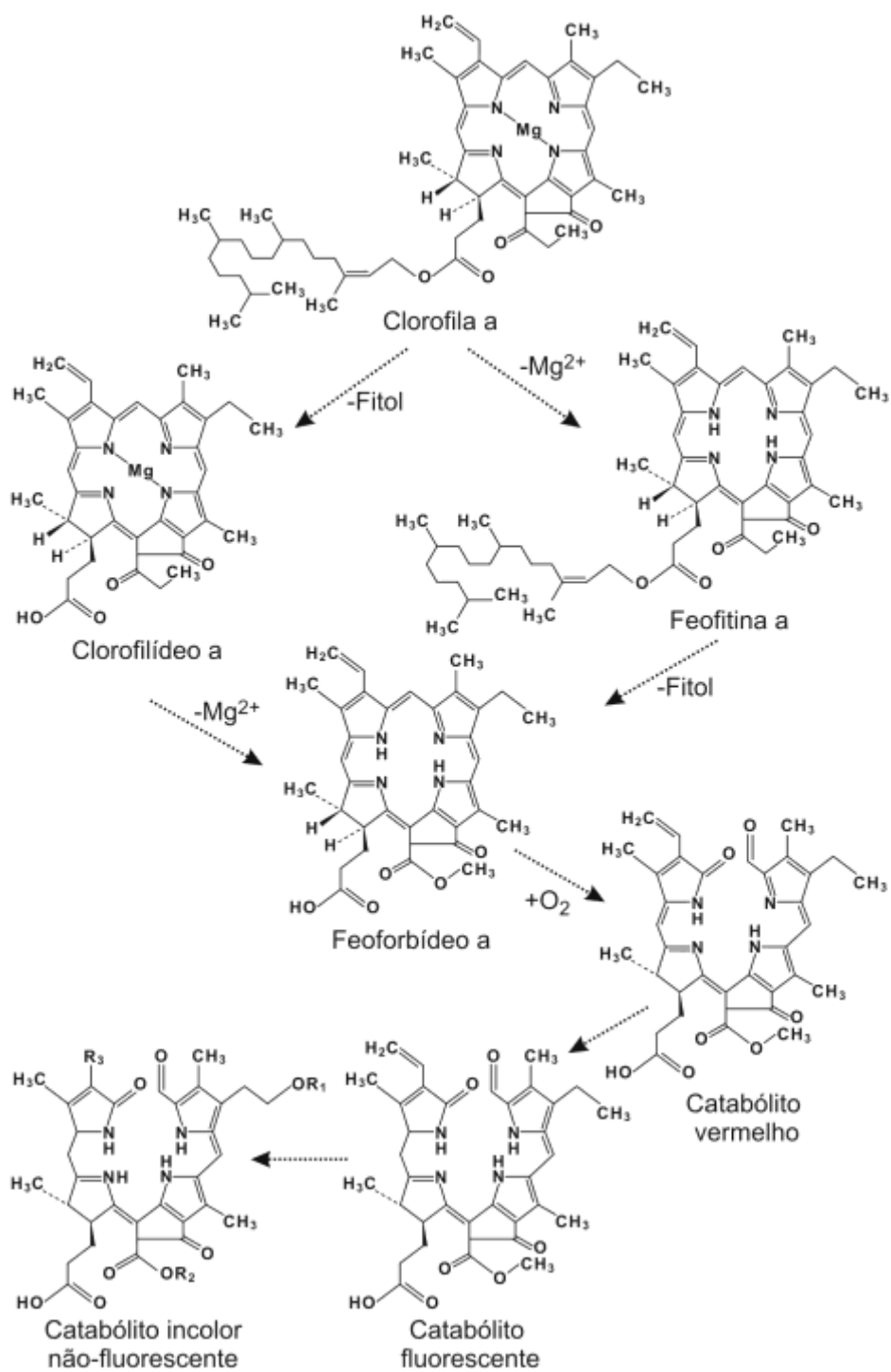
Durante a primeira metade do desenvolvimento do fruto, a sacarose é hidrolisada por invertases e hidrólise ácida.

A clorofila também é degradada durante o processo de amadurecimento de frutos. No caso dos vegetais, a degradação da clorofila ocorre durante a senescência e nos processamentos,

O calor promove degradação deste pigmento e o pH afeta a estabilidade da degradação térmica. Em meio ácido a molécula é muito estável ao calor já em meio ácido não.

Na degradação térmica da clorofila estarão sendo formados dois tipos de compostos, um com a presença do magnésio na molécula e outro não. Os compostos que contêm magnésio se apresentam de cor verde e coloração oliva parda na ausência do metal.

Falhas no processo podem promover cores indesejáveis ao produto, provenientes da degradação da clorofila. O clorofilídeo é o principal responsável pela cor verde oliva dos produtos processados, mas falhas no processo que favoreçam a “feotinizacão” promove a formação da cor verde acastanhado (feofitina e feoforbídeo).



Reações da degradação da clorofila

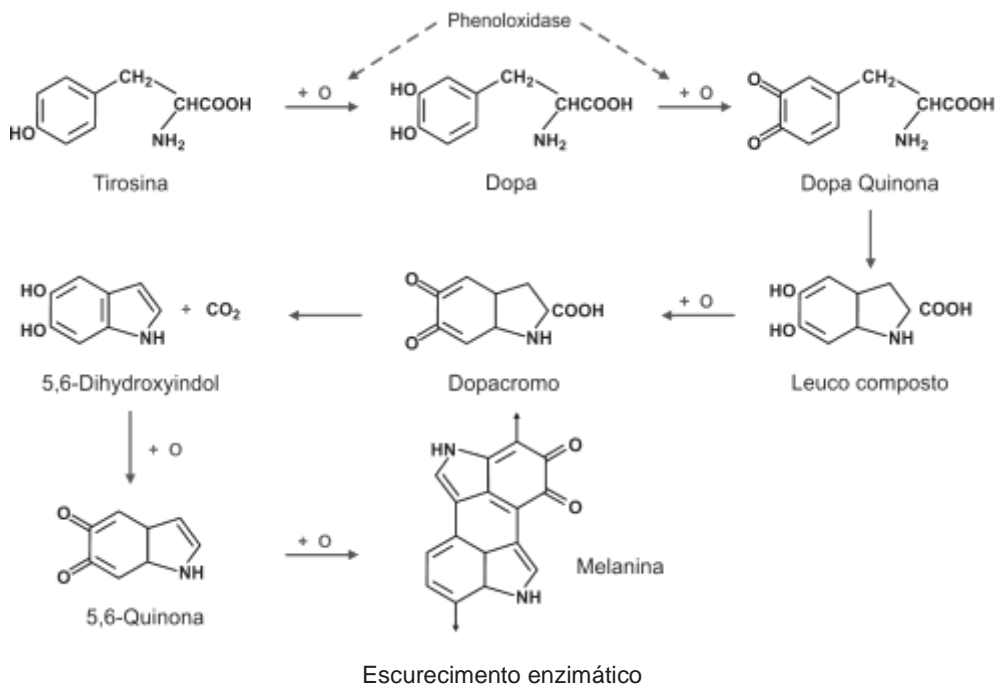
A degradação da clorofila, quebra de macromoléculas e redistribuição maciça dos nutrientes para outras partes da planta, degradação dos açúcares e antioxidantes são processos envolvidos na senescência de todos os órgãos das plantas, incluindo os frutos.

No aspecto comercial, em relação ao fruto, esta é a grande preocupação, pois durante a senescência além das perdas nutricionais, ocorrem perdas funcionais e sensoriais.

Há um grande envolvimento do sistema hormonal das plantas no processo de senescência e o etileno é amplamente conhecido como o hormônio que acelera este mecanismo de degradação.

Estudos também relacionam a senescência as ERO. A explosão oxidativa gerada pelas ERO como resposta de defesa a agentes microbianos patogênicos é um dos primeiros mecanismos de defesa das células vegetais. Dentre as enzimas que protegem as células e compartimentos subcelulares vegetais dos efeitos citotóxicos das ERO, pode-se citar: superóxido dismutase, ascorbato peroxidase, glutatona redutase, catalase, peroxidocina e polifenol oxidase. Além da ação enzimática, os organismos contam com a ação dos metabólitos, como glutatona, ácido ascórbico, e carotenoides.

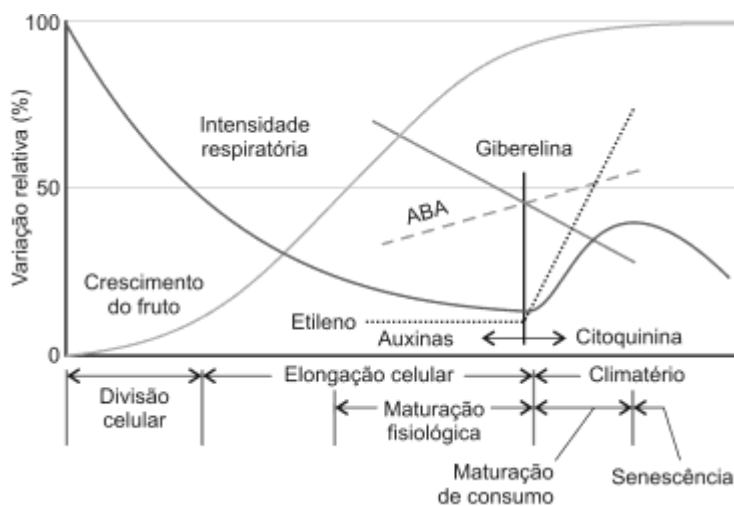
As polifenoloxidases, na presença de oxigênio catalisam as primeiras etapas de conversão dos compostos fenólicos produzindo quinonas que se polimerizam formando polímero insolúvel de cor marrom que são denominados melaninas. Este processo é conhecido como escurecimento enzimático, e como já mencionado atua como mecanismo de defesa da planta, mas também ocorre na senescência.



Atualmente estudos com o óxido nítrico (NO) mostra a participação deste tanto no crescimento ativo, como reduzindo o desenvolvimento da senescência. Este composto além de atuar na cascata das ERO é capaz de inibir a liberação de etileno. Tratamento com NO exógeno apresenta êxito para a extensão da vida pós-colheita de muitas frutas.

Vários mecanismos são utilizados visando o controle da respiração e da senescência dos frutos, e estes normalmente estão associados a embalagens com atmosfera modificada.

A figura a seguir apresenta um esquema que representa de forma sintética, sem considerar todo o sistema hormonal atualmente conhecido, a ação dos hormônios nos processos fisiológicos dos vegetais e frutos.



Esquema hipotético do controle hormonal da maturação de frutas por via da regulação de concentração de etileno

Condições ambientais e ação dos hormônios etileno e ácido abscísico promovem o amarelecimento das folhas. As citocininas podem retardar este processo e estudos demonstram que este hormônio atua de forma antagônica aos açúcares.

Alguns estudos mostram que o acúmulo de açúcares nas folhas inicia ou acelera o processo de senescência, mas outros, ao contrário, afirmam que não há relação direta da senescência com açúcares. Isto mostra que a senescência, como todos os processos fisiológicos nas plantas é um processo de extrema complexidade e muitos estudos surgirão para desvendar estes mecanismos.

Considerações

Ao longo dos últimos anos, o aumento na utilização de combustíveis fósseis, bem como o uso não sustentável da terra, pela redução das florestas nativas, tem aumentado a emissão dos gases de efeito estufa, contribuindo de maneira definitiva para a elevação da temperatura na terra. Nesse cenário, dois fatores ambientais, diretamente ligados à fisiologia da produção vegetal, estão sendo constantemente alterados: a elevação na pressão parcial de dióxido de carbono (CO₂), que afeta diretamente a eficiência fotossintética e os processos metabólicos associados. A outra mudança é o aumento da temperatura, que afeta todos os processos fisiológicos e metabólicos mediados por enzimas, com destaque para a fotossíntese e a respiração. Estudos já desenvolvidos apresentam controvérsias em suas conclusões quanto a produtividade das plantas e qualidade dos frutos. A autora acredita que há uma Força que permite a grande adaptação do reino vegetal às grandes interferências do homem, mas também entende que esta adaptação nem sempre será favorável para a qualidade dos frutos. Assim, como evidenciado por alguns pesquisadores, estudos são necessários tanto no aspecto de conhecer a real modificação que estas condições aplicam aos frutos, quanto para minimizar estes “interferentes” no equilíbrio ambiental.

Referências Bibliográficas

- BAPAT, A.V. *et al.*, *Biotechnology Advances*, v.28, p. 94-107, 2010.
- BOLOURI-MOGHADDAM *et al.*, *FEBS Journal*, v. 277, p. 2022–2037, 2010.
- BOLWELL, G.P. *et al.*, *Journal of experimental Botany*, v.53(372), p.1367 – 1376, 2002.
- C.A. C. CARVALHO *et al.*, *Revista Caatinga*, v.27(1), p.205 – 212, 2014.
- CANTERI, M.H.G. *et al.*, *Polímeros*, v.22 (2), p. 149-157, 2012.
- COPAS, J.F. & BARROSO, J. B. *Nitric Oxide*, v.45, p.15–19, 2015.
- ETIENNE *et al.*, *Journal of Experimental Botany*, v.64(6), p. 1451–1469, 2013.
- FENNEMA, O.R. *et al.*, *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- GROVER, A. K. *Canadian Journal of Physiol and Pharmacol*, v.91, p.191-197, 2013.
- LACERDA, C.V. *et al.*, *Fisiologia vegetal in*: <http://www.fisiologiavegetal.ufc.br/>, 2007
- PALMA, J.M. *et al.*, *Journal of Proteomics*, v.7 4, p.1 2 3 0 – 1 2 4 3, 2011.
- PESARESI, P. *et al.*, *Frontiers in Plant Science*, v.5, Article 124, 2014.

- PEROTTI, V. *et al.*, *Mitochondrion*, v.17, p.1- 6, 2014.
- PIRRELO, J. *et al.*, *Cytometry Part A*, v.85A, p.115-125, 2014.
- RYU, H. & CHO, J. *Journal of Plant Biology*. v.58, p.147-155, 2015.
- SAINI, S. *et al.*, *Plant Cell Reports*, v. 32, p.741-757, 2013.
- SEYMOUR, G.B. *et al.*, *Annual Review of Plant Biology*, v.64, p.219 - 41, 2013.
- SYMONS, G.M. *et al.*, *Journal of Experimental Botany*, v. 63(2), p.695-709, 2012.
- XIA, X. *et al.*, *Journal of Experimental Botany*, v.66(10), p.2839-2856, 2015.

Parte II

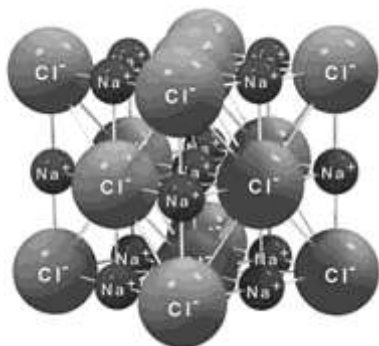
*Análise de
Alimentos*

Para iniciar uma avaliação da utilização da química na análise de alimentos é importante entender o que a química representa.

A química pode ser considerada uma ciência que “une” as ciências naturais e físicas. A química está presente em tudo na vida, nos processos de transformação da natureza e produção de toda a tecnologia que permite a vida moderna e em todos os seus graus de avanço; a química está presente em todas as transformações que regem as leis da natureza, envolvendo crescimento, nutrição, desenvolvimento, absorção, senescência dos sistemas biológicos. Assim, o conhecimento que envolve a análise de alimentos está totalmente relacionado com a ciência da química.

Conhecer os fundamentos básicos que envolvem principalmente a química analítica facilita o entendimento de todos os processos que envolvem a análise físico-química de um alimento.

Compostos químicos



Interação Íons Sódio e Cloro –
Composto NaCl

Um composto químico corresponde à união de elementos químicos através de interações químicas. Estas interações correspondem às ligações químicas, e cada tipo de interação química, promove uma especificidade ao composto formado. No cloreto de sódio (NaCl), os íons sódio se ligam a íons cloro através de ligação iônica. Outros compostos podem apresentar ainda ligações covalente, coordenada ou metálica.

Os compostos químicos são classificados como orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos representam os que possuem em sua estrutura carbono. Já

os inorgânicos envolvem os demais compostos químicos. Em acordo com as propriedades químicas, os compostos inorgânicos são classificados em quatro classes: sais, ácidos, bases e óxidos.

A interação química ocorre entre os compostos químicos, promovendo reação química, formando assim uma ampla variedade de substâncias.

A reação química ocorre em acordo com a lei da ação das massas, ou lei do equilíbrio químico, estabelecida por Guldberg e Waage, em 1867, que diz:

“A velocidade de uma reação química é proporcional ao produto das massas ativas das substâncias que participam da reação”.

O termo “massas ativas” está relacionado à unidade de concentração expressa em molL⁻¹. Com estas informações, cabe lembrar as diferentes formas de se expressar a concentração química de uma solução.

Unidades de concentração

Soluções químicas expressam a concentração da substância química e relacionam a unidade de massa (correspondente ao soluto) com o volume (relacionado com o solvente).

Assim, a concentração de uma solução que contenha 20g de NaCl em 50mL de solução pode estar sendo expressa das seguintes formas:

% (p/p; p/v; v/v) – ao se expressar a concentração de uma solução relacionando a massa em 100g ou mL de solvente, indica uma relação direta do soluto com o solvente. No exemplo acima, 40% (p/v).

20 g de NaCl ——— 50 mL de solução
X g de NaCl ——— 100 mL de solução X = 40g que corresponde à 40% (p/v)

Molaridade (M) – unidade molar de concentração relacionada ao número de mol de uma substância química em um determinado volume de solução, expresso em litros. No exemplo acima: 6,8 molar.

O mol de uma substância química corresponde ao peso molecular da mesma, ou seja, a soma dos pesos atômicos dos constituintes químicos da substância.

1 mol de NaCl ——— 58,5g NaCl
X mol de NaCl ——— 20g NaCl X = 0,34 moles de NaCl

$M = \frac{0,34}{0,05}$ M = 6,8 molar

Lei da ação das massas

Com o conceito da lei das ações das massas, vamos compreender uma reação química:



Para a reação entre os compostos A e B acontecer, uma proporção definida destes compostos deve estar presente no meio em que a reação ocorre. Assim, a reação inicia e alcança o chamado equilíbrio químico quando as proporções são constantes, do consumo dos reagentes (A e B) e a formação do produto (AB).

No equilíbrio químico, considerando a lei das ações das massas, temos:

$$\frac{[A] \times [B]}{[AB]} = \text{CONSTANTE DE EQUILÍBRO}$$

É importante ressaltar que compostos sólidos não são considerados para o cálculo da constante de equilíbrio.

Alguns fatores interferem no equilíbrio químico de uma reação, são eles: temperatura, pressão e concentração dos reagentes.

Na análise de alimentos, a química é aplicada na identificação e quantificação de compostos químicos de interesse em um alimento, e para tal são feitas reações químicas diversas.

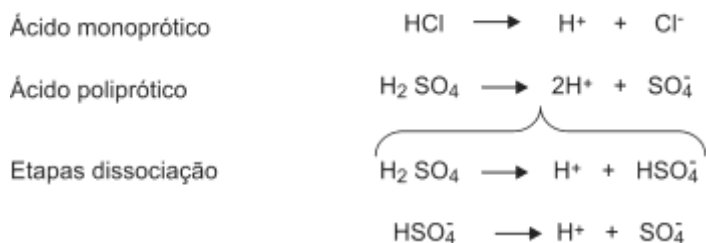
Ao aplicar análises que envolvem volume de solução com concentração conhecida com exatidão, necessário para reagir quantitativamente com uma determinada solução que contenha a substância de interesse, está sendo utilizada a análise titrimétrica. Esta, em acordo com os compostos envolvidos nas reações e suas respectivas propriedades químicas, pode ser classificada em 4 tipos: neutralização, formação de complexos, precipitação e oxidação-redução.

Reações de neutralização

As reações de neutralização envolvem compostos químicos definidos como base, ácido e sal.

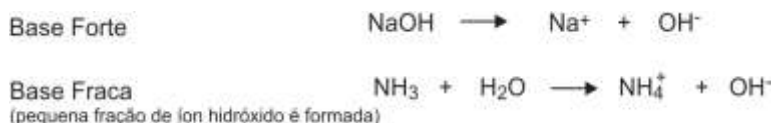
Um ácido pode ser definido como uma substância que dissolvida em água, se dissocia formando íons hidrogênio:

Reações de dissociação

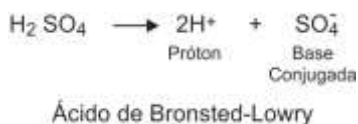


Quando os ácidos se dissociam completamente, são denominados ácidos fortes, quando há pouca ionização, são caracterizados como ácidos fracos.

Inicialmente, as bases foram definidas como substâncias que, dissolvidas em água, formam íons OH^- .



Na teoria de Bronsted-Lowry, os ácidos são espécies que perdem próton e as bases são espécies que recebem prótons. Por esta definição, o conceito ácido e base, se aplica a todos os solventes. Assim, em solução um ácido de Bronsted-Lowry se dissocia em prótons e base conjugada:



A reação de neutralização ocorre entre um ácido e uma base, formando seus respectivos base e ácido conjugados:



A transferência de prótons que ocorre em uma reação de neutralização está ligada diretamente à força dos compostos, ou seja, quanto mais forte um ácido, mais fácil é a perda do próton e quanto mais forte a base, mais fácil é o aceite do próton. Com isto, basicamente podem ocorrer reações de neutralização envolvendo:

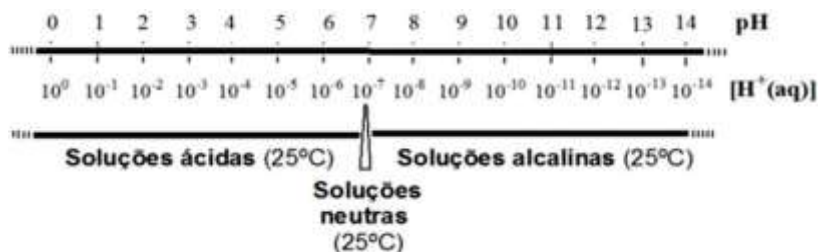
ÁCIDO FORTE + BASE FORTE
 ÁCIDO FORTE + BASE FRACA
 ÁCIDO FRACO + BASE FORTE
 ÁCIDO FRACO + BASE FRACA

Em todas as reações, ocorrerá a neutralização, mas em acordo com a especificidade de cada composto envolvido, variações de pH no ponto final da reação irá existir.

O potencial do íon hidrogênio (pH) foi estabelecido em 1909 pelo bioquímico dinamarquês Sorensen, através da relação

$$\text{pH}_2 = -\log_{10} [\text{H}^+ (\text{aq})] \quad [\text{H}^+ (\text{aq})] = 10^{-\text{pH}}$$

Assim, o pH é uma medida de acidez simples, de fácil compreensão e segue a escala abaixo:



$$[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Vamos avaliar o comportamento das seguintes reações:

Ácido Forte / Base Forte



Imagine que em um erlenmeyer temos 100mL de HCl 0,1M. O pH desta solução é 1,0. Iremos reagir este HCl 0,1M com NaOH 0,1M. Sabemos que na reação de neutralização de um ácido forte (HCl) e uma base forte (NaOH) o pH chega a 7,0. Em que momento estará ocorrendo esta transição?



HCl 0,1M

NaOH
0,1M

Certamente pela lei da ação das massas, calculamos a massa envolvida nesta reação de HCl e NaOH. Mas, durante uma titulação, o que está ocorrendo em cada volume adicionado de NaOH é uma neutralização do ácido correspondente e um resíduo do ácido que ainda não reagiu, ou seja:

$$\text{N}^\circ \text{ mol HCl inicial} \quad M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V (\text{l})}$$

$$\text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,1} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,01$$

Volume de NaOH 0,1M adicionado:

A – 50mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,05} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,005$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1 mol NaOH, podemos afirmar que:

0,005 mols NaOH reage com 0,005 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 50mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,005 mols de HCl

Lembrando que o HCl é um ácido forte, em solução se dissocia em H^+ e Cl^- , podemos calcular a concentração de H^+ :

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,005}{0,15 \text{ (50mL de NaOH + 100mL de HCl)}} \\ [H^+] = 3,33 \times 10^{-2}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 50mL de NaOH 0,1M é 1,48.

B – 75mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad N^{\circ} \text{ mol} = \frac{0,0075}{0,075}$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1 mol NaOH, podemos afirmar que:

0,0075 mols NaOH reage com 0,0075 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 75mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,0025 mols de HCl

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,0025}{0,175 \text{ (75mL de NaOH + 100mL de HCl)}} \\ [H^+] = 1,43 \times 10^{-2}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 75mL de NaOH 0,1M é 1,84.

C – 90mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,090} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,0090$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1 mol NaOH, podemos afirmar que:

0,0090 mols NaOH reage com 0,0090 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 90mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,001 mols de HCl

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,001}{0,190 \text{ (90mL de NaOH + 100mL de HCl)}} \\ [H^+] = 5,26 \times 10^{-3}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 90mL de NaOH 0,1M é 2,28.

D – 99mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,099} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,0099$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1mol NaOH, podemos afirmar que:

0,0099 mols NaOH reage com 0,0099 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 99mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,0001 mols de HCl

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,0001}{0,199 \text{ (99mL de NaOH + 100mL de HCl)}}$$
$$[H^+] = 5,03 \times 10^{-4}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 99mL de NaOH 0,1M é 3,30.

E – 99,9mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,0999} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,00999$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1mol NaOH, podemos afirmar que:

0,00999 mols NaOH reage com 0,00999 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 99mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,00001 mols de HCl

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,00001}{0,1999 \text{ (99,9mL de NaOH + 100mL de HCl)}}$$
$$[H^+] = 5,00 \times 10^{-5}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 99mL de NaOH 0,1M é 4,30.

F – 99,99mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,09999} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,009999$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1mol NaOH, podemos afirmar que:

0,009999 mols NaOH reage com 0,009999 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 99,99mL de NaOH 0,1M restará em solução 0,000001 mols de HCl.

$$[H^+] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [H^+] = \frac{0,000001}{0,19999 \text{ (99,99mL de NaOH + 100mL de HCl)}}$$

$$[H^+] = 5,00 \times 10^{-6}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 99,99mL de NaOH 0,1M é 6,0.

PONTO EQUIVALÊNCIA DA REAÇÃO – este ponto compreende ao momento em que todos os mols de HCl foram neutralizados com NaOH, no exemplo isto ocorre ao adicionar 100mL da solução de NaOH 0,1M. Neste ponto o pH é 7,0.

PONTO FINAL DA REAÇÃO – o ponto final da reação corresponde ao ponto em que se visualiza o término da reação. Para tal, se utilizam indicadores.

O indicador de uma titulação ácido base corresponde à substância que tem capacidade de modificar de cor de acordo com a concentração de ions hidrogênio em solução. Esta mudança de cor não é abrupta e sim em um intervalo de pH, denominado faixa de viragem. Em geral, os indicadores são ácidos ou bases orgânicas muito fracas.

Indicador	Cor		Faixa de pH
	Em meio ácido	Em meio alcalino	
Azul de timol	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Laranja de metilo	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metilo	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

Foi visto, no exemplo acima, que ao adicionar o volume de 100mL de solução de NaOH 0,1M à 100mL de solução de HCl 0,1M ocorre o ponto de equivalência da solução. Mas o ponto final da reação será visualizado quando houver uma “sobra” de NaOH no meio, alterando assim o pH da solução de tal forma que o indicador possa estar atuando. Observe.

G – 100,1mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,1001} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,01001$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1mol NaOH, podemos afirmar que:

$$0,01001 \text{ mols NaOH reage com } 0,01001 \text{ mols HCl}$$

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 100,1mL de NaOH 0,1M haverá sobra de 0,00001 mols NaOH. Com isto:

$$[\text{OH}^-] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{0,00001}{0,2001 \text{ (100,1 mL de NaOH + 100 mL de HCl)}}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,00 \times 10^{-5}$$

Considerando que $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = 2,0 \times 10^{-10}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 100,1 mL de NaOH 0,1M é 9,7.

H – 101 mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,101} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,0101$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1 mol NaOH, podemos afirmar que:

0,0101 mols NaOH reage com 0,0101 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 101 mL de NaOH 0,1M haverá sobra de 0,0001 mols NaOH. Com isto:

$$[\text{OH}^-] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{0,0001}{0,201 \text{ (100,1 mL de NaOH + 100 mL de HCl)}}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,98 \times 10^{-4}$$

Considerando que $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = 2,01 \times 10^{-11}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 100,1 mL de NaOH 0,1M é 10,7.

I – 125 mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo:} \quad 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,125} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,0125$$

Sabendo que 1 mol HCl reage com 1 mol NaOH, podemos afirmar que:

0,0125 mols NaOH reage com 0,0125 mols HCl

Sendo no início da reação o número de mols de HCl 0,01, com a adição de 101 mL de NaOH 0,1M haverá sobra de 0,00251 mols NaOH. Com isto:

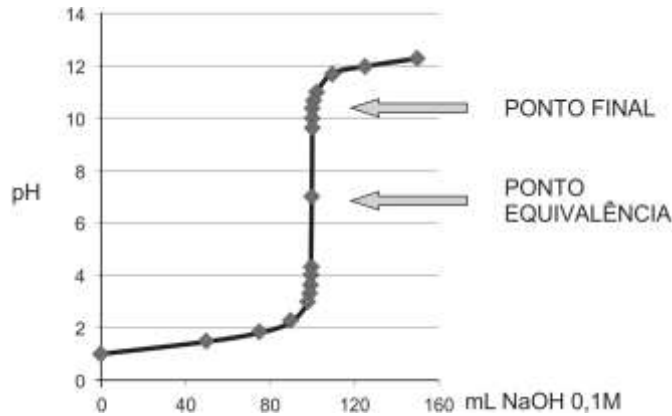
$$[\text{OH}^-] = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{0,0025}{0,225 \text{ (125 mL de NaOH + 100 mL de HCl)}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,11 \times 10^{-2}$$

Considerando que $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = 9,01 \times 10^{-13}$$

Com isto, o pH da solução após a adição de 100,1 mL de NaOH 0,1M é 12,0.



Curva da titulação de HCl 0,1M com NaOH 0,1M

O ponto final da reação deve estar bem próximo ao ponto de equivalência, para não haver erros analíticos. Assim observando a curva da titulação acima, referente ao exemplo dado, VERIFICA-SE QUE O INDICADOR A SER UTILIZADO DEVE TER FAIXA DE VIRAGEM DO pH ENTRE 4,5 E 9,5. O indicador de fenolftaleína é uma boa indicação para esta reação.

Base Fraca / Ácido Forte



Uma base fraca não apresenta dissociação total em solução, assim sua constante de dissociação (K_b) não é igual a 1, como ocorre com os ácidos e bases fortes. Com isto, a amônia em solução aquosa (NH_4OH) apresenta $K_b = 1,85 \times 10^{-5}$.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,85 \times 10^{-5}$$

Uma solução aquosa de NH_3 0,1M apresenta as seguintes concentrações das espécies químicas:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = X \quad [\text{NH}_3] = 0,1 \quad \text{Assim:}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,85 \times 10^{-5}$$

$$\frac{X^2}{0,1} = 1,85 \times 10^{-5} \quad X^2 = 1,85 \times 10^{-6}$$

$$X = \sqrt{1,85 \times 10^{-6}} \quad X = 0,00136 \quad [\text{OH}^-] = 0,00136$$

Pela constante de dissociação da água:

$$[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$\text{Logo } [\text{H}^+] = 7,35 \times 10^{-12} \quad \mathbf{pH = 11,13}$$

Para facilitar os cálculos, podemos pensar assim:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$[\text{OH}^-] = 0,00136$$

$$\text{pOH} = -2,866 \quad \mathbf{pH = 11,13}$$

Imagine que em um erlenmeyer temos 100mL de NH_4OH 0,1M e este reagirá com HCl 0,1M



Volume de HCl 0,1M adicionado:

A – 50mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:



$$\text{HCl} - M = \frac{N^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{N^\circ \text{ mol}}{0,05} \quad N^\circ \text{ mol} = 0,005$$

NH_3 – considerando a estequiometria da reação, 1 mol HCl reage com 1 mol NH_3 . A reação iniciou com 0,01 mols NH_3 . Assim restam 0,005 mols NH_3 , em 150mL $[\text{NH}_3] = 0,0333$

NH_4^+ considerando a estequiometria, o número de mols de NH_4^+ corresponde ao consumido de HCl assim

$$[\text{NH}_4^+] = 0,005/0,15 \quad [\text{NH}_4^+] = 0,0333$$

$$\text{Logo: } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,85 \times 10^{-5}$$

$$K_b \times [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]$$

$$3 \quad 4$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

(aplicando o log)

$$\frac{\text{Log } 1}{[\text{OH}^-]} = \frac{(\text{log } 1/K_b) \times \text{log } 1/[\text{NH}_3]}{\text{log } 1/[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \frac{\text{log } [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

A química como base para análise de alimentos

$$pOH = 4,73 + \log 0,0333 / 0,0333$$

$$pOH = 4,73 \quad \mathbf{pH = 9,27}$$

B – 75mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$\mathbf{HCl} - M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,075} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,0075$$

[NH₃] – considerando a estequiometria da reação, 1 mol HCl reage com 1 mol NH₃. A reação iniciou com 0,01 mols NH₃. Assim restam 0,0025 mols NH₃, em 175mL

$$[\text{NH}_3] = 0,014286$$

[NH₄⁺] considere a estequiometria: o número de mols de NH₄⁺ corresponde ao consumo de HCl assim

$$[\text{NH}_4^+] = 0,0075/0,175 \quad [\text{NH}_4^+] = 0,04286$$

$$\text{Logo } pOH = pKb + \frac{\log [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$pOH = 4,73 + \frac{\log 0,0429}{0,01429}$$

$$pOH = 5,21 \quad \mathbf{pH = 8,79}$$

C – 90mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$\mathbf{HCl} - M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,0759} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,009$$

[NH₃] – a reação iniciou com 0,01 mols NH₃. Assim restam 0,001 mols NH₃, em 190mL
[NH₃] = 5,26 x 10⁻³

$$[\text{NH}_4^+] = 0,009/0,190 \quad [\text{NH}_4^+] = 0,047$$

$$\text{Logo } pOH = pKb + \frac{\log [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$pOH = 4,73 + \frac{\log 0,047}{5,26 \times 10^{-3}}$$

$$pOH = 5,68 \quad \mathbf{pH = 8,32}$$

D – 99mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$\mathbf{HCl} - M = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{N^{\circ} \text{ mol}}{0,0759} \quad N^{\circ} \text{ mol} = 0,009$$

[NH₃] – A reação iniciou com 0,01 mols NH₃. Assim restam 0,0001 mols NH₃, em 199mL
[NH₃] = 5,03 x 10⁻⁴

$$[\text{NH}_4^+] = 0,009/0,199 \quad [\text{NH}_4^+] = 0,05$$

$$\text{Logo } \text{pOH} = \text{pKb} + \frac{\log [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{pOH} = 4,73 + \frac{\log 0,05}{5,03 \times 10^{-4}}$$

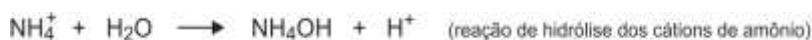
$$\text{pOH} = 6,73 \quad \text{pH} = 7,27$$

PONTO DE EQUIVALÊNCIA

E – 100mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$\text{HCl} - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,1} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,01$$

[NH₃] – TODA A BASE FOI NEUTRALIZADA, mas ocorre a hidrólise(h) dos cátions de amônio, com isto:



$$K_h = \frac{[\text{H}^+].[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

já sabemos que podemos considerar $[\text{H}_2\text{O}] = 1,0$ assim:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+].[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{Sendo } [\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}] \quad K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

Também na solução estarão ocorrendo:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{[\text{NH}_4^+] K_w}{K_b} \quad \frac{[\text{H}^+]^2}{K_b} = \sqrt{[\text{NH}_4^+] K_w} \quad (\text{aplicando log})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}[\text{NH}_4^+] + \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b$$

Considerando a estequiometria, o número de mols de NH_4^+ corresponde ao consumido de HCl

$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_4^+] &= 0,01/0,2 & [\text{NH}_4^+] &= 0,05 & \text{p}[\text{NH}_4^+] &= -1,30 \\
 \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}[\text{NH}_4^+] + \frac{1}{2}\text{pK}_w - \frac{1}{2}\text{pK}_b \\
 \text{pH} &= (\frac{1}{2} \times -1,30) - (\frac{1}{2} \times 14) + (\frac{1}{2} \times 4,73) & \text{pH} &= \mathbf{5,28}
 \end{aligned}$$

F – 101mL – para calcular o número de mols envolvido neste volume temos:

$$\text{HCl} - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,101} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,0101$$

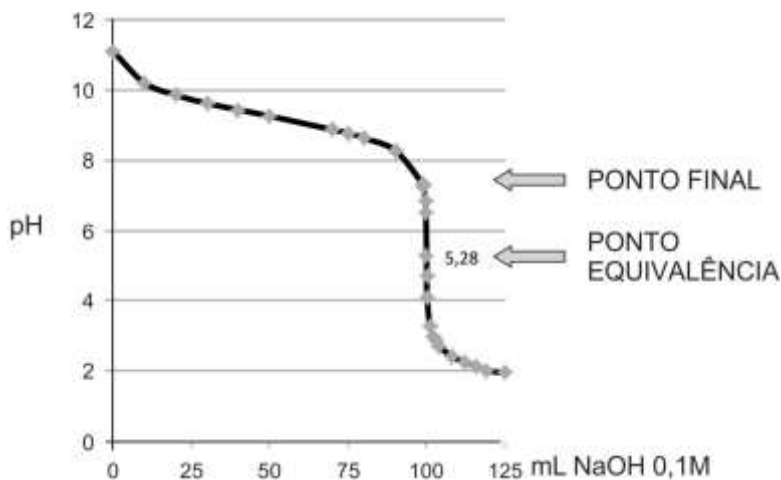
[NH₃] – a reação iniciou com 0,01 mols NH₃⁺, assim há excesso de 0,0001 de HCl, logo:
 [H⁺] = 0,0001/0,201 [H⁺] = 0,0004975 **pH = 3,3**

G – 125mL

$$\text{HCl} - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,125} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,010125$$

[NH₃] – a reação iniciou com 0,01 mols NH₃⁺, assim há excesso de 0,0025 de HCl, logo:
 [H⁺] = 0,0025/0,225 [H⁺] = 0,01111 **pH = 1,95**

O ponto final da reação deve estar bem próximo ao ponto de equivalência, para não haver erros analíticos. Assim, observando a curva da titulação abaixo, referente ao exemplo dado, VERIFICA-SE QUE O INDICADOR A SER UTILIZADO DEVE TER FAIXA DE VIRAGEM DO pH ENTRE 3,0 E 6,5. O indicador de vermelho de metila é uma boa indicação para esta reação.



Curva de titulação de NH₄OH 0,1M com HCl 0,1M

Reações de precipitação

As reações de precipitação envolvem a solubilidade dos compostos. Enquanto nas reações de neutralização há variações de pH durante o processo, nas reações de precipitação ocorre alterações de solubilidade, promovendo a precipitação.

Considere a reação:



O composto AgCl é pouco solúvel, formando assim um precipitado.



Nos sais pouco solúveis (solubilidade menor que 0,01 mol/L), o produto da concentração molar de íons é uma constante a uma determinada temperatura, esse produto (Kps) é chamado produto de solubilidade. Quanto maior o valor de Kps, mais solúvel é o composto.

Para o AgCl o produto de solubilidade (Kps) é $1,2 \times 10^{-10}$, aplicando o log

$$\text{pKs (AgCl)} = 9,92$$

Considere a reação de 100mL de NaCl 0,1M com AgNO₃ 0,1M.



AgNO₃
0,1M

A – Início da reação

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ (aplicando o log) } \text{pCl}^- = 1$$

$$M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}}$$

$$0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,1}$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol}_{\text{inicial}} = 0,01$$

B – Adição de AgNO₃ antes do ponto de equivalência – V = 30mL

$$[\text{Ag}^+] - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,03} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,003$$

$$[\text{Cl}^-] - \text{N}^\circ \text{ mol}_{\text{inicial}} = 0,01, \text{ considerando a estequiometria:}$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol} = 0,01 - 0,003 \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,007$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,007}{0,130} \quad [\text{Cl}^-] = 0,0538 \quad \text{p[Cl}^-] = 1,27$$

C – No ponto de equivalência – V = 100mL

$$[\text{Ag}^+] - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,1} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,01$$

A química como base para análise de alimentos

$$[\text{Cl}^-] - \text{N}^\circ \text{ mol}_{\text{inicial}} = 0,01, \text{ logo } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = X$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = X^2 \quad X = \sqrt{K_{ps}} \quad \text{aplicando log}$$

$$X = \frac{1}{2} pK_{ps} \quad [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{9,92}{2} = 4,96$$

D – Após o ponto de equivalência – V = 110mL

$$[\text{Ag}^+] - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,11} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,011$$

$[\text{Cl}^-] - \text{N}^\circ \text{ mol}_{\text{inicial}} = 0,01$, logo há excesso de Ag^+ (0,001 mols)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,001}{0,210} \quad [\text{Ag}^+] = 0,004762$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \quad \text{aplicando log}$$

$$pK_{ps} = p\text{Ag}^+ + p\text{Cl}^- \quad 9,92 = 2,32 + p\text{Cl}^- \quad \mathbf{p\text{Cl}^- = 7,6}$$

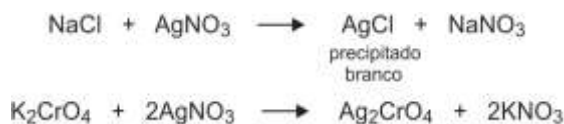
1.4.1 Como visualizar o Ponto Final desta Reação?

O término de uma reação de precipitação é indicado pela formação de um precipitado colorido. Certamente o composto utilizado para este fim deve apresentar um produto de solubilidade inferior ao composto em análise.

O composto Ag_2CrO_4 é um precipitado vermelho e o $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-12}$. Assim, na reação acima é possível utilizar o cromato como indicador.

Foi apresentado acima uma titulação de NaCl com AgNO_3 , que forma o precipitado AgCl (cor branca). No ponto de equivalência há o consumo total de Cl^- . Assim, ao continuar a titulação, haverá um excesso de Ag^+ , que estará disponível para a reação com o CrO_4^{2-} .

Com a adição de 100,1mL de AgNO_3 teremos:



$$[\text{Ag}^+] - M = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{V \text{ (l)}} \quad \text{logo: } 0,1 = \frac{\text{N}^\circ \text{ mol}}{0,1001} \quad \text{N}^\circ \text{ mol} = 0,01001$$

$[\text{Cl}^-] - N^\circ \text{ mol}_{\text{inicial}} = 0,01$, logo há excesso de Ag^+ (0,00001 mols)

Considerando a estequiometria:

1 mol CrO_4^{2-} ————— reage com 2 mols de Ag^+

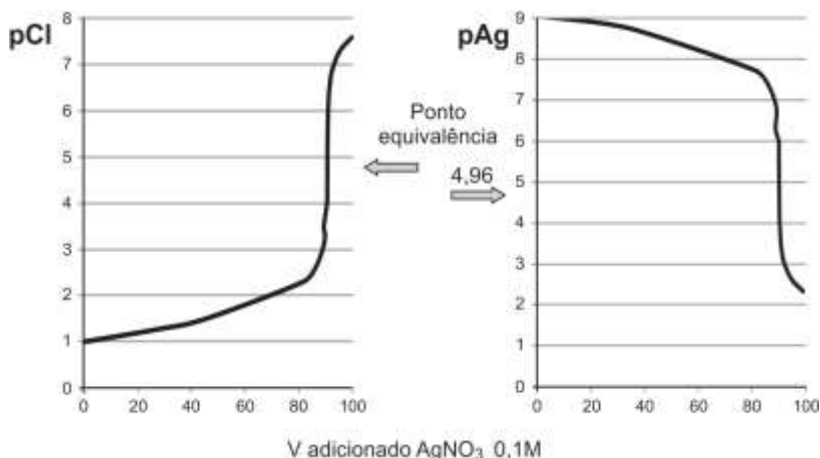
X mol CrO_4^{2-} ————— 0,00001 mols Ag^+

X = 0,000005 mols CrO_4^{2-}

$$[\text{K}_2\text{CrO}_4] \text{ consumido} = \frac{0,000005}{0,2001}$$

$$[\text{K}_2\text{CrO}_4] \text{ consumido} = 2,49 \times 10^{-5}$$

Isto significa que é necessário ter em solução uma concentração superior a este valor calculado, para que ocorra a visualização do ponto final da reação. Recomenda-se a adição de gotas de solução de K_2CrO_4 1%.

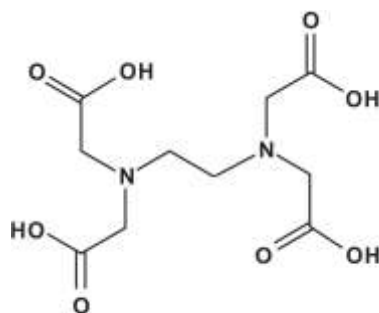


Curvas de Titulação 100mL NaCl 0,1M com AgNO₃ 0,1M

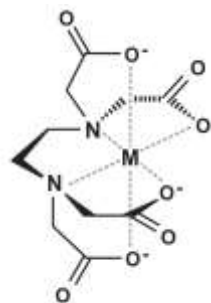
Reações de complexação

Nas reações envolvendo a complexometria, os indicadores utilizados devem ter a propriedade de formar complexos coloridos, comumente são utilizados indicadores de íons metálicos, que formarão complexos estáveis com íons metálicos específicos, apresentando cor distinta na forma livre e complexada.

O EDTA, ácido etilenodiaminotetracético, é um ácido poliprótico com propriedade de quelação, muito utilizado em titulação de complexação.

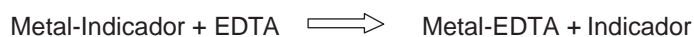


EDTA

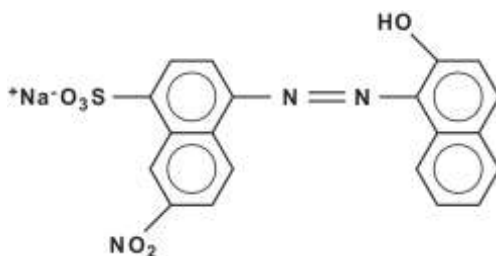


EDTA QUELADO

Na reação de complexação com a participação de indicador de íons metálicos, ocorre conforme se segue:

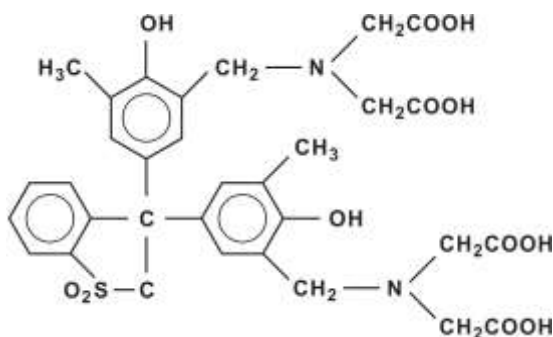


Exemplos de indicadores:
Íons metálicos tituláveis:



Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca
Metal-Indicador:
vermelha
Indicador: azul
pH: 10

Negro de solocromo (Eriocromo preto T)



Íons metálicos tituláveis:
Bi, Th, Zn, Co, Cd, Pb, Sn, Ni, Mn
Metal-Indicador: vermelho
Indicador: limão amarelo
pH: 1 – 2
pH: 4 – 6

Alaranjado de Xilenol

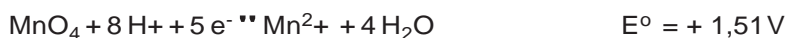
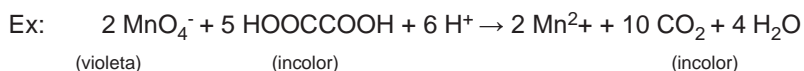
Reações de oxidação e redução

Nas reações envolvendo a oxi-redução, os indicadores utilizados tem que apresentar o potencial de oxi-redução entre os valores dos produtos que envolvem a reação.

Indicadores Redox

Indicador	Forma reduzida	Forma oxidada	E0trans.
Nitroferroína	amarelo	azul	1,25
Ferroína	vermelho	azul	1,06
Difenilamina sulfonato de bário	incolor	azul violeta	0,84
Difenilamina	incolor	azul	0,76
Azul de metileno	incolor	azul	0,36

Em função da especificidade do composto, pode não ser necessária a presença de um indicador.



Comentários

A proposta deste capítulo é permitir ao leitor ter uma noção dos cálculos que envolvem uma reação química, bem como compreender os processos da mesma.

Ao realizar uma análise química, é preciso avaliar bem os reagentes envolvidos, o meio em que a reação desejada estará acontecendo, para minimizar os interferentes da mesma.

É comum em determinados momentos não estarem disponíveis reagentes exigidos em uma marcha analítica. Com o apresentado neste capítulo, vemos que para promover substituições de reagentes, é necessária uma avaliação cautelosa visando evitar erros graves da análise.

**página em
branco**

Um dos maiores desafios na ciência dos alimentos é o tratamento da amostra para que o analito de interesse seja identificado e caracterizado mantendo suas funções e propriedades químicas originais da matriz. Assim, para que análises de identificação e caracterização sejam produtivas é importante garantir uma extração eficaz, não só no aspecto de rendimento, como também da estabilidade do composto extraído.

Ao promover a extração do analito em um alimento deve-se considerar que trata-se de uma matriz complexa que possui uma camada orgânica (porosa), que reveste um núcleo impermeável (analito). Por estar adsorvido na superfície do poro, a extração do analito ocorre em etapas (figura 1).

Inicialmente o analito deve ser adsorvido pela superfície da “parte orgânica” em contato com o mesmo (1), em seguida ocorre uma difusão pela parte orgânica da matriz (2) até alcançar a interface matriz – fluido (3). A partir desta fase o analito deve ser solvatado pela fase extratora (4), sendo finalmente difundido através da fase estática, presente dentro do poro, até alcançar a porção da fase extratora que está sendo afetada por convecção. O analito é então transportado através dos poros intersticiais da matriz, alcançando a fase extratora (5). Esta combinação de fatores, que pode ser afetada de acordo com cada tipo de método aplicado na extração, é que permite uma maior eficácia no processo.

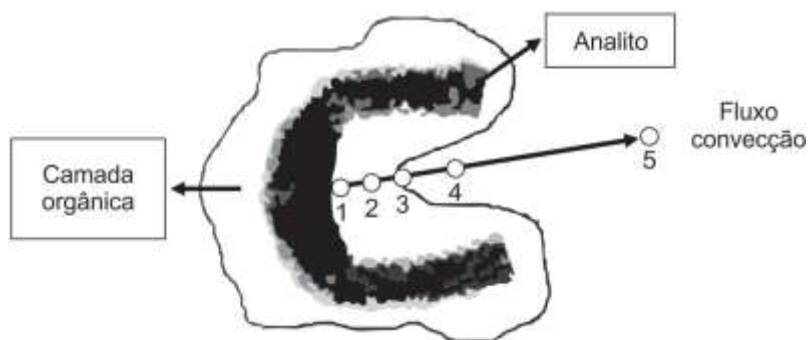


Figura 1 – Esquema adaptado (Pawliszyn, 2003) etapas de extração de analito de matriz heterogênea (alimento), em corte.

Uma das etapas críticas do processo de extração é a posição e estado em que o analito se encontra na amostra, sendo conhecidas 5 posições (figura 2), adsorvido pela superfície da matriz (1); dissolvido no poro do solvente ou adsorvido na superfície (2); dissolvido/adsorvido na matriz micro/nano-pore (3); quimicamente ligado na matriz (4); dissolvido na solução extratora (5).

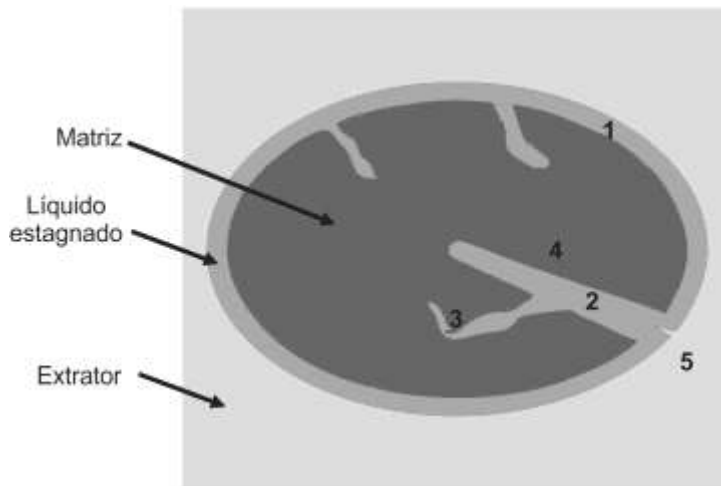


Figura 2 – Esquema adaptado (Mustafa & Turner, 2011) posição do analito na matriz

Um dos mecanismos utilizados no processo de extração de um analito é a extração sequencial. Aqui, são aplicados diferentes solventes, sequencialmente, que permitem por distintas propriedades químicas aumentar a seletividade e eficiência na extração. A figura 3 apresenta um esquema geral aplicado na extração sequencial e o capítulo XI – *Os minerais e sua biodisponibilidade* explora mais o assunto.



Figura 3 – Esquema geral de extração sequencial com 4 extratores

Estudos demonstram que para garantir uma extração mais eficiente, produzindo extratos purificados, deve-se utilizar técnicas de extração mais seletiva e de menor impacto ambiental, como extração por líquido pressurizado (ELP), extração assistida por ultrassom (EUA) e extração por fluido supercrítico (EFS). Estas extrações apresentam uma série de vantagens, quando comparadas às convencionalmente utilizadas, principalmente relacionadas à alta seletividade, curto tempo de extração e baixo consumo de solventes orgânicos tóxicos.

A extração por líquido pressurizado se baseia na capacidade de manter o solvente sempre líquido mesmo em temperatura elevada, ou seja, acima da temperatura de ebulição. Assim, com o aumento da temperatura e da pressão, há maior penetração do solvente na matriz e com isto maior solubilidade e propriedades de transferência de massa, aumentando não só a velocidade da extração como também o rendimento desta.

Para extração em matriz alimentar, recomenda-se aplicar solventes compatíveis ao consumo, assim, usualmente são utilizados etanol e água. A água, em temperatura ambiente é caracterizada como um solvente polar para alguns compostos orgânicos, mas em temperatura elevada, a polaridade é reduzida transformando-se em um solvente orgânico ambientalmente favorável. Muitos compostos são degradados na temperatura crítica da água, assim várias técnicas de extração utilizam as propriedades físico-químicas da água em temperaturas inferiores à supercrítica.

A temperatura e pressão crítica da água são respectivamente: 374,1°C e 221bar. A água se apresentando na faixa de temperatura 100 à 374°C (água sub-crítica), possui propriedades físico-químicas interessantes. Em pressão alta, fica na forma líquida (favorecendo solubilidade) e em pressão baixa vapor (auxiliando no transporte de compostos). Este comportamento da água é explicado com as variações de suas propriedades físico-químicas (figura 4). Observa-se, que com aumento da T(°C) e P(MPa), a água reduz sua propriedade polar bem como a viscosidade (redução de constante dielétrica e densidade) favorecendo, respectivamente, a solubilidade de compostos apolares e a transferência de massa, por aumentar coeficiente de difusão.

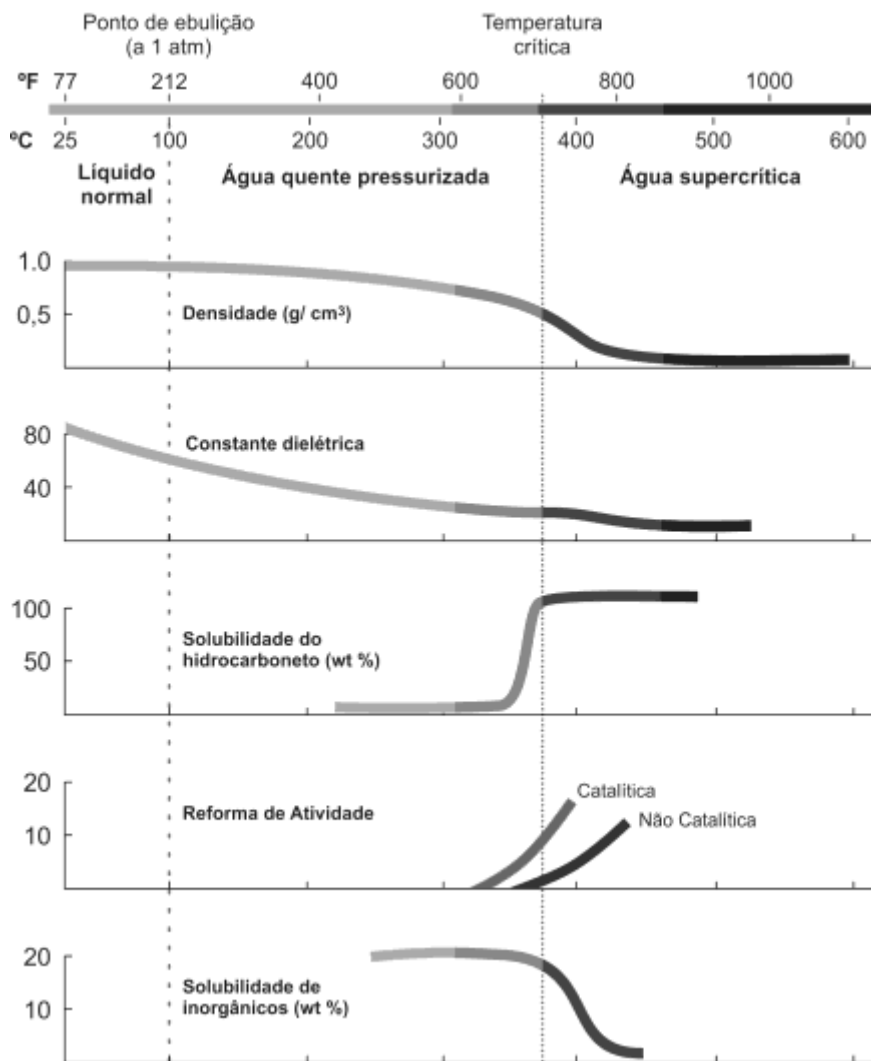


Figura 4 – Esquema adaptado de (Kronholm, J. et al , 2007) das propriedades da água na faixa de pressão 21,8 – 30 MPa (218 – 300 BAR).

A constante dielétrica é uma propriedade físico-química influenciada pelas interações químicas intermoleculares; mostra a eficiência de um solvente em separar os eletrólitos dos íons. Certamente, a mistura de solventes promove uma modificação nas propriedades dos mesmos, assim a tabela 1 apresenta a constante dielétrica de diferentes misturas entre os solvente etanol:água.

Tabela 1 – Constante dielétrica de diferentes soluções etanol:água (Akerlof,G.,1932)

Álcool %	20°	40°	50°	60°	80°
0	80,37	73,12	69,85	66,62	60,58
10	74,60	67,86	64,53	61,49	55,70
20	68,66	62,41	59,22	56,40	50,81
30	62,63	56,73	53,79	51,04	45,88
40	56,49	51,08	48,36	45,80	40,93
50	50,38	45,30	42,92	40,66	36,51
60	44,67	40,02	37,72	35,66	31,82
70	39,14	34,88	32,86	30,87	27,30
80	33,89	29,83	28,10	26,31	23,20
90	29,03	25,64	24,08	22,51	19,80
100	25,00	22,20	20,87	19,55	...

É possível otimizar condições que envolvam variações de concentrações dos solventes utilizados, temperatura e pressão para que se possa obter maior eficiência na extração de compostos, tanto no aspecto qualitativo como no quantitativo, entendendo que a mudança da constante dielétrica do solvente utilizado estará promovendo extração de compostos polares e apolares.

Vários são os parâmetros a serem avaliados na escolha do processo de extração e nas condições que o método escolhido deve ser aplicado. A figura 5 apresenta um esquema que permite uma reflexão para a construção de uma marcha analítica no tratamento da amostra, visando a extração de um analito.



Figura 5 – Parâmetros de otimização a serem considerados para escolha do processo de extração (Mustafa, a & Turner, C, 2011).

Assim, ao iniciar uma análise, é necessário conhecer alguns parâmetros, tanto da amostra (matriz) quanto do analito. A partir destes, define-se o melhor e mais eficaz processo de extração, considerando ainda o objetivo final da análise.

Assim, o analista ao aplicar qualquer marcha analítica deve entender que estas são definidas para amplo uso de amostras, e com isto, antes de iniciar a análise, é importante perceber a etapa do processo que caracteriza o tratamento da amostra. Isto é um exercício que permite um grande aprendizado, assim, nas seções seguintes, onde estarão sendo apresentadas diversas marchas analíticas para o controle de qualidade em alimentos, tente compreender os passos que consistem no tratamento da amostra e os que quantificam o analito desejado.

Referências Bibliográficas

- 1 - LOZANO-SÁNCHEZ, J. *et al.*, *International Journal of Molecular Sciences*. v.15, p.16270-16283, 2014.
- 2 - LIW.*et al.*,*International Journal of Molecular Sciences*, v. 13, p. 14533-14544, 2012.
- 3 - MUSTAFA, A., *Molecules*, v.17, p.1809-1818, 2012.
- 4 - PAWLISZYN, J., *Analytical Chemistry*, v. 75, p.2543-2558, 2003.
- 5 - MUSTAFA, A & TURNER, C., *Analytica Chimica Acta*, v. 703, p.8-18, 2011.
- 6 - KRONHOLM, J. *et al.*, *Trends in Analytical Chemistry*, v.26 n.5, p. 369-412, 2007.
- 7 - LEUSBROCK, I. *et al.*, *Journal of Supercritical Fluids*, v.47, p. 117-127, 2008.
- 8 - JOUYBAN, A. *et al.*, *International Journal of Pharmaceutics*, v.269, p.353-360, 2004.
- 9 - AKERLOF, G.; *Journal of the American Chemical Society*, v.54, p. 4125-39, 1932.
- 10 - CAMEL, V., *Analyst*, v.126, p.1182-1193, 2001.
- 11 - SHI, J. *et al.*, *Food Reviews International*, Feb. v.21, n.1, p.139-166, 2005.

Autoria: Anderson Junger Teodoro,
Nutricionista, Professor da disciplina de Bromatologia – UNIRIO

Importância e complexidade da análise de alimentos

O conhecimento do valor nutritivo de um alimento é tido como a forma mais eficiente para caracterizá-lo e vem sendo utilizado há anos mediante o desenvolvimento de metodologias laboratoriais estruturadas, advindas de inúmeras pesquisas e avanços do conhecimento humano. Para os profissionais da área da Saúde, é de extrema importância o conhecimento da composição química dos alimentos, na forma como se apresentam na natureza e depois de sofrerem mudanças pelo processamento na indústria de alimentos. Através desse conhecimento podemos entender as influências que podem exercer no organismo.

A promoção de práticas alimentares saudáveis, embora se constitua em uma diretriz explícita, é um tema transversal a todas as ações desenvolvidas no âmbito da Política Nacional de Alimentação e Nutrição por ser um componente importante da promoção da saúde. Nesse sentido, a socialização do conhecimento sobre os alimentos e o processo de alimentação, bem como acerca da prevenção dos problemas nutricionais, desde a desnutrição – incluindo as carências específicas de nutrientes – até a obesidade precisa ser enfatizada.

Uma das principais funções dos alimentos é fornecer energia ao organismo. Os alimentos são compostos complexos constituídos de carboidratos, proteínas, gorduras, vitaminas e sais minerais que pela digestão são divididos para serem aproveitados pelo organismo.

Existe atualmente uma conscientização geral ligando a alimentação de uma população com a frequência de determinadas doenças. Estudos epidemiológicos mostram que existe uma correlação estatística entre os recursos nutricionais disponíveis em determinadas regiões e a frequência com que certas doenças se manifestam. O

conhecimento destas tendências permite prevenir, minimizar seus danos e reeducar a população quanto à sua alimentação.

Para se conhecer a composição química de um alimento são realizadas determinações analíticas. Essas determinações atuam em vários segmentos dentro de uma indústria, desde a caracterização da matéria-prima que irá compor um novo produto, até seu controle de qualidade e estocagem.

A análise de alimentos é uma área muito importante no ensino das ciências que estudam alimentos, pois ela atua em vários segmentos do controle de qualidade, do processamento e do armazenamento dos alimentos processados. Muitas vezes, o termo análise de alimentos é substituído por outros temas como “química de alimentos” e bromatologia, que se consagraram na literatura.

A palavra Bromatologia deriva do grego: Broma, Bromatos e significa “dos alimentos”; e Logos significa Ciência. Portanto, por extensão dos termos BROMATOS e LOGOS, pode-se definir **Bromatologia** como a ciência que estuda os alimentos. A ciência dos alimentos é uma ciência multidisciplinar que compreende diversas áreas como podemos ver na **figura 1**.

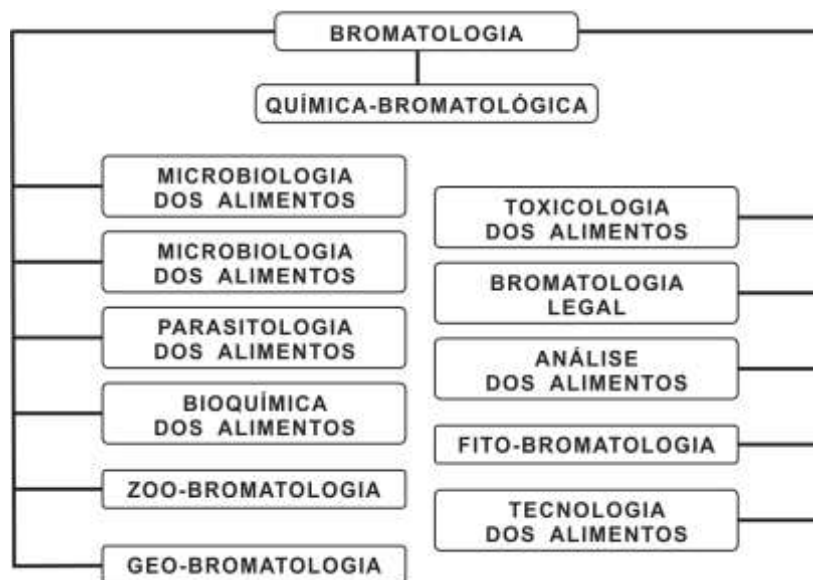


Figura 1 - Áreas envolvidas no estudo da Bromatologia.

A Bromatologia estuda os alimentos, sua composição química, sua ação no organismo, seu valor alimentício e calórico, suas propriedades físicas, químicas, toxicológicas e também adulterações, contaminantes, fraudes etc. Ela relaciona-se com o

alimento desde a produção, coleta, transporte da matéria-prima, até a venda como alimento natural ou industrializado, verificando se o alimento se enquadra nas especificações legais, aditivos que são prejudiciais à saúde, e possíveis contaminações com tipo e tamanho de embalagens, rótulos, desenhos e tipos de letras e tintas utilizadas. Enfim, tem a ver com todos os diferentes aspectos que envolvem um alimento, permitindo com isso uma classificação quanto à qualidade do mesmo.

Alimentos

Definição

Pela legislação, o alimento é definido como qualquer substância que fornece os elementos necessários ao organismo humano para a sua formação, manutenção e desenvolvimento. É importante ressaltar que o alimento é uma substância ou mistura de substâncias em estado sólido, líquido, ou pastoso, adequadas ao consumo humano.

No entanto, como veremos nos próximos capítulos, a composição dos alimentos é bastante complexa e envolve uma série de constituintes (Tabela 1), que podem sofrer diversas modificações de acordo com o processamento e armazenamento, o que pode gerar perda de qualidade e/ou modificações nutricionais.

Tabela 1 - Componentes encontrados nos alimentos

Constituintes básicos ou nutritivos:	Constituintes secundários:
<input type="checkbox"/> Água	<input type="checkbox"/> Enzimas
<input type="checkbox"/> Carboidratos	<input type="checkbox"/> Ácidos orgânicos
<input type="checkbox"/> Gorduras	<input type="checkbox"/> Compostos voláteis
<input type="checkbox"/> Proteínas	<input type="checkbox"/> Pigmentos
<input type="checkbox"/> Minerais	<input type="checkbox"/> Pectinas
<input type="checkbox"/> Vitaminas	<input type="checkbox"/> Substâncias aromáticas, etc...

Classificação

Os alimentos podem ser classificados e/ou agrupados de diversas maneiras, entretanto, na área da análise de alimentos, uma das formas mais utilizadas está relacionada com sua qualidade para consumo humano.

Os *alimentos aptos para o consumo* são aqueles que, respondendo às exigências das leis vigentes, não contêm substâncias não autorizadas que constituam adulteração, vendendo-se com a denominação e rótulos legais, e que se enquadram dentro das

especificações do padrão de identidade e qualidade e/ou regulamento técnico específico dos alimentos. Já os *alimentos não aptos* para o consumo são aqueles que por diferentes causas não estão dentro das especificações da lei. De acordo com a característica que o torna impróprio, eles podem sofrer subdivisões:

- ***alimentos contaminados***: são aqueles alimentos que contêm agentes vivos (vírus, bactérias, parasitas etc.) ou substâncias químicas minerais ou orgânicas (defensivos, metais pesados etc.) estranhas à sua composição normal, que pode ser ou não tóxica, e ainda, componentes naturais tóxicos (tais como nitratos etc.), sempre que se encontrem em proporções maiores que as permitidas.
- ***alimentos alterados***: são os alimentos que por causas naturais, de natureza física, química ou biológica, derivada do tratamento tecnológico não adequado, sofrem deteriorações em suas características organolépticas, em sua composição intrínseca ou em seu valor nutritivo. Como exemplo de alimentos alterados temos o odor característico da carne no início do estágio de decomposição, o borbulhar do mel (fermentação), ou latas de conservas estufadas (enchimento excessivo ou desenvolvimento de micro-organismos)
- ***alimentos falsificados***: São aqueles alimentos que têm aparência e as características gerais de um produto legítimo e se denominam como este, sem sê-lo, ou que não procedem de seus verdadeiros fabricantes, ou seja, são alimentos fabricados clandestinamente e comercializados como genuínos (legítimos).
- ***alimentos adulterados***: São aqueles que têm sido privados, parcial ou totalmente, de seus elementos úteis ou característicos, porque foram ou não substituídos por outros inertes ou estranhos. Também a adição de qualquer natureza, que tenha por objetivo dissimular ou ocultar alterações, deficiências de qualidade da matéria-prima ou defeitos na elaboração, que venham a constituir adulteração do alimento. A adulteração pode ser por acréscimo de substâncias estranhas ao alimento (por exemplo água no leite ou vísceras em conservas de carnes, amido no doce de leite, melado no mel), por retirada de princípios ativos ou partes do alimento (retirada da nata do leite ou cafeína do café) ou por ambas as simultaneamente.

Análise de alimentos

Objetivo

O objetivo principal da análise é conhecer a composição química dos alimentos, sua ação no organismo, seu valor alimentício e calórico, suas propriedades físicas,

químicas, toxicológicas e também adulterantes, contaminantes, fraudes, etc. Dentro do contexto da química analítica aplicada, desempenha importante papel avaliador da qualidade e segurança dos alimentos.

A análise de alimentos também é utilizada para análise de alimentos processados quando se deseja verificar a eficiência do processo ou até mesmo a comparação de processamento, como por exemplo, diferentes tipos de secagem. Através das análises químicas pode-se verificar o que ocorreu com os constituintes dos alimentos processados, isto é, se ocorreram perdas de vitaminas e/ou minerais, desnaturação das proteínas, gelatinização de amido etc. No processamento de alimentos é importante conhecer a sua composição e avaliar se as condições a matéria-prima estará sendo submetida irá produzir efeitos indesejáveis ou mesmo desejáveis ao produto final.

Podem ainda ser utilizados para a caracterização de alimentos *in natura*, principalmente, alimentos novos e ainda desconhecidos como as frutas ou vegetais exóticos típicos de regiões menos exploradas.

Em determinados momentos, a sua utilização torna-se decisiva para equacionar e resolver problemas de saúde pública e também para definir e complementar ações de vigilância sanitária. Atua, também, como coadjuvante nas inovações tecnológicas de alimentos.

Atuações da análise de alimentos

- , Produção, coleta e transporte da matéria-prima, até a sua venda como alimento natural ou alimento industrializado.
- , Armazenamento, preparação e tratamentos tecnológicos.
- , Embalagens, no relativo a tipo e tamanho; com os rótulos, em relação às tintas utilizadas, os desenhos e tipos de letras, como também com o tamanho das mesmas.
- , Saneamento da indústria alimentar
- , Legislação e regulamentação bromatológica ou alimentar
- , Nutrição

Métodos na análise de alimentos

A análise de alimentos é aplicada para determinação de um ou vários componentes ou elementos químicos que o constituem. Com a evolução e o surgimento de novos instrumentos de medida, tem havido uma redução considerável no número de análises necessárias para se obter resultados, conclusivamente, além de se observar uma grande melhoria na precisão dessas análises.

Caracterizar um alimento envolve analisar a sua constituição química, caracterís-

ticas físicas e sensoriais. A determinação da composição centesimal dos alimentos visa determinar principalmente os teores de: umidade, cinzas, proteínas, carboidratos, fibras, lipídios, vitaminas e minerais. Outros parâmetros como a atividade de água, cor e textura, também possuem grande importância na indústria de alimentos. Novas ferramentas de análise têm sido muito empregadas na caracterização, controle de processo e controle de qualidade de produtos alimentícios, como a análise da microestrutura (microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão, confocal etc.).

Devido à complexidade da sua constituição orgânica, os alimentos muitas vezes são considerados matrizes difíceis de serem manipuladas; o analista deverá estar devidamente treinado, e somente a experiência apreendida ao longo dos anos poderá fornecer segurança analítica. Dentre os requisitos essenciais para evidenciar a qualidade de um trabalho laboratorial e fornecer confiabilidade aos resultados emitidos, a escolha adequada de metodologia analítica é, sem dúvida nenhuma, de grande relevância. De nada adianta um laboratório dispor de instalação e equipamentos de ponta, se o método analítico selecionado não for apropriado.

Em razão dos avanços tecnológicos na ciência dos alimentos, tanto nos aspectos toxicológico como de identidade e qualidade, tornam-se imperativas a necessidade da modernização e a contínua atualização dos métodos analíticos. Novas técnicas instrumentais, baseadas em determinados princípios físicos e químicos, frequentemente são desenvolvidas, assim como, também, a utilização da biologia molecular, para cada vez mais quantificar analitos em concentrações muito baixas.

Para a realização dessas determinações diversos métodos podem ser empregados. Esses métodos foram desenvolvidos, testados e catalogados. Alguns centros de pesquisas brasileiros desenvolveram métodos analíticos para determinar essas composições, como o Instituto Adolfo Lutz, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Centro de Estudos de Amidos e Raízes Tropicais (CERATI), entre outros.

A *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) é uma associação de cientistas e organizações dos setores público e privado, que promove a validação de métodos e medidas de qualidade nas ciências analíticas. Essa associação, há muitos anos, vem publicando coletâneas de métodos de análise e procedimentos obtidos por estudos sistemáticos inter-laboratoriais de vários países. São métodos oficiais válidos em todo o mundo e muito utilizados. Os métodos estão catalogados onde são descritos, para cada tipo de produto os procedimentos recomendados para o preparo e as determinações analíticas subsequentes.

A escolha do método de análise deve ser bem avaliada para que a exatidão seja a maior possível. Em função do alto custo muitas vezes não é possível utilizar o melhor método de análise, portanto, o tipo de análise é limitado em relação ao tipo de

equipamento ou até mesmo ao tipo de reagente ou pessoal especializado.

São inúmeros, na literatura científica corrente, os métodos de imunoenaios para detectar e quantificar níveis de contaminantes químicos e avaliar a autenticidade de alimentos. Muitas vezes, o laboratório fica incapacitado para acompanhar tão brusca modernidade. Há necessidade da disposição de métodos alternativos de análises, quando possível, que estejam ao alcance da maioria dos laboratórios, notadamente, os de saúde pública. Nem sempre o método que faz uso do equipamento sofisticado e dispendioso é o mais adequado; às vezes, dependendo do analito e da sua concentração em um dado alimento, a utilização de metodologia tradicional e de baixo custo torna-se mais eficiente.

Quando se propõe analisar determinado alimento, se faz necessário tomar uma parte deste que apresente a composição química média do material como um todo, que seja representativa do alimento que será analisado.

A amostra é definida como “uma porção limitada do material tomada do conjunto, selecionada de maneira a possuir as características essenciais do conjunto”.

O processo de amostragem é composto de algumas etapas operacionais com o intuito de selecionar uma amostra com real representatividade. O processo compreende três etapas:

1. Coleta da amostra bruta
2. Preparação da amostra de laboratório
3. Preparação da amostra para análise

A amostra bruta deve ser uma réplica, em tamanho reduzido do universo (todo) considerado. Para amostras fluidas homogêneas deve-se misturar tal amostra e coletar porções de várias partes do recipiente que contém a amostra total (meio, fundo e alto da superfície). Para amostras sólidas as partículas devem ser moídas e misturadas. A amostragem deve compreender de 5% a 10% do peso total de alimento a ser analisado.

Como geralmente a amostra bruta é grande demais para ser analisada, esta tem de ser reduzida e essa redução dependerá do tipo de alimento a ser analisado.

Para alimentos secos a amostragem pode ser feita manualmente ou por meio de equipamentos. Um método bastante utilizado é o método por quarteamento. Neste caso a amostra é homogeneizada sobre uma superfície plana e depois é dividida em quatro quadrados de modo que dois destes quadrados sejam eliminados. Em seguida misturam-se os dois quadrados restantes, dividindo a amostra novamente em quatro partes e descartando mais dois quadrados até que se chegue a uma quantidade ideal de amostra.

Para alimentos líquidos, a homogeneização do líquido é fundamental (agitação, inversão e repetidas trocas de recipientes), onde retiram-se porções do fundo, do

meio e da superfície, misturando as porções finais.

Para alimentos semi-viscosos, pastosos e líquidos contendo sólidos a amostra deve ser homogeneizada e liquidificada, e a partir daí deve-se retirar as alíquotas para análise.

Qualidade na análise de alimentos

Nos últimos anos, foram publicadas várias resoluções e Decretos a respeito de alimentos, tanto no Ministério da Agricultura como no da Saúde. Com o desenvolvimento industrial, o campo de vigilância sanitária incorporou novos objetos, características e práticas administrativas, com base em concepções emergentes, cada vez mais fundamentadas em regulamentos, que se estabelecem no processo social do estado moderno. Com a intensificação da industrialização, ampliou-se o campo regulatório. Atividades produtivas e produção do saber articulam-se de forma complexa, impulsionando as forças produtivas e criando novas demandas para a Saúde Pública, gerando, como funções do estado, a necessidade de regulamentação dos interesses da saúde e sua administração.

Assim como o Brasil, vários países adotam normas e padrões para alimentos “in natura” ou processados, reunidos numa legislação bromatológica, que se preocupa com a qualidade dos alimentos oferecidos à sua população.

Os regulamentos oficiais podem influenciar direta ou indiretamente na dieta da população ao afetar a variedades e qualidade dos alimentos disponíveis para compra, os preços cobrados aos consumidores, as informações que os consumidores recebem sobre os produtos, a segurança, a composição dos alimentos e o seu valor nutricional e por fim a confiança do consumidor na oferta de determinado alimento. Na prática, os efeitos dos regulamentos oficiais na dieta da população dependem do quanto estes instrumentos afetam o custo de produção, o peso destes no preço final e na disposição dos consumidores em realizar a compra e ainda o quanto um novo regulamento muda a opinião dos consumidores sobre o produto.

Entre os regulamentos oficiais estão os regulamentos de identidade e qualidade ou, no caso do Brasil, regulamentos técnicos de identidade e qualidade (RTIQ) cujo objetivo é essencialmente promover o comércio honesto e justo em benefício dos consumidores tanto na fabricação como na venda dos produtos cobertos pela legislação nacional. Na ótica da agência norte-americana para medicamentos e alimentos (FDA), os padrões para alimentos mantêm a qualidade de grande parte da oferta nacional de alimentos e previne a fraude econômica, protegendo assim tanto consumidores como

produtores. Entre outros aspectos, na falta de padrões, alimentos diferentes podem ter o mesmo nome ou o mesmo alimento pode ter nomes diferentes. As duas situações podem confundir e enganar os consumidores e levar à competição desonesta.

Neste sentido, o Controle de Qualidade é o procedimento de verificação sistemática da obediência de um produto, ou processo, ao seu padrão, através da realização dos ajustes necessários para se atingir esse objetivo.

Padrão de identidade e qualidade

O Padrão de Identidade e Qualidade é definido como o conjunto de características qualitativas e/ou quantitativas que define a qualidade aceitável do produto ou processo, para os fins que se destina. De uma maneira geral, quatro aspectos são avaliados no padrão de identidade e qualidade.

Aspectos gerais

- 1) ***rótulo*** – avaliação de marca, nome do fabricante, local de fabricação, nº de registro, instituição de registro, método de fabricação, uso de aditivos, lote, validade e sua adequação a legislação vigente
- 2) ***características sensoriais*** – análises das características organolépticas, onde incluem-se aspectos referentes a cor, odor, aroma, “flavour”, sabor, textura, viscosidade,
- 3) ***pesos e medidas*** – verificação do peso líquido, espaço livre da embalagem, vácuo, peso drenado e variações permitidas por lei.
- 4) ***índices físico-químicos*** – parte mais importante para garantia do padrão, onde são avaliados diversos índices que incluem: acidez, refração, umidade, ph, dienos conjugados, dentre outros.

Aspectos nutricionais

É caracterizado pela composição nutricional dos alimentos com análises de carboidratos, proteínas, minerais, lipídeos, vitaminas e água, que além de informações nutricionais, fornecem subsídios para caracterização de fraudes e/ou alterações não compatíveis com a qualidade do alimento produzido. Outro aspecto importante que deve ser ressaltado é que esta análise deve ter duas visões: quantidade do componente analisado e característica química deste composto.

• ***Inocuidade***

Caracterizada pela análise de constituintes naturais indesejáveis, aditivos e coadjuvantes e contaminantes, sendo uma área ainda muito pouco explorada na área de alimentos

- ***Integridade***

Corresponde à soma de todos os aspectos de identidade e qualidade como forma de garantir a segurança higiênico sanitária do alimento para a saúde do consumidor.

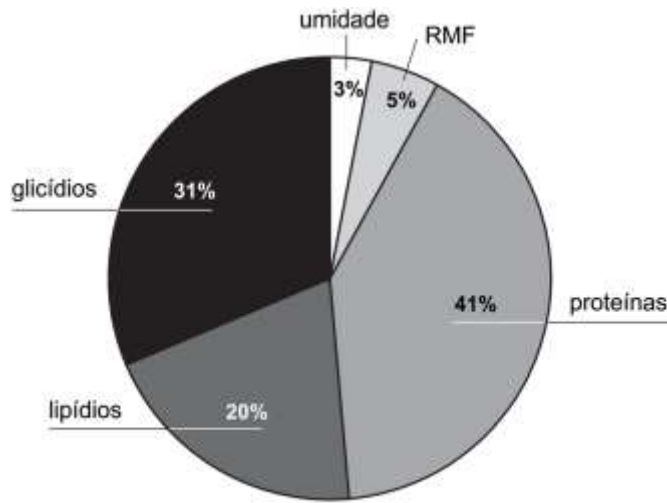


GRÁFICO I: Composição centesimal de grão de soja

O alimento é a fonte de energia de qualquer ser vivo. Para uns, mais auto suficientes, o alimento é a energia solar, para outros o alimento é representado pelas fontes animais e vegetais que a natureza oferece. Para o homem, o alimento é fornecido pelas fontes da Natureza, direta ou indiretamente (quando passa por transformações tecnológicas). Pensar em um alimento é observar o conjunto de moléculas que o compõe. Como qualquer ser vivo, um alimento é composto de macro e micronutrientes. Dentre os macronutrientes estão: moléculas de água, proteínas, lipídeos e glicídios. Nestas frações encontram-se inseridas as vitaminas hidrossolúveis (água) e lipossolúveis (lipídeos). Os micronutrientes representam os minerais, também denominados de resíduo mineral fixo. Estes minerais são classificados, de acordo com a concentração, em micronutrientes: Ca, Na, P, K, Mg entre outros e elementos traços: Fe, Zn, Cu, Mn, Se, entre outros.

A representação gráfica (gráfico I) da composição centesimal de um grão de soja esclarece as denominações de macronutrientes (moléculas orgânicas e em alta con-

centração) e micronutrientes (minerais em reduzida proporção).

As modificações químicas que ocorrem em um alimento, quer seja por reações metabólicas naturais do produto, reações de deterioração ou processamento tecnológico, estão relacionadas com as alterações químicas de cada fração que o compõe. Desta forma, conhecer as propriedades químicas destas frações é compreender tais modificações.

Umidade

A determinação da umidade se fundamenta na propriedade físico-química da água de se volatilizar à temperatura de 105°C. O ponto de ebulição da água é de 100°C, a esta temperatura ocorrem perdas, por volatilização, de alguns minerais e vitaminas termolábeis. Estas perdas são mínimas, o que faz com que esta técnica seja aplicada para a determinação da fração umidade.

Em uma cápsula previamente tarada, adicionar cerca de 5g de amostra. Colocar em estufa a 105°C por 1 hora. Retirar e colocar em dessecador. Resfriar. Pesquisar. Repetir o procedimento até peso constante. Pode-se realizar o processo de secagem até peso constante ou através de três pesadas consecutivas.

Observação : a tara de um recipiente corresponde ao peso do recipiente que passou pelo mesmo processo que a amostra passará, no caso, a cápsula tarada corresponde a uma cápsula que ficou em estufa a 105°C por 1 hora e foi mantida em dessecador para resfriar e em seguida foi pesada.

Resíduo mineral fixo (RMF)

A determinação desta fração se fundamenta na característica química da mesma, que corresponde à fração inorgânica do alimento, sendo separada da fração orgânica. A destruição da fração orgânica pode ser feita através do uso do calor ou do uso de misturas de ácidos e/ou bases fortes. Na determinação do conjunto dos metais que compõe a fração do RMF, o uso do calor é o indicado. Em temperatura superior a 500°C, promove a destruição da matéria orgânica, onde reações de combustão ocorrem. Durante a queima de um composto orgânico, em presença de oxigênio, cada átomo de C produz uma molécula de CO₂ e cada par de átomos de H termina em uma molécula de água. Assim, a queima da fração orgânica de um alimento que corresponde às frações de proteína, lipídeo, água e glicídio leva a liberação de CO₂

e água, ficando apenas as cinzas que correspondem ao RMF.

Em um cadinho previamente tarado, adicionar cerca de 2g de amostra seca. Promover a combustão em bico de Bunsen. Colocar em mufla a 550°C por um período mínimo de 2 horas. Resfriar em dessecador. Pesar.

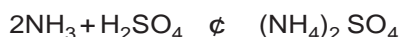
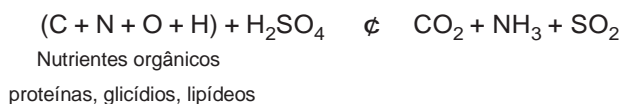
Observação : a calcinação é considerada completa quando as cinzas não apresentarem pontos escuros, que caracterize presença de compostos orgânicos. A amostra a ser calcinada deve estar seca, pois a umidade age como um interferente diminuindo a força da combustão. Pense na dificuldade de se queimar um graveto molhado, a ideia é a mesma.

Proteínas

A determinação das proteínas se fundamenta na característica química deste nutriente de possuir em sua molécula o átomo de NITROGÊNIO. Desta forma, o teor de proteína em um alimento é determinado indiretamente, pois o que é analisado é o teor de nitrogênio da amostra. A determinação do teor total de nitrogênio na amostra é feita através do método de Kjeldahl. Nesta determinação se considera que o Nitrogênio presente no alimento é todo proveniente da molécula de proteína, ou seja, o nitrogênio inorgânico é considerado irrelevante.

Método de Kjeldahl

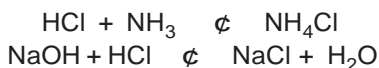
Mineralização



Destilação



Titulação



Em um tubo digestor de Kjeldahl, adicionar cerca de X gramas de amostra seca, 0,5g de mistura catalítica ($K_2SO_4 - CuSO_4 - SeO_2$), 5mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar. Promover a digestão em bloco digestor de Kjeldahl a 400°C. Quan-

Composição centesimal de alimentos

do a mistura apresentar coloração azulada, permanecer o aquecimento por mais 30 minutos. Resfriar. Preparar o tubo para destilação de Kjeldahl, adicionando 5mL de água e NaOH 40% até coloração escura. Receber o destilado em 20mL de HCl 0,1M utilizando como indicador o vermelho de metila. O excesso de ácido é titulado com solução de NaOH 0,1M.

X – a quantidade de amostra a ser adicionada deve respeitar o teor de proteínas; com baixo teor (inferior 5%) trabalhar com cerca de 0,7g de amostra; teor médio com cerca de 0,2 a 0,5g; com alto teor usar de 0,05 à 0,1g de amostra.

Observação : o uso da amostra seca se dá pelo fato da umidade atuar como um interferente na reação de mineralização diminuindo a força do ácido, o que impede uma total destruição da matéria orgânica. Nesta etapa, o nitrogênio é liberado pela destruição da molécula de proteína através de reações de oxi-redução ficando no meio sob a forma de um sal, o sulfato de amônia; a reação inicia com a liberação de fumaças brancas que correspondem a vapores de CO₂, SO₂ e outros compostos voláteis. A etapa da mineralização está concluída quando não há mais a liberação desses vapores condensados e a solução se encontra límpida. Na etapa da destilação, com a adição do NaOH, que é uma base mais forte que a NH₃, esta é arrastada e com o aquecimento volatilizada, sendo borbulhada em solução de ácido clorídrico, formando o sal cloreto de amônia. Na etapa da titulação, o hidróxido de sódio titulado corresponde à reação desta base com o excesso de ácido clorídrico. Como se conhece o total de mols de ácido clorídrico adicionado inicialmente e o excesso que reagiu com o hidróxido de sódio, por diferença é possível determinar o teor de ácido que reagiu com a amônia. Considerando que uma proteína de alto valor biológico apresenta 16% de nitrogênio, se utiliza para o cálculo do teor de proteína da amostra o fator de conversão nitrogênio – proteína, que corresponde a seguinte relação: 1g N = 6,25g de proteína.

$$\text{N}^\circ \text{ mols HCl (total)} = \text{N}^\circ \text{ mols HCl 1} + \text{N}^\circ \text{ mols HCl 2}$$

(reagiu com NaOH) (reagiu com NH₃)

Mistura Catalítica – catalisador por definição é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida. Uma pequena quantidade do catalisador, em muitos casos, é suficiente, pois o mesmo age em diversos momentos até o término da reação. O catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo – um mecanismo de reação diferente – entre reagentes e produtos. As enzimas são exemplos de catalisadores, atuando em diversas funções bioquímicas no ser vivo.

Indicadores – fenolftaleína – a fenolftaleína usada na etapa de neutralização é um indicador que atua na faixa de pH de 8,2 – 10,0. Na sua forma ácida, inferior a

8,2 se apresenta incolor em sua forma alcalina violeta. Por estarmos trabalhando com ácido forte (HCl) e base forte (NaOH), onde a neutralização ocorrerá em pH 7,0, o indicador de fenolftaleína é o usualmente indicado.

VerMelho de Metila – o vermelho de metila é usado na etapa da titulação, onde inicialmente o ácido clorídrico está sendo neutralizado com a amônia [ácido forte (HCl) – base fraca (NH₃)] e posteriormente a neutralização se completa com o NaOH (base forte – ácido forte). O vermelho de metila se apresenta na cor amarela em sua forma básica e na cor vermelha em sua forma ácida, com faixa de mudança de pH de 4,4 a 6,0.

Lipídeos

A determinação da fração de lipídeos é feita pelo método de Soxhlet, que se baseia na extração por solvente. A fração lipídica de um alimento é a única fração solúvel em solvente apolar consequentemente extraída por éter. Desta forma o resíduo da extração pelo éter corresponde ao teor de lipídeos em um alimento. Esta fração inclui os triglicerídeos, os ácidos graxos livres, os fosfolipídeos e as vitaminas lipossolúveis. Considera-se que os triglicerídeos são os relevantes, podendo-se associar ao resíduo de lipídeos obtido o fornecimento calórico proveniente da fração lipídica.

Em um extrator de Soxhlet adicionar cerca de 5g de amostra seca. Conectar ao tubo de extração de Soxhlet. No balão de Soxhlet previamente tarado adicionar quantidade de éter suficiente ao processo de extração. Promover a extração pelo período de 6 horas.

Observação : a amostra usada é dessecada, pois a água interfere no processo diminuindo a força de extração do éter, bem como promovendo a formação de gotículas heterogêneas representadas pela não miscibilidade da água com a fração lipídica que atua como interferente.

Glicídios

A fração glicídica é determinada pela subtração do somatório dos nutrientes com o valor de 100. Na fração glicídica pode estar inserida a porção de fibras do alimento. Quando a fibra é determinada em separado, este resultado entra no somatório dos nutrientes.

GLICÍDIOS = 100 – (% umidade + % RMF + % proteínas + % lipídeos)

Como foi visto anteriormente, todos os nutrientes apresentam uma característica química própria que permite a determinação das respectivas frações. Os glicídios já não possuem, quimicamente falando, uma característica única que possa ser determinado sem a interferência química dos outros nutrientes. No caso das fibras, o processo de determinação das mesmas é feito através de digestão ácida, similar ao que ocorre no organismo humano durante o processo digestivo. Nesta digestão ácida, todos os compostos orgânicos são convertidos a compostos solúveis, os minerais se transformam em sais solúveis e no caso das fibras que por definição corresponde a um carboidrato não digerível, estas moléculas não se dissolvem neste meio, ficando resíduos que através de processo de filtração em cadinhos com poros filtrantes, são retidas e determinadas por gravimetria.

deterMinação de Fibras – promover a digestão de 2 g de amostra seca com 30mL de ácido acético 80% e 3mL de ácido nítrico concentrado. Manter em refrigerante de refluxo por 30 minutos. Filtrar em cadinho filtrante previamente tarado. O resíduo retido no cadinho deve ser lavado com água quente, álcool e éter. Após, secar em estufa a 105°C. Resfriar em dessecador. Pesar.

Observação : a amostra deve estar dessecada, pois a água pode promover a redução da força ácida, dificultando assim o processo de digestão. Como comentado acima, a digestão ocorre simulando o processo digestivo a nível estomacal, onde a fibra não se solubiliza. Os processos de lavagem com água quente, álcool e éter são feitos para permitir o arraste de sais solúveis em meio aquoso, podendo ser representados por sais de minerais e sais de ácidos graxos de diferentes pesos moleculares, necessitando modificação da polaridade dos solventes para o arraste dos mesmos (álcool e éter), ficando retido apenas o resíduo não digerível que corresponde à fração fibra. A determinação de fibra também pode ser feita iniciando com uma digestão ácida e posteriormente alcalina. Após os dois procedimentos ocorre a lavagem do resíduo para ao arraste de sais e demais compostos que possam estar aderidos nas fibras.

Considerações

Este capítulo iniciou com uma representação gráfica dos constituintes (nutrientes) de um alimento. Atualmente, esta representação tem sido feita, considerando ainda os compostos bioativos. Neste caso, não há uma especificidade química dos constituintes deste grupo e sim propriedades funcionais.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Determine o valor calórico do alimento, considerando que cada grama de proteína e de glicídio após processo metabólico fornecem 4cal e cada grama de lipídeos 9cal.

UMIDADE – 5,00g de amostra seca foi adicionada em cadinho de porcelana previamente tarado (T = 12,00g). Após processo de dessecação em estufa a 105°C por um período de 1 hora, resfriamento em dessecador, o cadinho apresentou o peso de 13,45g.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Tara cadinho} = 12,00\text{g} \\ \text{Tara cadinho} + \text{Amostra integral} = 17,00\text{g} \\ \text{Tara do cadinho} + \text{Amostra seca} = 13,45\text{g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 5,00\text{g} \\ \\ \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Tara cadinho} = 12,00\text{g} \\ \text{Tara cadinho} + \text{Amostra integral} = 17,00\text{g} \\ \text{Tara do cadinho} + \text{Amostra seca} = 13,45\text{g} \end{array}} \right\} 1,45\text{g}$$

$$\begin{array}{l} 5\text{g de Am Int (AI)} \text{ ——— } 1,45\text{g Am seca (AS)} \\ 100\text{g AI} \text{ ——— } X \qquad \qquad \qquad \mathbf{X = 29\text{g AS}} \end{array}$$

Se em 100g de amostra integral existem 29g AS, e se esta fração corresponde a todos os nutrientes com exceção da água, logo o teor de umidade desta amostra é 71%.

RMF – 2,00g de AS após calcinado em mufla a 550°C, apresentou 0,02g de RMF.

Se a amostra que estamos estudando possui um teor de amostra seca de 29%, e sendo esta fração composta de RMF, proteína, lipídeo e glicídio, calculando o teor destes nutrientes em 29g de AS, determina-se o teor destes nutrientes em 100g de AI.

$$\begin{array}{l} 2,00\text{g AS} \text{ ——— } 0,02\text{g RMF} \\ 29,00\text{g AS} \text{ ——— } X \qquad \qquad \qquad \mathbf{X = 0,29\text{g, logo } 0,29\% \text{ RMF}} \end{array}$$

LipídeoS – 5,00g de AS após processo de extração pelo método de Soxhlet forneceu um resíduo lipídico de 0,75g.

Seguindo o raciocínio aplicado acima,

$$\begin{array}{l} 5,00\text{g AS} \text{ ——— } 0,75\text{g lipídeos} \\ 29,00\text{g AS} \text{ ——— } X \qquad \qquad \qquad \mathbf{X = 4,35\text{g, logo } 4,35\% \text{ lipídeo}} \end{array}$$

PROTEÍNAS – 0,75g de amostra seca passou por processo de digestão via úmida, promovendo a conversão do nitrogênio orgânico a nitrogênio inorgânico. Após a adição do NaOH 40% (p/v), a amônia arrastada e destilada foi recebida em 20mL de HCl 0,5M. O excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,5M consumindo 12mL.



Antes da titulação, no erlenmeyer encontra-se o HCl e a amônia proveniente do processo de destilação do método de Kjeldahl. Logo está acontecendo a seguinte reação:



Na titulação, o excesso do ácido é neutralizado com o NaOH ocorrendo a reação :



O HCl reage tanto com o NaOH quanto com a amônia

Como conhecemos as reações químicas envolvidas e o número total de mols de HCl e também do NaOH envolvidos, é possível determinar a massa de NH₃ envolvida nesta análise.

Sabendo que molaridade (M) é uma unidade de concentração que relaciona o número de mol de uma substância com o volume em litros, e que o número de mols está relacionado com o mol da substância que corresponde ao seu peso molecular temos que :

M = número de mols / V (litros),

logo número de mols = M x V (litros)

Nº mols total de HCl = 0,5 x 0,02 = 0,010

Nº mols NaOH = 0,5 x 0,017 = 0,0085

1 mol HCl — reage com 1 mol NaOH (estequiometria reação)

X mols HCl — reage com 0,0085 mols NaOH, **X = 0,0085 mols HCl**

Sendo o Nº mols total de HCl 0,010, e tendo sido consumido 0,0085 mols na reação com o NaOH, a diferença corresponde ao que foi necessário na reação com a amônia, logo :

1 mol HCl — reage com 1 mol NH₃ (estequiometria da reação)

0,0015 mols HCl — reage com X mols NH₃ **X = 0,0015mol NH₃**

Sabendo que 1 mol de NH₃ pesa 17g verifica-se que;

0,0015mol NH₃ — pesa 0,0255g

17g de NH₃ — possui 14g de N,

logo 0,0255g de NH₃ φ possui 0,021g N.

Considerando o fator conversão N / ptn = 6,25, 0,021gN é proveniente de 0,13125g de proteínas.

Seguindo o raciocínio acima:

0,13125g de proteínas — 0,75g AS

Xg de proteínas — 29g AS, **X = 5,08g**, logo 5,08% proteínas

GLICÍDIOS – a fração glicídica corresponde ao valor que falta para completar a massa de amostra seca, logo:

% Glicídios = AS% – (RMF% + lipídeos % + proteínas %)

% Glicídios = 29 – (0,29 + 4,35 + 5,08) **% glicídios = 19,28**

Valor calórico – glicídios – 19,28 x 4 = 77,12

proteínas – 5,08 x 4 = 20,32

lipídeos – 4,35 x 9 = 39,15

Valor calórico = 77,12 + 20,32 + 39,15 = **136,59 calorias**.

EXERCÍCIOS

1 - Determinar o valor calórico:

A - UMIDADE - Tcaps (g) - 10,053

Tcaps + AI (g) - 15,321

Tcaps + Aseca (g) - 11,596

RESÍDUO MINERAL FIXO - Tcad (g) - 11,035

Amostra seca (g) - 1,95

Tcad + RMF (g) - 11,049

LipídeoS- TB Soxhlet (g) - 90,32

TB Soxhlet + RLipídeos (g) - 91,58

Amostra seca (g) - 4,33

PROTEÍNAS - 1,97g de amostra seca, após processo de digestão seletiva foram tratadas adequadamente para que se promovesse a destilação do nitrogênio sob a forma de amônia que foi recebido em 50mL de HCl 0,05M $f_c = 0,8997$. O excesso do ácido foi neutralizado com 42,4mL de solução de NaOH 0,05M $f_c = 0,8886$. Reações com estequiometria 1:1.

F conversão N/ptn - 6,25 PA - N - 14

B - UMIDADE - Tcaps (g) - 10,093

Tcaps + AI (g) - 14,934

Tcaps + Aseca (g) - 13,895

RESÍDUO MINERAL FIXO - Tcad (g) - 19,338

Amostra seca (g) - 2,65

Tcad + RMF (g) - 19,399

LipídeoS- TB Soxhlet (g) - 85,33

TB Soxhlet + RLipídios (g) - 88,74

Amostra seca (g) - 5,39

PROTEÍNAS - 2,82g de amostra seca, após processo de digestão seletiva foi tratada adequadamente para que se promovesse a destilação do nitrogênio sob a forma de amônia que foi recebido em 50mL de HCl 0,05M $f_c = 1,0997$. O excesso do ácido foi neutralizado com 45,3mL de solução de NaOH 0,05M $f_c = 0,9886$.

F conversão N/ptn - 6,25 PA - N - 14

C - Teor de umidade - 85,13% (p/p)

RESÍDUO MINERAL FIXO - Tcad (g) - 12,917

Amostra seca (g) - 2,65

Tcad + RMF (g) - 12,933

LípídeoS – TB Soxhlet (g) – 98,66
TB Soxhlet + R Lípídeos (g) – 99,62
Amostra seca (g) – 6,75

PROTEÍNAS – 1,87g de amostra seca, após processo de digestão seletiva foi tratada adequadamente para que se promovesse a destilação do nitrogênio sob a forma de amônia que foi recebido em 50mL de HCl 0,05M $f_c = 0,9887$. O excesso do ácido foi neutralizado com 47,5mL de solução de NaOH 0,05M $f_c = 1,0065$. Os volumes e as massas de amostra analisadas se encontram a seguir. Reações com estequiometria 1:1

F conversão N/ptn – 6,25 PA – N - 14

2 - Considerando que o teor de umidade de uma amostra é de 25,8%, e que o teor de RMF é 1,68%, qual a massa de amostra seca fornece 0,008g de RMF?

3 - Considerando que o valor calórico de um alimento é 516cal, onde 25% é fornecido por proteínas e 35% por lípídeos, determine:

A - Volume de NaOH 0,5M $f_c = 0,9665$ consumidos na titulação do excesso de 50mL de HCl 0,5M $f_c = 1,125$, ao se analisar 2,05g AS.

B - Massa de amostra seca que forneça de resíduo de lípídeo 1,58g
Umidade – 35%

F conversão N/ptn – 6,25 PA – N - 14

GABARITO -

1 - A - UM 70,71% ; RMF – 0,21%; LIP 8,52%; PTNS 0,48%; GLIC 20,1%; Vcal – 159

B - UM 21,46%; RMF – 1,81%; LIP 49,69%; PTNS 1,24%; GLIC 25,8%; Vcal – 555,4

C - RMF – 0,09%; LIP 2,11%; PTNS 0,06%; GLIC 12,61%; Vcal – 69,71

2 - 0,353g AS

3 - A - 34,14 mL; B - 5,118g AS

Açúcar

O que a vida tem de mais doce é o amor...

Associar um sentimento profundo como o amor a uma sensação do paladar, o gosto doce, demonstra o que o açúcar representa na alimentação do homem. O açúcar é o produto que pode ser considerado o mais popular da indústria de alimentos. Os produtos mais consumidos pela maioria da população têm em sua composição o açúcar, promovendo o sabor doce do mesmo, ou produtos que possuam compostos que possam apresentar similaridade ao sabor doce do açúcar.

Tabela I – Edulcorantes de natureza glicídica

Substância	Poder edulcorante relativo à sacarose
Sacarose	1,00
Glicose	0,50 – 0,80
Frutose	1,10 – 1,70
Lactose	0,20 – 0,60
Manitol	0,40 – 0,50
Sorbitol	0,40 – 0,50
Xilitol	1,00
Açúcar invertido	0,30 – 0,80

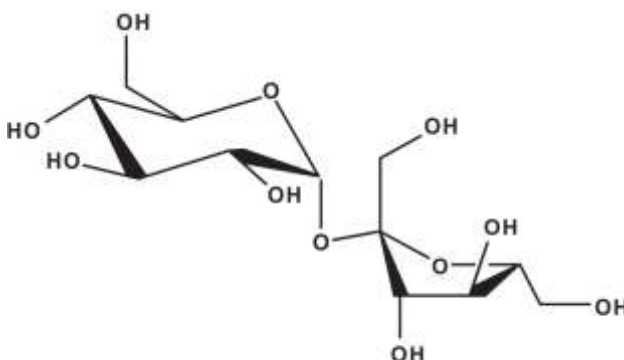
O açúcar é definido como a sacarose obtida principalmente da cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) ou da beterraba (*Beta vulgaris*). A sacarose é o edulcorante mais utilizado universalmente em todas as classes de produtos alimentícios. A tabela acima apresenta o poder de doçura de alguns carboidratos em relação à sacarose. Verifica-se que a frutose e o xilitol apresentam poder de doçura superior ou similar ao da sacarose, porém, a obtenção destes carboidratos é feita através da síntese química a partir de um carboidrato mais complexo, a saber, sacarose e xilose respectivamente, não

sendo tão viável economicamente.

A sacarose é um carboidrato com fórmula química representada por $C_{12}H_{22}O_{11}$, peso molecular de 342, muito solúvel em água, facilmente hidrolisada em soluções ácidas, levando à formação de glicose e frutose. O produto da hidrólise da sacarose é conhecido como açúcar invertido.



Reação de inversão da sacarose



FÓRMULA ESTRUTURAL DA SACAROSE

A sacarose tem propriedades físico-químicas que devem ser consideradas nos processos de fabricação, embalagem e armazenamento do açúcar.

Este composto apresenta boa solubilidade em água, por possuir característica polar e grupamentos que facilitam as pontes de hidrogênio. É considerada uma substância higroscópica, absorve a umidade do ar, sendo bem relevante no que diz respeito à conservação do açúcar.

Foi mencionado no capítulo I que os glicídios possuem a capacidade de participar de reações de oxi-redução por agirem como agentes redutores. A sacarose não tem esta característica química, participa indiretamente de reações de oxi-redução após passar por hidrólise, liberando as moléculas de glicose e frutose que são açúcares redutores.

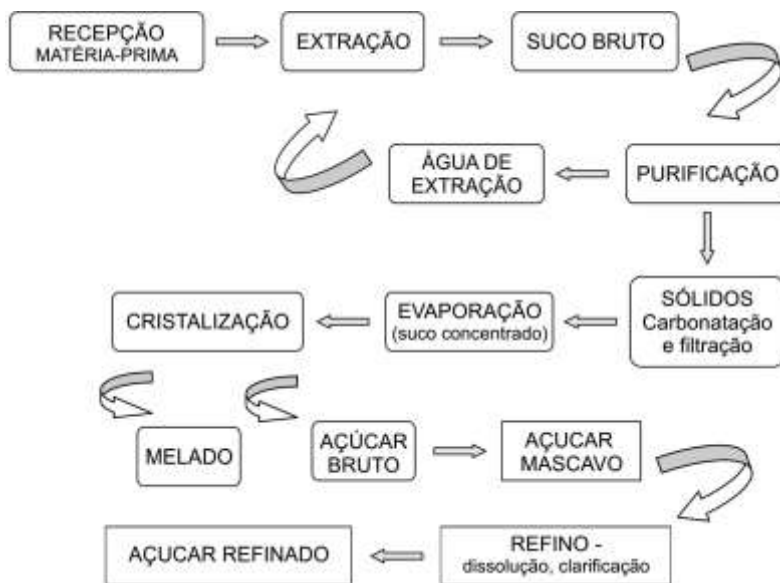
Processo de fabricação

Pela própria definição de açúcar, observa-se que a composição centesimal deste produto é basicamente a SACAROSE. A classificação do mesmo, segundo a ANVISA, só considera o teor deste nutriente obtido pelo processo tecnológico de fabricação do produto, assim: o açúcar cristal é o que contém o mínimo de 99,3% de sacarose; o açúcar refinado o mínimo de 98,5%; o açúcar moído o mínimo de 98,0%; o

açúcar demerara o mínimo de 96%; o açúcar mascavo o mínimo de 90,0%; e o açúcar mascavinho o mínimo de 93,0% de sacarose.

Também é preconizado que o produto não pode apresentar processo fermentativo, detritos ou sujidades.

O processo de fabricação do açúcar é representado a seguir:



A fermentação ocorre pela ação de micro-organismos que utilizam como substrato o carboidrato, transformando-o em compostos como ácido e álcool. No caso do açúcar, a fermentação é indesejável, pois caracteriza uma contaminação microbiana, que utiliza indiretamente a sacarose como substrato, levando à liberação de ácidos e dióxido de carbono.

A partir do processo de obtenção do açúcar, verifica-se que este produto não apresenta atividade água que favoreça reações de degradação. Assim, a preocupação com a qualidade deste alimento está relacionada com as suas características físico-químicas, ou seja, por ser uma substância higroscópica, deve ser embalada com material que dificulte a troca com o meio ambiente, assim como manter em ambiente com umidade relativa do ar controlada. A absorção da umidade pelo açúcar pode favorecer o aumento da atividade água, permitindo assim reações degradativas por ação química, enzimática ou microbiana.

Na recepção da matéria prima ocorre a seleção e corte para posterior *extração*, obtendo o *suco bruto*, composto de sacarose, em média 18%, substâncias orgânicas não açucaradas, 1,4%, e substâncias inorgânicas, 0,5%. Na etapa de *purificação*, ocorre a separação dos sólidos e líquidos. O líquido (*água de extração*) é novamente aprovei-

tado na extração, e os *sólidos* passam por processo de *carbonatação* e *filtração*, visando a retirada das substâncias não açucaradas e dos resíduos inorgânicos. Nesta fase pode ocorrer a necessidade de reduzir o pH do meio, facilitando a dissolução das impurezas, que deve ser feita de forma controlada, evitando a inversão da sacarose.

Na etapa de *evaporação* ocorre a formação do *suco concentrado*, com cerca de 60% de sacarose. Este suco espesso segue para etapa de *cristalização*, onde, com a ação do calor e centrifugação, ocorre a separação dos cristais de sacarose do melado. O *melado* é um composto de sacarose e outros sólidos não solúveis, podendo ser aproveitado na fabricação do álcool.

O *açúcar bruto* obtido tem seus cristais pegajosos, úmidos (umidade entre 0,5 e 2%) e de cor amarelo pardo, devido a resíduos do melado que se aderem aos cristais de sacarose. Após a secagem deste, se obtém o *açúcar mascavo*, um produto com teor de sacarose de no mínimo 90%, com presença de substâncias orgânicas não açucaradas e resíduos inorgânicos. No *refinamento* do açúcar ocorre uma nova *dissolução dos cristais* e a *clarificação*, que promove o branqueamento, pois os cristais são tratados com ácido sulfúrico e outras substâncias químicas, visando a retirada dos resíduos do melado. O processo deve ser controlado evitando a inversão da sacarose. De acordo com o grau de extração e o tamanho dos cristais de sacarose, se obtém os diversos tipos de açúcar.

Controle de qualidade

AVAliação DA Cor – a avaliação da cor do açúcar está relacionada ao grau de pureza, conseqüentemente ao processo tecnológico. Como foi visto, existem várias etapas no processamento visando a purificação dos cristais de sacarose que possuem corantes naturalmente aderidos em suas moléculas, provenientes do melado. Durante a etapa de refino, a clarificação é feita, reduzindo significativamente os pigmentos no produto. Mesmo assim, é possível observar que ao solubilizar em água o açúcar refinado, conforme se aumenta a concentração deste, a solução vai passando de incolor para uma tonalidade levemente amarelada. Um dos mecanismos para melhorar o aspecto do produto é a adição de substâncias que promovem a oxidação dos pigmentos, os chamados branqueadores. Esta adição não é permitida pela legislação e mascara a inadequação do processamento tecnológico. Os métodos que avaliam a cor do produto são: a pesquisa de branqueadores óticos e a cor ICUMSA.

BRAnqueAdores ÓptiCos – examine a amostra sob um foco de luz ultravioleta. Uma fluorescência azulada indica a presença de branqueadores.

O açúcar bruto passa por um processo de clarificação para a obtenção do açúcar branco. Há uma redução dos corantes naturalmente presentes, mas não a eliminação total dos mesmos. Para auxiliar este processo, pode-se adicionar substâncias denominadas branqueadores que favoreçam a oxidação dos corantes tornando o produto mais branco. A presença destas substâncias caracteriza uma fraude.

Cor ICUMSA – O termo ICUMSA corresponde a sigla da *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar) e está relacionado à pureza do açúcar. Prepare 50mL de solução de açúcar a 50%(p/v). Determine a absorvância desta solução em espectrofotômetro, comprimento de onda de 420nm, utilizando a água como branco. Determine a intensidade da cor da solução, COR ICUMSA, através da equação a seguir:

$$\text{Cor ICUMSA} = \frac{A_{420\text{nm}} \times 1000}{C \text{ (g/mL)} \times L \text{ (caminho óptico)}}$$

A coloração que o açúcar apresenta também está associada ao número e tamanho de partículas carbonizadas presentes na amostra, o que representa falha na higienização do equipamento que entra em contato com o produto, uma vez que tais partículas são arrastadas durante o processo de fabricação. Um aumento na intensidade da cor desta solução caracteriza um processo de obtenção tecnológico ineficaz.

Resíduo mineral – pode ser determinado através da condutividade elétrica de uma solução aquosa de açúcar a 28% (p/v), ou através do teor total de RMF. Em um cadinho previamente tarado, adicionar cerca de 2g de amostra. Promover o processo de carbonização em bico de Bunsen. Colocar em mufla a 550°C até completa calcinação. Resfriar em dessecador. Pesar. O suco bruto inicialmente obtido no preparo do açúcar apresenta resíduos inorgânicos que caracterizam a fração de RMF. Durante o processo de purificação este teor reduz. Um nível elevado desta fração caracteriza processo de obtenção tecnológica ineficaz. Observa-se que aqui se utiliza a amostra integral, isto porque o teor de água é pequeno, não atuando como um interferente na calcinação da amostra.

Umidade – em uma cápsula previamente tarada, adicionar cerca de 5g de amostra. Colocar em estufa a 105°C por período de 1 hora. Resfriar em dessecador. Pesar. Repetir o procedimento até peso constante. Pode-se realizar o processo de

secagem até peso constante ou considerar no mínimo três pesadas consecutivas. Na classificação do açúcar, se considera o grau de pureza que está diretamente relacionado ao teor de umidade da amostra. Além deste fator, sabe-se que a sacarose é higroscópica, desta forma se a estocagem do açúcar for inadequada, pelo local ou pela embalagem, pode ocorrer absorção da umidade ambiente, aumentando o teor de umidade do produto, favorecendo a contaminação microbiana e reações de degradação.

Glicídios totais (sacarose + açúcares redutores)

Método de Fehling – $\text{Cu}^{+2} + \text{açúcar redutor} \xrightarrow[\text{aquecimento}]{\text{pH alcalino}} \text{Cu}^{+1} + \text{açúcar oxidado}$

Método de Fehling – Em um becher, adicionar 0,5g de açúcar. Adicionar cerca de 20mL de água destilada, solubilizar. Acidificar com ácido clorídrico concentrado frente ao papel de tornassol. Aquecer em ebulição por dois minutos. Resfriar em água corrente. Neutralizar o meio com solução de NaOH 10%. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100mL. Completar o volume com água destilada. Homogeneizar. Transferir para uma bureta. Em um erlenmeyer, adicione 5mL da solução de Fehling A, 5mL da solução de Fehling B e cerca de 50mL de água destilada. Aqueça a ebulição. Mantendo a ebulição, titular até completa redução do cobre. Determine o teor % de glicídios na amostra analisada.

A sacarose não possui a capacidade de participar diretamente da reação de redução do Fehling, por não possuir poder redutor. Promovendo a inversão deste carboidrato, que corresponde à hidrólise do mesmo formando glicose + frutose (AI), é possível fazer a determinação indireta pelo método de Fehling. A hidrólise da sacarose é feita em meio ácido e com a presença de aquecimento ($T = 100^{\circ}\text{C}$). Assim, no processo de redução do Fehling os glicídios redutores da amostra (AI) mais os glicídios redutores provenientes da hidrólise da sacarose serão os responsáveis pela redução do Cu II a Cu I. A neutralização se faz necessária por se saber que na redução do Cu II a Cu I com o uso de um açúcar redutor o pH do meio deve estar alcalino, permitindo a formação dos compostos enolizados necessários na redução do cobre.

polarimetria – a polarimetria é utilizada para analisar substâncias que possuem a propriedade de desviar a luz polarizada, por serem compostas de carbono assimétrico. É uma análise físico-química, e como tal utiliza um padrão de referência. Soluções padrões em concentração de 1g/mL de compostos como a saca-

rose em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) foram analisadas e tabelas elaboradas quanto ao desvio da luz polarizada, apresentando assim o chamado $[\alpha]_d^t$. Na análise de uma solução de sacarose é feita uma correlação

matemática do alfa tabelado, de concentração definida com o alfa obtido. Preparar uma solução de açúcar a 25% (p/v). Transferir para o tubo do polarímetro. Promover a leitura do ângulo de luz desviado ($[\alpha]$). Determinar o teor de sacarose na amostra analisada.

$$\text{Massa de sacarose} = \frac{[\alpha] \times V}{[\alpha]_d^t \times L}$$

V – volume da solução
L – comprimento tubo
do polarímetro (dm)

Pelo fato do açúcar ser composto basicamente de sacarose, não se faz necessário eliminar interferentes, outras substâncias que contenham C assimétrico que possam também desviar o plano da luz polarizada. É sabido que o açúcar pode conter pequena quantidade de açúcares redutores (AI), mas este teor é considerado irrelevante.

Controle de qualidade físico-química... Glicídios

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Determinação Do teor De Glicídios

Polarimetria – Uma solução de açúcar refinado a 25% (p/v) foi colocada no tubo do polarímetro (L = 2 dm), apresentando um ângulo desviado da luz polarizada de 33,1°.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ sacarose} = 66,5^\circ$$

Aplicando a fórmula obtemos a seguinte massa de sacarose:

$$m = \frac{33,1 \times 100}{66,5 \times 2} \qquad m = 24,89\text{g}$$

24,89g de sacarose está em 100mL de solução de açúcar a 25%(p/v), logo:

24,89g sacarose está em 25g de açúcar refinado

X g sacarose está em 100g de açúcar refinado

X = 99,56g % de sacarose



Método de Fehling – 1 mL da solução de açúcar 55% (p/v) foi adicionado em um becher, acidificado e levado a ebulição por 2 minutos. Após resfriamento, foi feita a neutralização com NaOH 10% e a solução foi transferida para balão volumétrico de 100mL. O volume foi completo com água destilada. Foi feita a homogeneização e a solução foi para a bureta. Na redução de 5mL de FA + 5mL de FB T = 0,0515g Al, o volume consumido foi de 9,5mL.

Ao pegar 1mL da solução de açúcar e em meio de ácido aquecer, está sendo feita a hidrólise da sacarose, formando o Al. Com a diluição a 100mL, passamos de uma solução de açúcar a 50% para 0,55%. O reativo de Fehling é preparado e passa por um processo de “padronização” onde se titula com solução padrão de Al, obtida pela hidrólise da sacarose, para obtenção do título. O título do Fehling determina a quantidade de Al necessária para reduzir o cobre presente em 5mL de FA no meio de 5mL de FB, neste caso 0,0515g de Al. Como na redução do Fehling foram consumidos 9,9mL de solução de açúcar a 0,55%(p/v), verifica-se que neste volume encontra-se 0,0515g de Al.

Segundo o raciocínio, 0,0515g de Al reduzem o Fehling, 9,9mL de solução de açúcar

0,5%(p/v) reduzem o Fehling logo:

9,9mL sol açúcar 0,5% tem ——— 0,0515g Al

100mL sol açúcar 0,5% possui ——— Xg Al X = 0,52gAl

0,52g Al ——— está em 0,55g açúcar

Xg Al ——— está em 100g açúcar

X = 94,54g de Al

EXERCÍCIOS

Açúcar

1 - A - CORICUMSA – uma solução de açúcar a 49,37% (p/v) apresentou A em 420nm de 0,123. Caminho óptico – 1,5

B - RMF – Tara cadinho – 10,587g
Tara cadinho + AI = 13,058g
Tara cadinho + RMF = 10,606g

C - UMIDADE – T cápsula – 10,325g
T cápsula + AI = 15,076g
T cápsula + AS = 14,997g

D - GLICÍDIOS - 9,6mL de solução de açúcar 0,55g% (p/v), após passar por processo de hidrólise ácida da sacarose, formal necessários na redução de 5mL Fehling A + 5mL Fehling B T = 0,0526gAI.

E - SACAROSE – Uma solução de açúcar 24,95% (p/v) apresentou um ângulo desviado da luz polarizada de 31,6°.

$$[\alpha]^t_{\text{sacarose}} = 66,5^\circ \quad \text{comprimento tubo} - 2 \text{ dm}$$

2 - A - CORICUMSA – uma solução de açúcar a 52,14% (p/v) apresentou A em 420nm de 0,071. Caminho óptico – 1,5

B - RMF – Tara cadinho – 10,985g
Amostra – 2,86g
Tara cadinho + RMF = 10,929g

C - UMIDADE – T cápsula – 11,025g
Amostra – 4,95g
T cápsula + AS = 15,892g

D - SACAROSE - 10,5mL de solução de açúcar 0,57% (p/v), após passar por processo de hidrólise ácida da sacarose, formal necessários na redução de 5mL Fehling A + 5mL Fehling B T = 0,0544gAI.

E - SACAROSE – Uma solução de açúcar 25,92% (p/v) apresentou um ângulo desviado da luz polarizada de 30,3°.

$$[\alpha]_D^{25} \text{ sacarose} = 66,5^\circ \quad \text{comprimento tubo} - 2 \text{ dm}$$

3 - Sabendo que o teor de sacarose em uma amostra de açúcar é 98,9%, qual o desvio da luz polarizada que uma solução de açúcar a 26,15% (p/v) apresentará?

$$[\alpha]_D^{25} \text{ sacarose} = 66,5^\circ \quad \text{comprimento tubo} - 2 \text{ dm}$$

4 - Sabendo que uma amostra de açúcar granulado apresenta 97,9% de glicídios, qual o volume necessário de uma solução de açúcar 0,49% (p/v), para a redução de 10mL do reativo de Fehling T = 0,0525g AI.

Gabarito

1 - **A** - 166,09; **B** - 0,77% RMF; **C** - 1,66% Umidade;
 D - 0,44% AI; **E** - 99,62% sacarose; **F** - 95,23% sacarose

2 - **A** - 90,78; **B** - 1,96% RMF; **C** - 1,68% Umidade;
 D - 90,89% sacarose; **E** - 87,9% sacarose

3 - $[\alpha] = 34,39$

4 - Volume = 10,94

Mel

Por definição, o mel é o produto açucarado natural elaborado pelas abelhas (*Apis mellifica* e outras espécies) a partir do néctar das flores ou das secreções procedentes de partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas que ficam sobre as partes vivas das plantas. As abelhas utilizam o néctar, onde adicionam substâncias de seu próprio organismo e, com o metabolismo, promovem modificações de ambas as substâncias, endógenas e exógenas, que são secretadas nos favos onde amadurecem. As modificações que ocorrem durante o processo metabólico são essencialmente: espessamento do néctar; aumento do açúcar invertido, por acidificação do material de partida, e ação das enzimas do corpo das abelhas, produzindo também no estômago destes animais a isomerização da glicose em frutose; incorporação de substâncias proteicas das plantas e das abelhas, de ácidos procedentes do corpo das abelhas, agregação de minerais, vitaminas e enzimas das glândulas salivares e da vesícula melífica dos animais. Nos favos, no interior da colmeia, ocorre o processo de amadurecimento do mel onde há principalmente a inversão da sacarose, levando ao aumento do teor de açúcar invertido com conseqüente redução dos teores de sacarose, umidade e de ácidos.

Tabela II – Composição centesimal média do mel

Nutrientes	%
Umidade	15 – 20
Glicídios	75 – 80
RMF	0,20 – 0,60
Proteínas	0,40 – 0,50
Gorduras	0,10 – 0,20

A tabela II apresenta a composição centesimal média do mel. Essencialmente, o mel é composto de diferentes tipos de carboidratos, predominando a frutose (38-40%) e a glicose (34-38%). Ainda na fração glicídica deste produto, pode-se encontrar sacarose, maltose e outros oligossacarídeos como a dextrina.

A fração proteica corresponde a proteínas, aminoácidos (sendo a prolina o predominante) e enzimas. O mel ainda é composto de ácidos orgânicos, predomínio de ácido fórmico e pólen.

As principais enzimas presentes no mel são: sacarase, diastase, glucooxidase, catalase e fosfatase ácida, conferindo a este produto uma ação funcional.

A composição do mel varia de acordo com o processo de maturação do mesmo,

onde como já mencionado, há modificações nos teores de umidade, carboidratos, acidez e enzimas diastásicas.

Avaliando físico-quimicamente o mel, é possível perceber que é um produto de consistência viscosa, basicamente composto de açúcar e água. Considerando a composição dos carboidratos neste alimento fica fácil compreender suas modificações físico-químicas no processo de armazenamento.

O ponto de fusão (PF) de uma substância é definido como a mudança do estado sólido para o estado líquido com a ação do calor. Considerando os carboidratos de maior proporção presentes no mel, a glicose (PF 86°C) e frutose (PF 95 a 100°C), é possível compreender a razão pela qual determinados tipos de mel apresentam cristais em temperatura ambiente e com um breve aquecimento por ação de calor natural, luz solar ou calor artificial, banho-maria, rapidamente estes cristais se liquefazem.

No processo de extração do mel, quando necessário se aplica o calor para favorecer a conversão dos cristais de açúcares forma sólida em líquidos. A filtração é feita para eliminar resíduos dos favos, da colmeia e até de sujidades que possam existir neste processo. O produto é então estocado em barris próprios, passa por uma homogeneização e posterior envase.

O calor aplicado no processo de extração do mel deve ser controlado para impedir modificações na sua composição química, representadas pelas enzimas que são inativadas em temperaturas superiores a 60°C.

Controle de qualidade

Classificação do mel – o mel, segundo a resolução Normativa 11 de 20/10/2000, pode ser classificado quanto a sua origem (floral, melato ou mel de melato); procedimento de obtenção e apresentação ou processamento.

Considerando a definição de mel, onde a abelha pode utilizar o néctar das flores ou outras secreções das plantas, compreende-se a classificação floral (exclusivo uso de néctar das flores) e melato (uso em maior parte das secreções das plantas). A denominação do mel segue o tipo de florada que a abelha utilizou na fabricação do produto, considerando o mel do tipo silvestre a florada de plantas silvestres diversas e o mel do tipo laranjeiras, por exemplo, o uso da flor de laranjeira. O tipo de néctar interfere no produto final, promovendo variação de cor (âmbar a castanho escuro), consistência e teor de micronutrientes.

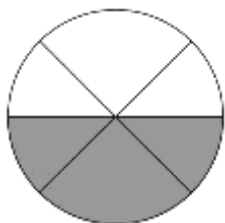
Quanto à obtenção, o mel pode ser escorrido, prensado ou centrifugado. Quanto à apresentação ou processamento, o mel pode ser considerado mel, mel em favos (não foi extraído); mel com favos (presença de pedaços de favos com au-

sência de larvas), mel cristalizado (sofreu processo natural de cristalização), mel cremoso (passou por processo físico para alcance da consistência desejada) e mel filtrado (passou por filtração sem alterar sua composição química).

Avaliação da maturidade

Umidade – a determinação da umidade no mel pode ser feita através da dessecação direta em estufa a 105°C. Para facilitar a evaporação das moléculas de água, se recomenda promover a mistura da amostra com areia seca previamente tratada com ácido e base diluídos. Esta mistura promove um “fracionamento” da amostra, permitindo uma maior superfície de contato da mesma com o calor. É possível promover a determinação da umidade no mel com o uso do índice de refração e a tabela de Chataway.

Índice de refração – Coloque entre os prismas de um refratômetro a amostra. Feche e promova o ajuste do campo de tal forma que a sua visualização apresente 50% campo claro e 50% campo escuro, conforme figura abaixo. Faça a leitura da temperatura. Corrija a temperatura para 20°C, segundo a fórmula. Com o valor corrigido determine o teor de umidade através da **tabela de Chataway**.



Campo visual do refratômetro contendo amostra.

$$n_d^{20} = n_d^t + 0.00023 \times (t-20) \quad (t > 20)$$

$$n_d^{20} = n_d^t - 0.00023 \times (20-t) \quad (t < 20)$$

$$n_d^{20} = \text{índice de refração a } 20^\circ\text{C}$$

$$n_d^t = \text{índice de refração medido a temperatura (t) do laboratório}$$

$$t = \text{temperatura no momento da medida}$$

O índice de refração é diretamente proporcional à concentração das substâncias e dos sólidos dissolvidos em um meio, está ligado ao grau de pureza da substância.

Corresponde uma medida física. A velocidade da luz depende do meio no qual esta se propaga ao atravessar a água, por exemplo. Quando a velocidade da luz reduz ao se propagar em um meio, sua direção muda, caracterizando a luz refratada. O índice de refração é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e na substância analisada.

TABELA DE CHATAWAY

Umidade %	Índice Refração (20°C)	Umidade %	Índice Refração (20°C)
13.0	1.5044	19.0	1.4890
13.2	1.5038	19.2	1.4885
13.4	1.5033	19.4	1.4880
13.6	1.5028	19.6	1.4875
13.8	1.5023	19.8	1.4870
14.0	1.5018	20.0	1.4865
14.2	1.5012	20.2	1.4860
14.4	1.5007	20.4	1.4855
14.6	1.5002	20.6	1.4850
14.8	1.4997	20.8	1.4845
15.0	1.4992	21.0	1.4840
15.2	1.4987	21.2	1.4835
15.4	1.4982	21.4	1.4830
15.6	1.4976	21.6	1.4825
15.8	1.4971	21.8	1.4820
16.0	1.4966	22.0	1.4815
16.2	1.4961	22.2	1.4810
16.4	1.4956	22.4	1.4805
16.6	1.4951	22.6	1.4800
16.8	1.4946	22.8	1.4795
17.0	1.4940	23.0	1.4790
17.2	1.4935	23.2	1.4785
17.4	1.4930	23.4	1.4780
17.6	1.4925	23.6	1.4775
17.8	1.4920	23.8	1.4770
18.0	1.4915	24.0	1.4765
18.2	1.4910	24.2	1.4760
18.4	1.4905	24.4	1.4755
18.6	1.4900	24.6	1.4750
18.8	1.4895	24.8	1.4745
		25.0	1.4740

Açúcar redutor – Prepare uma solução de mel a 1% (p/v) em balão volumétrico. Transfira para uma bureta. Em um erlenmeyer, adicione 5mL de solução de Fehling A, 5mL de solução de Fehling B e cerca de 50mL de água destilada. Aqueça em ebulição. Mantendo a ebulição, titular até completa redução do cobre. Determine o teor % de açúcar invertido na amostra analisada.

Método de Fehling – $\text{Cu}^{+2} + \text{açúcar redutor} \xrightarrow[\text{aquecimento}]{\text{pH alcalino}} \text{Cu}^{+1} + \text{açúcar oxidado}$

Os monossacarídeos na forma de aldoses ou cetoses em meio alcalino são facilmente enolizados. Estes compostos participam de reações de oxiredução. No

método de Fehling, ocorre o processo de redução do cobre (Cu II a Cu I) e a oxidação do açúcar redutor. Para esta reação acontecer são necessários: meio estar tamponado em pH alcalino e ebulição durante o processo de titulação. A solução de Fehling A é composta de sulfato de cobre e a solução de Fehling B corresponde uma mistura de hidróxido de sódio e tartarato duplo de sódio e potássio que permite o tamponamento do meio em pH alcalino.

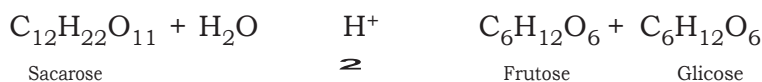
SACARose – Em um bécher, adicionar 50mL da solução de mel a 1% (p/v). Acidificar com ácido clorídrico concentrado frente ao papel de tornassol. Aquecer em ebulição por dois minutos. Resfriar em água corrente. Neutralizar o meio com solução de NaOH 10%. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100mL. Completar o volume com água destilada. Homogeneizar. Transferir para uma bureta. Em um erlenmayer, adicione 5mL da solução de Fehling A, 5mL da solução de Fehling B e cerca de 50mL de água destilada. Aqueça em ebulição. Mantendo a ebulição, titular até completa redução do cobre. Determine o teor % de sacarose na amostra analisada, considerando o teor total de AI obtido e o teor de açúcar invertido existente.

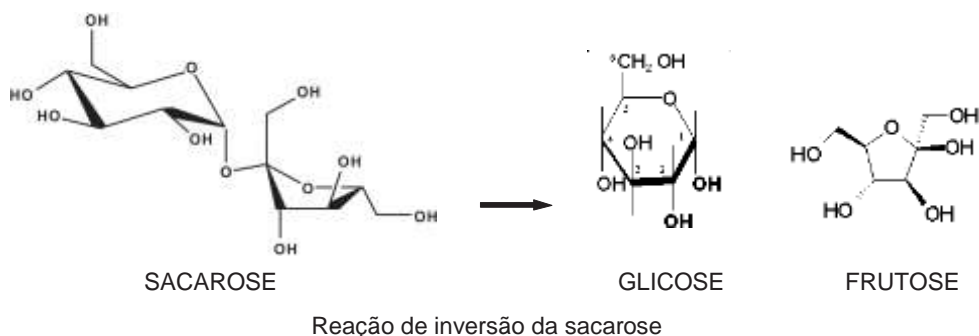
$$\text{AI total} = \text{AI existente} + \text{AI hidrólise da sacarose}$$

Teor de sacarose = AI hidrólise da sacarose x fator conversão sacarose (0,95)

A sacarose não possui a capacidade de participar diretamente de uma reação de oxiredução. Promovendo a inversão deste carboidrato, que corresponde à hidrólise do mesmo formando glicose + frutose (AI), é possível fazer a determinação indireta pelo método de Fehling. A hidrólise da sacarose é feita em meio ácido e com a presença de aquecimento (100°C). A neutralização se faz necessária por se saber que na redução do Cu II a Cu I com o uso de um açúcar redutor é necessário manter o pH alcalino.

Com o processo de maturação, modificações químicas ocorrem significativamente nas frações umidade, açúcares redutores, aqui representados pela glicose e frutose e no teor de sacarose. A umidade com a maturação vem sendo reduzida, pois atua promovendo a hidrólise da sacarose (que também reduz com o amadurecimento) em meio acidificado da própria colmeia (presença dos ácidos orgânicos do substrato açucarado e do processo metabólico da abelha na elaboração do mel), levando à formação da mistura glicose e frutose, denominada Açúcar Invertido (AI).





A acidez do mel tende a reduzir com o amadurecimento e na participação nesta conversão da sacarose à AI. Outros fatores como fraudes por adição de água ou de produtos açucarados também interferem nestas frações, por isso, para uma análise conclusiva do grau de maturação do mel é importante avaliar o conjunto das provas analíticas quantitativas (umidade, sacarose, acidez e AI) bem como outras análises de identificação do mel que serão apresentadas a seguir.

Avaliação da pureza

SÓlidos insolúveis em água – Dissolver 20g de amostra em 30 a 50mL de água aquecida. Filtrar quantitativamente em papel de filtro ou cadinho filtrante previamente tarado. Secar em estufa a 105°C. Pesar.

minerais – Em um cadinho previamente tarado, adicionar 2g da amostra. Aquecer em bico de Bunsen até iniciar o processo de queima. Calcinar em mufla a 550°C por um período mínimo de 1 hora. Após obtenção das cinzas, resfriar o cadinho em dessecador. Pesar.

pólen – a determinação do pólen é usualmente feita através de técnicas de identificação morfológica do grão de pólen.

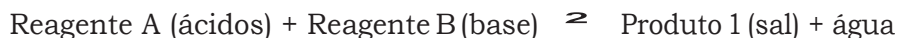
As análises químicas que avaliam a pureza do mel auxiliam a identificar resíduos de favos e detritos da própria colmeia. Tais resíduos interferem na fração de minerais, aumentando-a. Por apresentarem em sua composição compostos que diminuem a solubilidade do produto em água, se faz a prova das chamadas substâncias insolúveis. O pólen deve necessariamente fazer parte do mel.

Avaliação do nível de deterioração

Acidez – o teor de acidez no mel é expresso em milEq/Kg. Em um erlenmeyer, adicionar 10mL de solução de mel a 20% (p/v) e gotas do indicador de fenolftaleína. Titular com solução de NaOH 0,01M.

Quando uma amostra apresenta em sua composição diversas substâncias ácidas,

a forma de expressar a acidez não considera uma espécie química distinta, e sim a fração de ácidos presentes na amostra.



No equilíbrio químico que é caracterizado pelo ponto de equivalência e visualizado pelo ponto de viragem, os números de eqg são iguais. Desta forma, é possível determinar o teor de acidez conhecendo o número de Eqg do NaOH, que será igual à fração ácida. Considerando no caso do NaOH que o mol é similar ao Eqg, pode-se determinar o teor de N°mols que será igual ao N°Eqg, logo:

$$\text{Número mol} = \text{Molaridade} \times \text{Volume (L)} \quad 1 \text{ mol tem } 1000 \text{ mmols}$$

O mel não pode apresentar vestígios de fermentação, desta forma a determinação da acidez, estando irregular, é a única prova físico-química que torna o produto impróprio para o consumo. A acidez elevada pode dar margem a duas interpretações: retirada do produto fora do período adequado de maturação que como já foi visto durante o amadurecimento do mel, a acidez reduz; ou apresentar fermentação, que pode caracterizar um processo de contaminação microbiana. A avaliação em conjunto das outras análises é que permitirá chegar ao laudo conclusivo do produto.

Índice de formol – O índice de formol analisa a presença de compostos aminados, permitindo assim, avaliar o conteúdo em peptídeos, proteínas e aminoácidos. É um importante indicador de adulteração, pois quando muito baixo revela a presença de produtos artificiais, e quando excessivamente alto, mostra que as abelhas foram alimentadas com hidrolisado de proteínas, que não é indicado. Assim, o índice de formol pode ser utilizado para comprovar a autenticidade do mel.

Em um bécher adicionar 100g de mel, dissolver em água, ajustar o pH para 8. Adicionar 5mL de formol a 35% neutralizado a pH 8. Manter em agitação por 1 minuto. Titular com solução de NaOH 0,1M até pH 8. O índice de formol é expresso em mL solução NaOH 0,1M/Kg amostra.

prova de Lund – esta análise também está relacionada às substâncias aminadas. Por esta prova se promove a precipitação das proteínas após desnaturação proteica em meio ácido. Quando o volume de precipitado é muito baixo, inferior a 0,6mL, pode indicar que o produto não é mel ou presença de substâncias artificiais. Volume alto, superior a 3,0mL, relacionado ao uso de hidrolisado proteico na alimentação da abelha, o que não é indicado.

Em uma proveta de rolha esmerilhada, adicionar 20mL de solução de mel a 20%

(p/v) e 5mL de solução de ácido tânico 0,5% (p/v). Agitar. Aguardar 24 horas para a sedimentação do precipitado. Realizar a leitura.

Atividade diastásica – a atividade diastásica no mel pode ser avaliada quantitativamente, através da espectrofotometria, ou qualitativamente.

Método qualitativo – Em um tubo de ensaio, adicionar 5mL de solução de mel a 20% (p/v), 1mL de solução de amido 1%. Deixar em banho-maria com temperatura controlada à 45°C por 1 hora. Após retirar do banho, adicionar 3 gotas de solução de lugol. Homogeneizar e comparar com um branco que deve ser feito substituindo a amostra por água destilada.

O amido passa por um processo de hidrólise na presença das enzimas diastásicas (ED) do mel. Neste processo de hidrólise, que pode ser total ou parcial, de acordo com a qualidade do mel, há formação de glicose e dextrina. O lugol, que é uma solução de iodo/iodeto de potássio, reage com a dextrina formando um complexo de coloração castanha esverdeado; o lugol também reage com o amido formando um complexo de coloração azulada e não reage com a glicose então:

Amostra com ED \rightarrow hidrólise total amido \rightarrow lugol não reage – cor marrom

Amostra com ED \rightarrow hidrólise parcial amido \rightarrow lugol + dextrina – castanho esverdeado

Amostra sem ED \rightarrow não hidrólise amido \rightarrow lugol + amido – cor azulada

A prova qualitativa das enzimas diastásicas nos indica se o produto é mel, já que estas enzimas fazem parte da composição deste produto. Na ausência destas enzimas o produto pode não ser mel ou em seu processo de extração com o uso não controlado do calor, ter ocorrido inativação das mesmas. Para um laudo conclusivo é importante avaliar o conjunto total das análises realizadas.

Hidroxiacetilfurfural – o HMF é o produto obtido da desidratação da glicose e frutose. Este processo é favorecido em meio ácido e o aquecimento também o influencia. Na maturação do mel, há uma degradação natural do açúcar invertido (glicose + frutose) havendo a formação do HMF. Esta substância pode ser determinada quantitativamente através da espectrofotometria e qualitativamente.

Método qualitativo – REAÇÃO DE FIEHE – Em uma proveta de rolha esmerilhada, medir 10mL de solução de mel 20% (p/v). Adicionar 5mL de clorofórmio. Agitar. Deixar em repouso por 10 minutos. Com uma pipeta, retirar 2mL da fase orgânica e colocar em cápsula de porcelana. Adicionar cerca de 0,5g de resorcina e 5 gotas de ácido clorídrico concentrado. ESTA REAÇÃO DEVE SER REALIZADA EM CAPELA.

O HMF é um composto orgânico facilmente extraído com o éter. É então pro-

movida a extração por solvente e ao reagir o HMF com a resorcina clorídrica, há a formação de um complexo de cor vermelho cereja.

Amostra com HMF + resorcina clorídrica \rightleftharpoons complexo vermelho cereja

O HMF, além de ser formado naturalmente conforme mencionado acima, também pode ser formado por ação do calor não controlado durante o processo de extração. Com isto, a reação sendo positiva pode caracterizar um processo inadequado de extração por uso de superaquecimento, mel fraudado ou um produto que não é mel. Para um laudo conclusivo é importante avaliar o conjunto total das análises realizadas.

Amido Hidrolisado – o amido hidrolisado é um produto açucarado que apresenta as mesmas características físicas como cor, consistência e viscosidade e sabor similar ao mel. É um produto usado como o mel, de menor valor financeiro, mas que não apresenta as propriedades funcionais do mel nem sua composição. Este produto tem um teor maior de sacarose, dextrina e menor teor de açúcar invertido. Não há presença de enzimas diastásicas e há maior teor de HMF. Desta forma, ao realizar a análise do mel é importante verificar todos os padrões exigidos pela legislação ter uma avaliação conjunta dos resultados para dar um laudo conclusivo se o produto é mel; é mel fraudado com amido hidrolisado ou não é mel e sim o amido hidrolisado.

A prova de lugol é uma prova qualitativa que auxilia na avaliação da qualidade do mel. Esta prova identifica a presença de dextrina, e como no mel o teor de dextrina é baixo, esta prova deve ser negativa. No produto amido hidrolisado o teor de dextrina é alto, identificado por esta análise.

prova de lUGol – Adicionar em um tubo de ensaio 5mL de solução de mel a 20%(p/v), 3 gotas de solução de lugol. Agitar. Comparar a cor com um branco positivo substituindo a amostra de mel por solução do produto comercial de amido hidrolisado a 20%(p/v).

Como mencionado anteriormente, o iodo, ao reagir com a dextrina forma um complexo de coloração castanha esverdeada. Ao comparar a coloração da amostra com um branco positivo é possível identificar a presença desta substância na amostra, podendo caracterizar um produto fraudado ou um produto que não é mel.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Em um erlenmeyer foram adicionados 10mL de solução de mel a 20,52% (p/V) e 5 gotas do indicador de fenolftaleína. Titulou-se com solução 4,3mL de NaOH 0,01M $f_c=1,0235$

12,3mL NaOH
0,01M $f_c = 1,0235$



Como mencionado acima, uma reação no equilíbrio tem o número de Eqg dos reagentes igual.

Considerando que NaOH 0,01M = NaOH 0,01N,
e que $N^\circ \text{ Eqg} = N \times V(L)$ então:

$$N^\circ \text{ Eqg NaOH} = N^\circ \text{ Eqg ácidos}$$

$$N^\circ \text{ Eqg NaOH} = 0,01 \times 1,0235 \times 0,0043$$

$$N^\circ \text{ Eqg NaOH} = 0,00004401$$

Logo $N^\circ \text{ Eqg ácidos} = 0,00004401$

Sendo $1 \text{ Eqg} = 1000 \text{ miliEqg}$

$$0,00004401 \text{ Eqg} = X$$

$$X = 0,004401 \text{ miliEqg}$$

Se – 20,52g mel está 100mL de solução 20,52%

$$Y \text{ g mel está em } 10 \text{ mL solução } 20,52\% \quad Y = 2,052 \text{ g}$$

Acidez – 0,004401 miliEqg está em 2,052g de mel

$$Z \text{ miliEqg está em } 1000 \text{ g (1Kg) mel} \quad Z = 21,48 \text{ miliEqg/Kg}$$

Teor de acidez – 21,48 miliEqg/Kg

Índice de formol – Em um becher, foram adicionados 100g de mel que foi dissolvido com água e teve o pH foi ajustado para 8. Adicionou-se 5mL de formol a 35% neutralizado a pH 8. Foi feita agitação por 1 minuto. Na titulação foram consumidos 0,9mL de NaOH 0,1M $f_c 0,9986$ até pH 8.

0,9mL NaOH
0,1M
 $f_c 0,9986$



Se o consumo de NaOH 0,1M $f_c 0,9986$ foi de 0,9mL para 100g de mel, para 1Kg mel o volume é:

$$\begin{array}{l} 0,9 \text{ mL de NaOH } 0,1 \text{ M } f_c 0,9986 \text{ — } 100 \text{ g amostra} \\ X \text{ — } 1000 \text{ g amostra} \end{array}$$

$X = 9 \text{ mL NaOH } 0,1 \text{ M } f_c 0,9986$,
assim o volume de NaOH 0,1M é

Índice formol = 8,99mL / Kg

EXERCÍCIOS

Mel de Abelhas

1 - A - UMIDADE – Tc + areia = 25,365g

Tc + areia + AI = 30,025g

Tc + areia + amostra seca = 28N857g

B - AÇÚCAR INVERTIDO – 9,7mL de solução de mel a 1% (p/v) foram consumidos na redução de 5mL de Fehling A + 5mL Fehling B
T = 0,0515gAI.

C - SACAROSE – 8,5mL de solução de mel 1% que passou por tratamento próprio para hidrólise da sacarose foram consumidos na redução de 10mL do reativo de Fehling

T = 0,0515gAI.

D - ACIDEZ – 10mL de solução de mel 20% (p/v) consumiram 3,2ml de NaOH 0,01M

fc 0,9988 na neutralização dos ácidos. Expressar em meqg/Kg

E - RMF – Tcadinho - 10,253g

Tcadinho + RMF – 10,299g

Amostra – 2,13g

F - ÍNDICE DE FORMOL – Em um becher foram adicionados 102g de mel, que foi dissolvido com água e teve o pH ajustado para 8. Adicionou-se 5mL de formol a 35% neutralizado a pH 8. Foi feita agitação por 1 minuto. Na titulação foram consumidos 1,6mL de NaOH 0,1M fc 1,0236 até pH 8.

2 - A - AÇÚCAR INVERTIDO – 7,5mL de solução de mel a 1% (p/v) foram consumidos na redução de 5mL de Fehling A + 5mL Fehling B T = 0,0515gAI.

B - SACAROSE – 50mL da solução de mel 1% passou por tratamento próprio para hidrólise da sacarose e foi avolumada a 100mL. Desta solução foram consumidos na redução de 10mL do reativo de Fehling T = 0,0515gAI. 13,9mL

C - ACIDEZ – 10mL de solução de mel 20,55% (p/v) consumiram 1,2ml de Ca(OH)₂ 0,01M

fc 0,9988 na neutralização dos ácidos. Expressar em meqg/Kg

D - ÍNDICE DE FORMOL – Em um becher foram adicionados 98,5g de mel, que foi dissolvido com água e teve o pH ajustado para 8. Adicionou-se 5mL

de formol a 35% neutralizado a pH 8. Foi feita agitação por 1 minuto. Na titulação foram consumidos 1,3mL de NaOH 0,1M fc 1,122 até pH 8.

- 3 - Sabendo que o teor de Al em uma amostra de mel é 72,3% e que o título do Fehling é 0,0526gAl, qual o volume de solução de mel 0,85% (p/v) será consumido na redução de 10mL do reativo de Fehling?
- 4 - Sabendo que o teor de acidez em uma amostra de mel é de 15mEqg/Kg, qual o consumo de uma solução de NaOH 0,01M fc = 1,0055 e de Ca(OH)₂ 0,01M fc = 0,9958 na neutralização de 10mL de solução de mel 19,95g% (p/v)

Gabarito

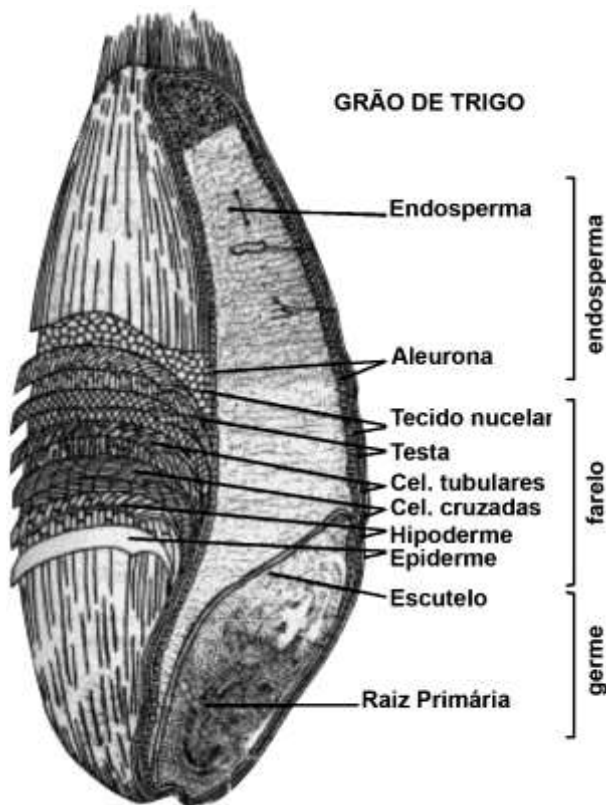
- 1 - **A** - Umidade 25,1% ; **B** - Acidez - 15,98 meqg/Kg ;
C - RMF - 2,16% ; **D** - Al - 53,1% ;
E - Sacarose - 7,11% ; **F** - Índice Formol - 16,06
- 2 - **A** - Al - 68,67% ; **B** - Sacarose 5,16% ;
C - Acidez - 11,66 mEqg/Kg ; **D** - Índice Formol - 14,81
- 3 - 8,6mL
- 4 - NaOH - 2,98mL ; Ca(OH)₂ - 1,50mL

Cereais e massas alimentícias

Dentre os alimentos que são considerados fontes de carboidratos, os cereais são amplamente utilizados. Estes grãos fazem parte da alimentação de todos os povos que habitam este universo. Na era de Cristo, a alimentação era escassa, no que diz respeito à variedade, e basicamente era composta de: pão, trigo, vinho e frutas.

Por definição, CEREAIS são as sementes ou grãos comestíveis das gramíneas tais como: trigo, arroz, centeio, milho e aveia. O que basicamente os torna um dos alimentos mais consumidos no planeta é a fonte de energia representada pela fração de carboidratos nestes grãos, que corresponde em média a 70% de sua composição química. Sabe-se que os carboidratos em uma dieta correspondem a cerca de 50 a 60% do valor calórico total e assim os cereais são os alimentos que fornecem a maior proporção desta fração de nutrientes na alimentação.

Na fração dos carboidratos dos cereais, o de maior predominância é o amido, que corresponde a cerca de 60% da composição química dos grãos. O restante da fração glicídica é representada por outros polissacarídeos como pentosanas, β -glucanas, glicofrutanos e celulose.



Trigo

O grão de trigo, representado ao lado, é um dos grãos de cereais mais utilizados na indústria de alimentos.

A estrutura do grão de trigo envolve o tecido nutritivo, o endosperma, que contém 70% das proteínas do grão, e o germen do trigo. Botanicamente, o endosperma é formado pelo endosperma amiláceo (70-83% do grão) e capa de aleurona, que é rica em proteínas, lisina e contém grande quantidade de lipídios, enzimas, sais minerais e vitaminas. A concentração de proteínas, vitaminas e minerais diminuem do

exterior para o interior do endosperma. O gérmen, rico em enzimas, lipídios e vitamina E é separado do endosperma pelo escutelo.

Fração proteica

Nos grãos de trigo e de todos os cereais estão presentes quatro tipos principais de proteínas, que são classificadas de acordo com a solubilidade, segundo a classificação de Osborne: solúvel em água (albuminas); insolúvel em água e solúvel em soluções salinas diluídas (globulinas); solúvel em álcool (prolaminas); somente solúvel parcialmente em soluções ácidas ou alcalinas diluídas (glutelinas).

Denominação das frações de Osborne

Fração	Trigo	Centeio	Aveia	Cevada	Milho	Arroz
Albumina	Leucosina					
Globulina	Edestina		Avenalina			
Prolamina	Gliadina	Secalina	Avenina	Hordeína	Zeína	Orizina
Glutelina	Glutenina	Secalinina	Avenalina	Hordenina	Zeanina	Orizenina

Formação do glúten

Somente a farinha de trigo, ao ser hidratada pela adição de água, forma uma massa viscoelástica, que após lavagem com água para eliminação do amido resulta em um resíduo denominado GLÚTEN, que é definido como um complexo proteico constituído de proteínas do trigo, principalmente a gliadina e glutenina responsável pela plasticidade e estabilidade da massa. Na formação do glúten é necessária a água, que além de promover a hidratação permitindo a mobilidade das moléculas e consequentemente a agregação das mesmas através de pontes de hidrogênio, fornece íons que são fundamentais nas ligações iônicas e pontes de dissulfeto entre as proteínas. O glúten é composto por 90% de proteínas, 8% de lipídios e 2% de carboidratos.

Na farinha de trigo, o teor de proteína é baixo, mas ao fornecer o glúten tem-se um alimento com alto valor proteico sendo considerado uma das proteínas vegetais.

A relação entre as prolaminas e glutelinas do trigo é de 2:3. As frações de proteínas em sua forma hidratada (glúten) têm efeitos reológicos na massa de panificação, as prolaminas são responsáveis pela viscosidade e as glutelinas pela elasticidade.

As proteínas associadas aos lipídios conferem à massa a capacidade de reter gás durante o processo de fermentação, fornecendo ao produto após ação do calor o aspecto poroso e elástico. Ao contrário do trigo, o centeio e outros cereais não podem formar o glúten. As propriedades panificáveis do centeio se devem à presença de pentosanas e algumas proteínas que se incham e contribuem nas propriedades fixadoras do gás.

Doença celíaca

A clássica descrição da doença celíaca (DC) foi feita há mais de 100 anos por Samuel Gee, em 1888, sob a denominação de “afecção celíaca”. No entanto, foi durante o período da Segunda Guerra Mundial que se associaram os efeitos deletérios de certos tipos de cereais à doença celíaca. Neste período, Dicke, um pediatra holandês, observou que durante o racionamento de trigo na segunda Guerra Mundial, a incidência do “*sprue celíaco*” havia diminuído muito. Posteriormente, quando os aviões suecos trouxeram pão para a Holanda, as crianças com doença celíaca voltaram rapidamente a apresentar sintomas, confirmando a importância do trigo na gênese da doença. A DC é uma intolerância permanente ao glúten. As prolaminas que diferem de acordo com o tipo de cereal: gliadina no trigo, secalina no centeio, hordeína na cevada e avenina na aveia são as verdadeiras responsáveis pela doença celíaca. Atualmente, está comprovada a toxicidade da gliadina, assim como da secalina na DC. Quanto à hordeína e avenina ainda existem controvérsias. Desta forma, geralmente se utiliza o termo GLÚTEN associando-o à doença celíaca, mesmo tendo-se conhecimento que este é formado apenas pelo trigo.

Enzimas

As enzimas do trigo e dos cereais que têm importância na tecnologia dos alimentos são: amilases, proteinases, lipases, fitase, lipooxigenases, peroxidase, catalase e glutathione-desidrogenase.

Amilase – A amilase está presente em todos os cereais sob a forma de α e β amilase, sendo de especial interesse para o trigo e centeio, pois atua na degradação do amido a maltose fermentável, favorecendo no processo de fermentação do pão. Neste, as leveduras convertem a glicose (proveniente da degradação da maltose e sacarose adicionada à massa) em etanol e anidrido carbônico (CO_2) responsável pelo volume do pão.

Proteinase – As proteinases ácidas, presentes no trigo, centeio e cevada, possuem atividade na faixa de pH 2,0 a 5,0, perdendo rapidamente a atividade em valores de pH mais elevados. Na indústria de panificação, são utilizadas para a produção da massa macia, por promoverem a quebra das ligações peptídicas das pontes de dissulfeto presentes no glúten.

Lipase – As lipases estão presentes em todos os cereais e atuam na hidrólise dos triglicerídeos, aumentando o teor de ácidos graxos livres. Este aumento da acidez está relacionado com o envelhecimento dos cereais, e pode ocorrer durante o processo de armazenamento.

Fitase – A fitase atua na hidrólise das fitinas, um composto que corresponde a 1% da composição do grão de trigo e que possui 70% do fósforo do trigo. Neste proces-

so há a formação da meso-fitina e do ácido fosfórico. Esta reação enzimática é desejável, pois a fitina reduz a absorção dos íons cálcio e ferro, mas na forma de meso-fitina não há interferência neste processo absorptivo.

Lipooxigenase – As lipooxigenases presentes nos cereais são do tipo I que somente reage com ácidos graxos livres, formando a partir do ácido linoleico o 9-hidroperóxido, exceto o centeio que forma preferencialmente o 13-hidroxiperóxido. Sendo do tipo I, a oxidação dos pigmentos carotenoides é lenta, mas mesmo assim pode promover o branqueamento dos produtos à base de massas.

As lipooxigenases do tipo II estão presentes em outras plantas como a soja; agem preferencialmente como catalizadores da autooxidação, e podem cooxidar carotenoides e clorofilas, formando produtos incolores. A adição de farinha de soja, que contém lipooxigenases ativas do tipo II, melhora na qualidade da farinha de trigo favorecendo as propriedades reológicas e o volume do pão. O branqueamento da farinha de trigo ocorre pela oxidação dos pigmentos carotenoides, desejável na fabricação de pão branco, tanto pela lipooxigenase tipo I, endógena ao trigo, quanto pela lipooxigenase tipo II. A adição da farinha de soja deve ser de no máximo 1% para evitar alterações indesejáveis nas características sensoriais.

Catalase, Peroxidase e Glutation desidrogenase – A catalase e a peroxidase agem acelerando a oxidação não enzimática do ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico. A adição de ácido ascórbico na massa do pão promove um aumento tanto na força da massa quanto no volume do produto. O ácido ascórbico atua sob todas as formas isoméricas. A ação do mesmo se dá em etapas, há a oxidação do ácido ascórbico em ácido dehidroascórbico pela presença do oxigênio na massa, reação catalizada por traços de ferro e pelas enzimas peroxidase e catalase. Em seguida, ocorre a oxidação do glutathion (GSH) a glutathion oxidado (GSSG) pela ação do ácido dehidroascórbico, reação catalisada pela enzima glutathion-desidrogenase (GSH-DH).

O glúten é abrandado pela presença do glutathion, pois o mesmo despolimeriza a rede proteica. A ação do ácido ascórbico é justamente evitar tal processo, oxidando a glutathion e assim permitindo que a rede de glúten se fortaleça através das ligações dissulfídicas, ficando o glúten mais forte e conseqüentemente, a massa.

Glúten + GSH **a** Glúten abrandado (redução da força – qualidade inferior)

Ácido ascórbico **a** Ácido dehidroascórbico

Catalase/ peroxidase

Ácido dehidroascórbico + GSH **a** GSSG (impede abrandamento do glúten)

GSH-DH

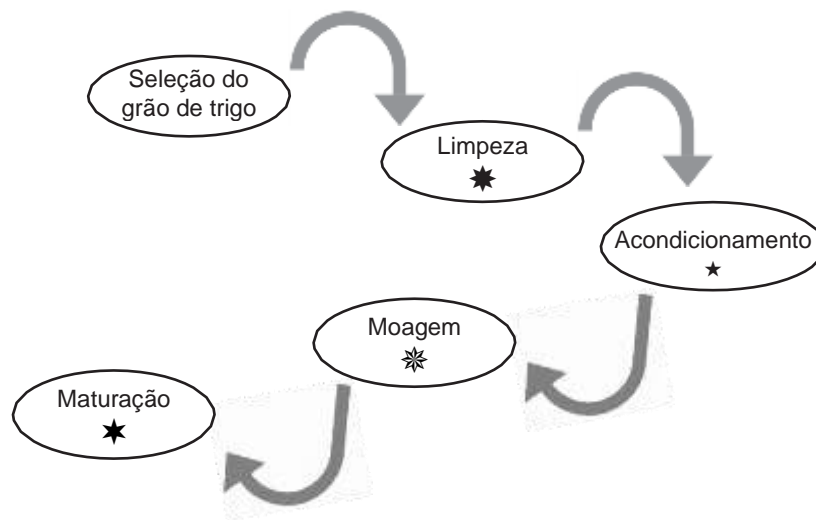
Farinha de trigo

A farinha de trigo é o produto obtido pela extração do grão de trigo, normalmente composto exclusivamente pela fração do endosperma. No processo de extração são eliminados: o tegumento, capas de aleurona e o gérmen. Ocorrem sucessivas triturações e separação por densidade através do uso de tamis. O grau de extração está associado ao que se elimina em relação ao grão original assim: 85% de extração caracterizam a eliminação, especialmente das capas externas do grão; 70% de extração além das capas externas se eliminam também a maior parte do gérmen.

A farinha do endosperma é constituída por todo o amido do grão e grande parte das proteínas, principalmente as glutelinas e prolaminas. É certo que há uma perda nutricional em relação às frações vitamínicas e de sais minerais.

Processo de fabricação

Inicialmente, os grãos de trigo passam por um processo de limpeza com intuito de eliminar partículas estranhas e impurezas. Este procedimento pode ser feito considerando as diferenças de tamanho e densidade das partículas através de lavagem. Após, é necessário promover o acondicionamento do grão para ajustar a umidade entre 15 e 17%, ideal para o processo de moagem e peneiração (o tegumento, as capas de aleurona e os germens são relativamente duros e elásticos, comparando com o endosperma que é branco e quebrável). O ajuste da umidade pode ser feito por secagem (as trocas de umidade do interior do grão são aceleradas pelo uso do calor) ou adição de água. Nos moinhos, os grãos passam por trituração e moagem. O gérmen é facilmente separado através do uso de tamis, para a separação do tegumento e das capas de aleurona são necessárias sucessivas moagens, reduzindo o tamanho das partículas do endosperma, que são separados do tegumento e das capas de aleurona por tamis. Esta etapa pode ou não ser completa de acordo com o grau de extração e qualidade do produto desejado. A farinha ainda passa por processo de maturação, que promove uma melhora na qualidade do produto, principalmente relacionado ao glúten. A maturação pode ser acelerada pela adição de agentes de maturação como o bromato e o dióxido de cloro. Estes compostos, não permitidos pela legislação, são oxidantes que atuam na conversão do glutatation a glutatation oxidado, promovendo uma melhora na força do glúten, similar à ação do ácido dehidroascórbico, acima mencionado. Outros agentes oxidantes empregados, não permitidos pela legislação, são agentes que aceleram o processo de clarificação, através da oxidação dos carotenoides, como o cloro, dióxido de cloro e peróxido de benzoíla.



- * – Retirada de impurezas e sujidades
- ★ – Redução da umidade de 20-24% para faixa ideal de 15-17%;
Umidade acima do ideal favorece proliferação de micro-organismos, aumenta a atividade água; umidade abaixo da faixa ideal promove redução da atividade água favorecendo oxidação lipídica;
- * – Classificação por tamanho e diâmetro das partículas:
200-500µm – sêmola; 120-200µm – semolina; 14-120µm – farinha;
- * – Ação das enzimas naturais do grão promovendo branqueamento e fortalecimento do glúten.

Controle de qualidade

f Provas físicas

As propriedades reológicas das farinhas são avaliadas através de testes com farinógrafos e extensógrafos.

Os farinógrafos avaliam a qualidade da farinha quanto à sua capacidade de absorver água e resistir ao amassamento durante os processos de fabricação de pães e produtos correlatos. É possível avaliar a absorção de água, o tempo de desenvolvimento da massa e a estabilidade. As farinhas com glúten forte absorvem maior conteúdo de água, o desenvolvimento da massa ocorre em tempo maior, alcançando uma melhor estabilidade em relação à farinha com glúten fraco.

Os extensógrafos se destinam a avaliar as características da massa, como a elasticidade e a extensibilidade, conseqüentemente, a sua capacidade de retenção de gás durante o processo de fermentação. Quanto maior a força do glúten, melhor tais características da massa.

f Provas químicas

Segundo a legislação atual, entende-se por sêmola ou semolina de trigo *durum*,

farinha de trigo *durum* e farinha integral de trigo *durum*, os produtos obtidos de *Triticum durum* Desf. através do processo de moagem do grão beneficiado.

A classificação destes produtos é feita quanto ao teor de cinzas onde: sêmola ou semolina de trigo *durum* apresenta teor máximo de cinzas de 0,92%, na base seca; farinha de trigo *durum*, teor máximo de cinzas de 1,50%, na base seca; farinha integral de trigo *durum*, teor máximo de cinzas de 2,10%, na base seca.

O teor de cinzas está relacionado ao grau de extração. Quanto maior o grau de extração, no caso da farinha integral 95%, maior o teor de cinzas pela presença das camadas externas do grão ricas nestes nutrientes.

Umidade – eliminação das substâncias voláteis a 105°C.

Em uma cápsula previamente tarada, adicionar 5g da amostra. Secar em estufa a 105°C por 1 hora. Resfriar em dessecador. Pesar. Repetir o procedimento até peso constante.

A umidade da farinha está relacionada ao armazenamento e ao processo tecnológico. Por ter capacidade de absorver umidade do ar, propriedade higroscópica, a farinha em acondicionamento inadequado favorece as reações enzimáticas, promovendo a rancificação lipídica e redução da força do glúten.

Resíduo mineral fixo – cinzas – em um cadinho previamente tarado, adicionar 2g de amostra**. Carbonizar em bico de bunsen. Calcinar em mufla a 550°C por um período mínimo de 2 horas.

** – como a legislação classifica o produto quanto ao teor de cinzas em base seca, na análise das cinzas pode ser utilizada uma amostra seca ou por apresentar um baixo teor de umidade que não interferirá nas reações oxidativas da queima e calcinação, pode ser utilizada a amostra integral. Ao fazer uso da amostra integral nos cálculos, tem que ser considerado o teor de umidade.

f Avaliação de qualidade

proteína – a legislação atual preconiza um teor mínimo de proteína na farinha de trigo de 11% em base seca. Para o cálculo do teor proteico, através do método de Kjeldhal que dosa o nitrogênio se utiliza o fator 5,75, considerando que o teor percentual de N nas proteínas do trigo é de 17,4.

Em um tubo digestor de Kjeldahl, adicionar cerca de 0,5 gramas de amostra, 0,5g de mistura catalítica ($K_2SO_4 - CuSO_4 - SeO_2$), 5mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar. Promover a digestão em bloco digestor de Kjeldahl a 400°C. Quando a mistura apresentar coloração azulada, permanecer o aquecimento por mais 30 minutos. Resfriar. Preparar o tubo para destilação de Kjeldahl, adicionando 5mL de água e NaOH 40% até coloração escura. Receber o

destilado em 20mL de HCl 0,1M, utilizando como indicador o vermelho de metila. O excesso de ácido é titulado com solução de NaOH 0,1M (fundamento da técnica vide “Proteínas” na *Parte II / capítulo IV – Composição centesimal de alimentos*, pag. 205).

O teor de proteína está relacionado à qualidade da farinha na obtenção do glúten.

Glúten – em uma cápsula, adicionar 20g de farinha de trigo. Adicionar lentamente água da bica, umedecendo a farinha até formar uma massa de consistência sólida. Homogeneizar a massa com o bastão de vidro. Deixar em repouso por 1 hora. Lavar com água corrente até completa eliminação do amido, teste feito adicionando em tubo de ensaio 5mL da água de lavagem e 3 gotas de solução de lugol. Homogeneizar e observar se há reação do iodo com o amido caracterizado por coloração azul. Colocar o glúten em cápsula de porcelana previamente tarada. Pesar. Secar em estufa a 105°C. Resfriar em dessecador e pesar.

Quanto maior o teor de glúten, melhor a qualidade da farinha. Teor de glúten inferior a 20% frequentemente resulta em massa que facilmente se quebra durante o processo de cocção. O grau de hidratação do glúten está relacionado com a absorção de água pela massa, promovendo melhor estabilidade no produto final, e é calculada considerando o teor percentual do glúten seco em relação ao glúten úmido.

Ao se adicionar água da bica, rica em metais alcalinos e alcalinos terrosos, a formação do glúten é favorecida. Lembrando que o glúten é um complexo proteico que é formado pela união das proteínas através de pontes de hidrogênio, pontes de dissulfeto e ligações iônicas, é de fundamental importância a presença de íons na água. Pode-se também utilizar uma solução salina de cloreto de sódio a 2% para umedecer a amostra. Com a umidificação da massa, a atividade água aumenta e é favorecida a mobilidade molecular; o repouso por 1 hora permite o movimento das moléculas e a união das proteínas com formação do glúten. O glúten é insolúvel em água, com a lavagem em água corrente é possível carrear o amido, fracamente solúvel em água, separando-o do glúten formado.

f Pesquisa de agentes de maturação

BRANQUEADORES – promovem a oxidação dos pigmentos carotenoides.

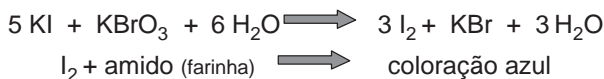
Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, adicionar 20g de farinha e 100mL de éter de petróleo. Agitar vigorosamente. Permanecer em repouso por 24 horas. Observar a cor do sobrenadante.

O éter de petróleo extrai os compostos carotenoides presentes na farinha, ficando com coloração amarelada, intensidade relacionada à concentração de subs-

tâncias extraídas. Na presença de agentes de maturação, oxidantes dos compostos carotenoides, o sobrenadante permanece incolor.

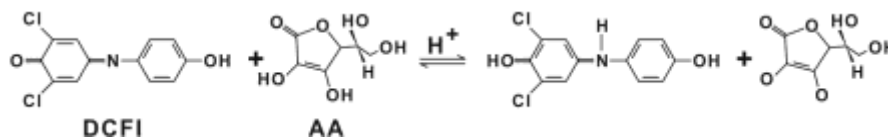
f **Fortalecedores do glúten**

Bromato – Espalhar a amostra de farinha na placa de Petri. Marcar com o auxílio de tubo de ensaio dois pontos distintos. Na posição I, adicionar 1 gota de HCl 1:3 e 3 gotas de KI 1%. Na posição II, realizar um branco positivo, fraudando com bromato de potássio, adicionando 1 gota HCl 1:3 e 3 gotas de KI 1%. Observar.



O bromato é reduzido a brometo em meio ácido pela ação do iodeto que se oxida a iodo. O iodo em presença de amido forma um composto de adição de coloração azulada.

ácido Ascórbico (AA) – espalhar a amostra de farinha na placa de Petri. Marcar com o auxílio de tubo de ensaio dois pontos distintos. Na posição I, adicionar 7 gotas de ácido metafosfórico 5% e 7 gotas de 2,6 diclorofenol indofenol (DCFI). Na posição II, promover um branco positivo fraudando com ácido ascórbico e adicionar 7 gotas de ácido metafosfórico 5% e 7 gotas de 2,6 diclorofenol indofenol. Observar se há descoloramento do 2,6 diclorofenol indofenol.



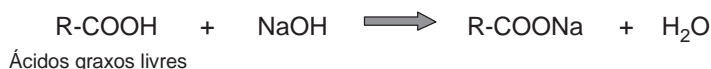
O DCFI em meio ácido é oxidado, descolorando, pela ação do ácido ascórbico que se reduz formando o ácido dehidroascórbico.

f **Avaliação do nível de deterioração**

A acidez avalia o grau de deterioração lipídica da farinha de trigo. A legislação atual preconiza que a acidez deve ser expressa em mg KOH / 100g de amostra.

ACidez GRAXA – Pesar 15g de amostra e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100mL com auxílio de álcool etílico. Completar o volume, homogeneizar, permanecer em repouso por 24 horas. Em um erlenmeyer, adicionar 10mL do filtrado desta solução, 3 gotas do indicador de fenolftaleína e titular com solução de NaOH 0,01M.

A acidez acima do limite determinado caracteriza que o produto está em processo de deterioração. Pode estar ocorrendo por envelhecimento da massa, que normalmente está associado ao aumento da umidade que ativa as reações enzimáticas. Nesta situação também está favorecida a contaminação microbiana. A extração dos ácidos graxos é feita com solução alcoólica, pois este veículo tem afinidade química com os ácidos graxos, promovendo sua solubilização. O período de 24 horas permite uma extração total dos ácidos graxos livres que são neutralizados pela solução alcalina.



EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Cinzas – Amostra integral – Sabendo que o teor de umidade de uma amostra de farinha de trigo é de 14%, e que 2,12g de amostra integral após o processo de calcinação em mufla a 550°C forneceu um resíduo de cinzas de 0,02g, determine o teor % de cinzas em base seca.

Sendo o teor de umidade 14%, então:

100g amostra integral ——— 86g de amostra seca
 2,12g amostra integral (AI) ——— 0,02g cinzas
 100g amostra integral (AI) ——— X g cinzas

$$X = \frac{100 \times 0,02}{2,12} \qquad X = 0,94\% \text{ cinzas}$$

0,94% de cinzas em AI corresponde a:

0,94g cinzas ——— 86g amostra seca
 Xg cinzas ——— 100g amostra seca

$$X = \frac{0,94 \times 100}{86} \qquad X = 1,09\% \text{ cinzas em base seca}$$

Glúten úmido e seco – 20,15g de farinha de trigo após adição de água salina a 2% e repouso por 1 hora formou 8,5g de glúten. O mesmo após processo de secagem em estufa forneceu 5,7g de glúten seco. Determine o grau de hidratação do glúten.

20,15g amostra ——— 8,5g glúten úmido
 100g amostra ——— X g glúten úmido

$$X = \frac{100 \times 8,5}{20,15} \quad \mathbf{X = 42,2\% \text{ GU}}$$

20,15g amostra ——— 5,7g glúten seco
 100g amostra ——— Xg glúten seco

$$X = \frac{100 \times 5,7}{20,15} \quad \mathbf{X = 28,3\% \text{ GS}}$$

$$\text{Grau de hidratação} = \frac{\text{GS} \times 100}{\text{GU}}$$

$$\text{Grau de hidratação} = \frac{28,3 \times 100}{42,2} \quad \mathbf{GH = 67,1\%}$$

Acidez – 10mL do filtrado de uma solução alcoólica de farinha de trigo a 5,45% (p/v) foram neutralizados com 1,2mL de solução de NaOH 0,01M $f_c = 1,025$ frente ao indicador de fenolftaleína. Determinar o teor % em base seca de acidez em mg KOH, sabendo que o teor de umidade é 15%.

V = 3,2 mL
 NaOH 0,01M



10mL filtrado sol
 alcoólica farinha

$$\text{N}^\circ \text{ mol NaOH} = 0,01 \times 1,025 \times 0,0012 = 0,0000123$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol NaOH} = \text{N}^\circ \text{ mol KOH}$$

(estequiometria igual na reação de neutralização)

$$\text{N}^\circ \text{ mol KOH} = 0,0000123$$

$$1 \text{ mol KOH} \text{ ——— } 56\text{g}$$

$$0,0000123 \text{ mols KOH} \text{ ——— } X \text{ g}$$

$$X = 0,0006888\text{g} \quad \text{KOH} = 0,689\text{mg KOH}$$

$$0,689\text{mg KOH} \text{ ——— } 10\text{mL filtrado sol farinha } 5,45\%$$

$$X \text{ mg KOH} \text{ ——— } 100\text{mL filtrado sol farinha } 5,45\%$$

$$X = 6,89\text{mg KOH}$$

$$6,89\text{mg KOH} \text{ ——— } 5,45\text{g farinha}$$

$$X\text{mg KOH} \text{ ——— } 100\text{g farinha}$$

$$\mathbf{X = 126,42\text{mg}\% \text{KOH}}$$

Sendo o teor de umidade 15% -

$$100\text{g amostra integral} \text{ ——— } 85\text{g amostra seca}$$

$$\text{Então} - 126,42\text{mg KOH} \text{ ——— } 85\text{g amostra seca}$$

$$X\text{mg KOH} \text{ ——— } 100\text{g amostra seca}$$

$$\mathbf{X = 148,73\text{mg}\% \text{KOH em base seca}}$$

Pão

No preparo do pão, inicialmente mistura-se a farinha de trigo à água e cloreto de sódio, mantendo o processo de “amassamento” por 10 a 20 minutos. Com este mecanismo físico, a água é absorvida pelas proteínas e os grãos triturados de amido e o glúten se desenvolvem, provavelmente pela oxidação pelo ar dos grupos sulfidrílicos e o rearranjo molecular com as pontes de dissulfeto. É feita então a adição da levedura que atua como agente de fermentação, promovendo a produção do gás carbônico, permitindo o crescimento da massa pela formação de bolsas de gás retidas entre as membranas do glúten. O pão, por ter como ingredientes basicamente farinha de trigo, água e sal, pode ser avaliado quanto ao aspecto químico de qualidade aplicado na farinha de trigo, conforme já visto.

Massas alimentícias

As massas alimentícias são preparadas a partir da farinha de trigo, sêmola ou semolina, onde podem ser incorporados ovos. A semolina ideal é a do trigo duro, pois forma massa mais resistente e apresenta maior teor de carotenoides. A farinha de trigo é utilizada na fabricação de massas de mais baixo custo. A adição de ovos recomendada pela ABIA (Associação Brasileira de Indústrias de Alimentos) é de no mínimo 3 ovos/Kg de semolina. A faixa de 2 a 4 ovos/Kg semolina proporciona uma massa com melhores propriedades culinárias e melhor coloração.

As massas alimentícias são fabricadas de modo contínuo a vácuo em extrusor, um sistema que consiste em misturar e prensar. O uso do vácuo permite reduzir a oxidação dos carotenoides. Na fabricação destes produtos, a etapa de dessecação é a mais complicada. Isto porque a dessecação deve ser feita de forma lenta e uniforme para que não ocorram diferenças entre as partes internas e externas, provocando quebras e outras falhas na massa. Durante o processo, a redução da umidade ocorre de 20-24% para 11-13%.

O controle de qualidade desses produtos é feito avaliando a qualidade inicial da matéria prima básica sêmola ou semolina de acordo com os padrões acima mencionados e é possível controlar a adição de ovos através da determinação do teor de colesterol da massa.

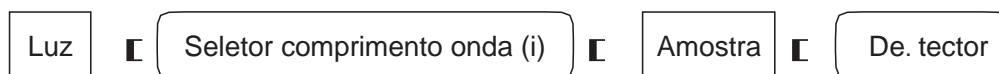
Colesterol – adicionar em uma cápsula de porcelana 1g de macarrão seco e pulverizado e 15 mL de clorofórmio. Permanecer em repouso por 15 minutos. Filtrar e receber o filtrado em balão volumétrico de 25mL. Adicionar 1mL de ácido acético glacial, 2mL de anidrido acético e 0,2mL de ácido sulfúrico concentrado. Completar o volume com clorofórmio. Aguardar 25 minutos para desenvolvimento máximo da cor. Ler em espectrofotômetro, comprimento de onda 625nm. Cons-

truir uma curva analítica de colesterol, pontos 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5µg/g. 1 ovo = 150mg colesterol.

O colesterol é um esterol extraído com o solvente clorofórmio, que em meio de ácido sulfúrico, forma o cátion pentanilo de coloração esverdeada, permitindo sua determinação através da espectrofotometria.

Observações : a espectrofotometria é um método analítico que considera a capacidade que diversos compostos químicos possuem de absorver luz ultravioleta (UV) e luz visível (V). Esta absorção de luz leva a um aumento da energia molecular, promovendo transições eletrônicas passando do estado fundamental para o estado excitado. A espectrofotometria se fundamenta na Lei de Beer, que relaciona o sinal de absorvância diretamente com: a concentração da substância que está absorvendo a luz (C); o caminho óptico (b), trajeto percorrido pela luz ao atravessar a cubeta que contém a solução; e a absortividade molar (a), capacidade inerente a cada substância de absorver a luz em um comprimento de onda específico (l).

Espectrofotômetro



Lei de Beer – $A = abC$, considerando que o caminho óptico é constante e que a absortividade molar nas condições de análise também, verifica-se que o sinal de absorvância está diretamente relacionado com a concentração, assim:

$$A = kC$$

k – constante C – concentração A – sinal absorvância

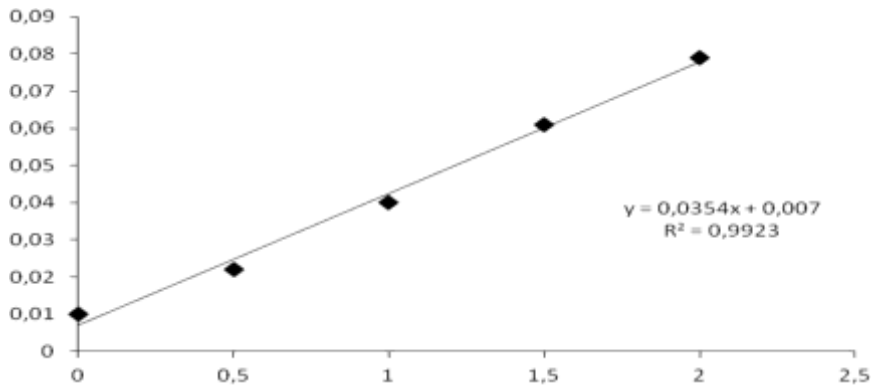
Ao se traçar uma curva analítica com soluções padrão de concentrações conhecidas da substância analisada, no exemplo do colesterol, obtemos um gráfico conforme representado no modelo a seguir:

X (C- concentração) – µg/g	Y (A- absorvância)
0	0,01
0,5	0,022
1	0,04
1,5	0,061
2,0	0,079

Observa-se que os pontos não estão totalmente alinhados, como esperado, por erros (instrumentais e/ou químicos) inerentes ao processo. Aplicando a regressão linear, alinham-se os pontos e se obtém uma equação da reta que é utilizada nos cálculos de

determinação do teor da substância analisada em uma amostra, no caso, o colesterol.

Os dados da tabela geram o gráfico a seguir, que corresponde a curva de calibração do colesterol nas condições estabelecidas. Com isto é conhecida a equação da reta onde $y = 0,0354x + 0,007$. O y corresponde ao sinal de absorvância e o x a concentração do colesterol, no caso expresso em $\mu\text{g/g}$.



Uma amostra sendo analisada nas mesmas condições estabelecidas para a construção da curva de calibração, permite se definir o teor de colesterol a partir da equação da reta.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

1,23g de macarrão seco pulverizado foram utilizados para extração do colesterol com clorofórmio. A solução extratora foi transferida após filtração para balão volumétrico de 25mL e foram adicionados os reagentes próprios para a formação do cátion pentanilo e desenvolvimento de cor. O sinal de absorvância desta solução em espectrofotômetro no comprimento de onda de 625nm foi de 0,252. Foi feito em paralelo um branco com os reagentes apresentando sinal de absorvância de 0,025.

$$\text{Equação da reta} - Y = 0,0374X - 0,0072 - X - \mu\text{g/g de colesterol}$$

Sendo a equação da reta $Y = 0,0374X + 0,0072$,

onde Y é o sinal de absorvância e X a concentração do colesterol, e sabendo que o sinal de absorvância da amostra é:

A amostra = A lida - A branco, então

$$A \text{ amostra} = 0,252 - 0,025 \quad \mathbf{A \text{ amostra} = 0,227}$$

Então, $0,227 = 0,0374X + 0,0072$

$$X = \frac{0,227 - 0,0072}{0,0374} \quad \mathbf{X = 5,877 \text{ mcg / g colesterol}}$$

5,877mcg colesterol ——— 1 g de solução

X mcg colesterol ——— 25g solução (considerando d = 1)

X = 146,925 mcg em 25mL solução

Neste volume de solução, que corresponde ao volume do balão volumétrico, está presente todo o colesterol extraído de 1,23g de amostra, assim:

146,925mcg colesterol ——— 1,23 g macarrão

X mcg colesterol ——— 1000g macarrão

X = 119451,22mcg / Kg amostra

X = 119,45mg colesterol/Kg amostra

Nesta massa, a adição de ovo foi inferior a 1 unidade por Kg de amostra.

EXERCÍCIOS

Farinha de trigo

1 - CINZAS – Sabendo que o teor de umidade de uma amostra de farinha de trigo é de 12,25%, e que 2,09g de amostra integral após o processo de calcinação em mufla a 550°C forneceu um resíduo de cinzas de 0,04g, determine o teor % de cinzas em base seca.

- 2 - GLÚTEN ÚMIDO E SECO – 19,55g de farinha de trigo após adição de água salina a 2% e repouso por 1 hora formou 8,2g de glúten. O mesmo após processo de secagem em estufa forneceu 6,9g de glúten seco. Determine o teor % de glúten úmido e seco e o grau de hidratação do glúten.

$$\text{Grau de hidratação} = \frac{\text{GS} \times 100}{\text{GU}}$$

- 3 - ACIDEZ – 10mL do filtrado de uma solução alcoólica de farinha de trigo a 5,25%(p/v) foram neutralizados com 2,9mL de solução de NaOH 0,01M fc = 1,098 frente ao indicador de fenolftaleína. Determinar o teor % em base seca de acidez em mg KOH, sabendo que o teor de umidade é 15,25%.
- 4 - PROTEÍNA – 1,98g de amostra integral, teor de umidade 14,08%, foi mineralizada e o destilado contendo N recebido em 50mL de solução de HCl 0,1M fc = 0,9956. O excesso de ácido foi neutralizado com 20,8mL de NaOH 0,1M fc = 1,0558. Determine o teor de proteína em base seca considerando que o %N ptn trigo = 17,4.
- 5 - CINZAS – Sabendo que o teor de umidade de uma amostra de farinha de trigo é de 12,95%, e que 2,09g de amostra integral após o processo de calcinação em mufla a 550° C forneceu um resíduo de cinzas de 0,021g determine o teor % de cinzas em base seca.
- 6 - GLÚTEN ÚMIDO E SECO – 22,15g de farinha de trigo após adição de água salina a 2% e repouso por 1 hora formou 8,58g de glúten. O mesmo após processo de secagem em estufa forneceu 6,25g de glúten seco. Determine o teor % de glúten úmido e seco e o grau de hidratação do glúten.

$$\text{Grau de hidratação} = \frac{\text{GS} \times 100}{\text{GU}}$$

- 7 - ACIDEZ – 10mL do filtrado de uma solução alcoólica de farinha de trigo a 4,55%(p/v) foram neutralizados com 3,1mL de solução de NaOH 0,01M fc = 0,9912 frente ao indicador de fenolftaleína. Determinar o teor % em base seca de acidez em mg KOH, sabendo que o teor de umidade é 14,36%.
- 8 - PROTEÍNA – 2,09g de amostra integral, teor de umidade 15,77%, foi mineralizada e o destilado contendo N recebido em 50mL de solução de HCl 0,1M fc = 0,9896. O excesso de ácido foi neutralizado com 22,7mL de NaOH 0,1M fc = 1,0587. Determine o teor de proteína em base seca considerando que o %N ptn trigo = 17,4.

Massa alimentícia

A - 1,85g de macarrão seco pulverizado foram utilizados para extração do colesterol com clorofórmio. A solução extratora foi transferida após filtração para balão volumétrico de 25mL e foram adicionados os reagentes próprios para a formação do cátion pentanilo e desenvolvimento de cor. O sinal de absorvância desta solução em espectrofotômetro no comprimento de onda de 625nm foi de 0,589. Foi feito em paralelo um branco com os reagentes apresentando sinal de absorvância de 0,018.

Equação da reta $-Y = 0,0528X - 0,0064 - X - \mu\text{g/g}$ de colesterol

B - 1,55g de macarrão seco pulverizado foram utilizados para extração do colesterol com clorofórmio. A solução extratora foi transferida após filtração para balão volumétrico de 50mL e foram adicionados os reagentes próprios para a formação do cátion pentanilo e desenvolvimento de cor. O sinal de absorvância desta solução em espectrofotômetro no comprimento de onda de 625nm foi de 0,333. Foi feito em paralelo um branco apresentando sinal de absorvância de 0,023.

Equação da reta $-Y = 0,033X + 0,0098 - X - \mu\text{g/g}$ de colesterol

Gabarito

Farinha de trigo

1 - 2,18%

2 - GU - 41,94% ; GS - 35,29% ; GH - 84,15%

3 - 400,77mg% KOH

4 - 13,16%

5 - 1,15%

6 - GU - 38,74% ; GS - 28,22% ; GH - 72,84%

7 - 394,89mg% KOH

8 - 11,63%

Massa alimentícia

A - 147,78mg/Kg **B** - 293,45 mg/Kg

Frutas e derivados

As frutas representam um dos principais grupos de alimentos responsáveis pelo fornecimento de compostos bioativos. Correspondem ainda aos alimentos in natura mais ricos em compostos responsáveis pela sensação agradável do aroma. O aroma de um alimento está relacionado à presença de compostos voláteis de diferentes classes químicas tais como ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas e terpenos. Observar a formação, maturação e envelhecimento de um fruto é sentir o lindo mistério da vida, a beleza grandiosa da natureza que tudo cria, transforma e oferece ao homem para sua sobrevivência...

Produtos a base de frutas

Diversos produtos são fabricados tecnologicamente a partir das frutas. Com a aplicação do calor e do frio temos as frutas dessecadas, as polpas de frutas e as frutas congeladas. Estes procedimentos tecnológicos promovem o aumento da vida de prateleira do produto através da redução da atividade água, fornecendo ao consumidor variedades na utilização destas fontes de vitaminas e minerais. Certamente, nestes processos, mesmo com controle, existem perdas nutricionais, principalmente vitamínicas.

As frutas cristalizadas seguem o processo de conservação relacionado à modificação da atividade água por adição de solutos. Com o uso do açúcar há a mobilização das moléculas de água com redução da atividade água reduzindo os processos de degradação do produto.

Doces de frutas em calda ou pasta e geleias também são bastante conhecidos e apreciados pelo consumidor, nos quais ocorre uma aplicação do calor que promove modificação de toda estrutura do fruto com abrandamento da parede celular, formação de géis pela pectina em concentrações compatíveis com o produto final desejado.

Sucos de frutas

Os sucos de frutas são definidos pela ANVISA como produtos elaborados a partir da extração do sumo de um fruto com adição de água. Não deve ser adicionado de açúcares.

Processo de fabricação

Na seleção da matéria prima é de fundamental importância o estado de maturação da fruta, mantendo a relação ideal de açúcar com a acidez. Conforme já demonstrado, durante o amadurecimento ocorre uma diminuição do teor de ácidos

orgânicos e um aumento dos carboidratos que promovem o sabor doce da fruta. A observação da qualidade das frutas também é feita, não devendo ser aproveitadas frutas com injúrias ou deteriorações visíveis.

A **extração** do suco pode ser feita através de diversos métodos, considerando a estrutura, composição química da fruta e as características desejáveis do produto final. No processo de extração evita-se extrair taninos e outros compostos fenólicos adstringentes; compostos que promovam características amargas ao fruto, como as naranginas, limoninas e hesperidinas; óleos essenciais e celulose. O uso controlado do calor durante a extração pode ser feito, favorecendo este processo e promovendo a inativação enzimática, impedindo assim o escurecimento.

Após a obtenção do suco da fruta, processos que reduzam e impeçam o reaparecimento da turbidez são aplicados para promover a **clarificação** do suco. Tais processos envolvem decantação, tamização, centrifugação e promovem ou facilitam a precipitação de partículas em suspensão posteriormente retidas durante os processos de **filtração**. A precipitação ocorre através da degradação enzimática das pectinas e do amido, eliminação dos polifenóis pela adição de gelatina e separação das proteínas por adsorção em bentonita.

Após o **envase**, para a conservação dos sucos de frutas são aplicados métodos de **pasteurização**, uso de embalagens com atmosfera modificada, a ultrafiltração, a alta pressão hidrostática conforme a qualidade do produto final desejável. O método clássico para os sucos engarrafados é a pasteurização com posterior resfriamento. Aqui ocorre a redução da atividade enzimática e microbiana. Com a abertura da embalagem, a entrada do ar acontece e os processos metabólicos prosseguem em maior velocidade justificando o consumo de até 3 dias, normalmente para esses produtos após abertos.

Controle de qualidade

O controle de qualidade físico-química dos sucos de frutas está diretamente relacionado com a qualidade e quantidade dos frutos utilizados, ao processo tecnológico e o estado de conservação.

Relação Sólidos Solúveis °BRIX

sólidos solúveis °Brix – Com o uso de um aerômetro de Baumé é possível determinar o teor de sólidos solúveis, sendo necessária a correção da temperatura pela tabela a seguir:

Relação Sólidos Solúveis °BRIX											
°C	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
DIMINUIR VALOR °BRIX											
10	0.50	0.54	0.58	0.61	0.64	0.66	0.68	0.72	0.74	0.76	0.79
11	0.46	0.49	0.53	0.55	0.58	0.60	0.62	0.65	0.67	0.69	0.71
12	0.42	0.45	0.48	0.50	0.52	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.63
13	0.37	0.40	0.42	0.44	0.46	0.48	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55
14	0.33	0.35	0.37	0.39	0.40	0.41	0.42	0.44	0.45	0.46	0.48
15	0.27	0.29	0.31	0.33	0.34	0.34	0.35	0.37	0.38	0.39	0.40
16	0.22	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28	0.28	0.30	0.30	0.31	0.32
17	0.17	0.18	0.19	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.23	0.23	0.24
18	0.12	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.16	0.16
19	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
ADICIONAR VALOR °BRIX											
21	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
22	0.13	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16
23	0.19	0.20	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24
24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32
25	0.33	0.35	0.36	0.37	0.38	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40
26	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48	0.48	0.48	0.48
27	0.48	0.50	0.52	0.53	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56
28	0.56	0.57	0.60	0.61	0.62	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64
29	0.64	0.66	0.68	0.69	0.71	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73
30	0.72	0.74	0.77	0.78	0.79	0.80	0.80	0.81	0.81	0.81	0.81

sólidos solúveis em °Brix – determinar o índice de refração da amostra homogeneizada e obter o valor correspondente em °BRIX com o auxílio da tabela III.

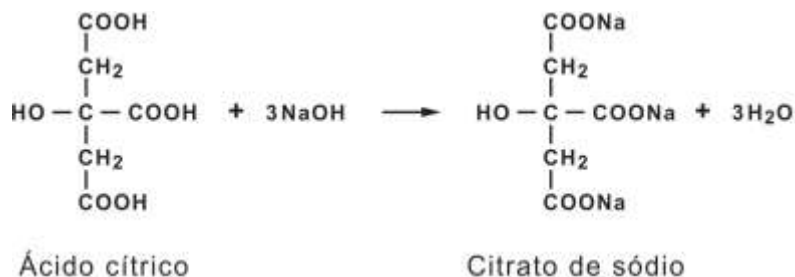
Tabela III – Relação do Índice de refração(n) a 20°C com % de sacarose (sólidos solúveis) em °BRIX

n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX
1.3330	0.009	1.3380	3.463	1.3430	6.831	1.3480	10.116	1.3530	13.321
1.3331	0.078	1.3381	3.532	1.3431	6.898	1.3481	10.181	1.3531	13.384
1.3332	0.149	1.3382	3.600	1.3432	6.964	1.3482	10.246	1.3532	13.448
1.3333	0.218	1.3383	3.668	1.3433	7.031	1.3483	10.311	1.3533	13.511
1.3334	0.288	1.3384	3.736	1.3434	7.097	1.3484	10.375	1.3534	13.574
1.3335	0.358	1.3385	3.804	1.3435	7.164	1.3485	10.440	1.3535	13.637
1.3336	0.428	1.3386	3.872	1.3436	7.230	1.3486	10.505	1.3536	13.700
1.3337	0.498	1.3387	3.940	1.3437	7.296	1.3487	10.570	1.3537	13.763
1.3338	0.567	1.3388	4.008	1.3438	7.362	1.3488	10.634	1.3538	13.826
1.3339	0.637	1.3389	4.076	1.3439	7.429	1.3489	10.699	1.3539	13.890
1.3340	0.707	1.3390	4.144	1.3440	7.495	1.3490	10.763	1.3540	13.953
1.3341	0.776	1.3391	4.212	1.3441	7.561	1.3491	10.828	1.3541	14.016
1.3342	0.846	1.3392	4.279	1.3442	7.627	1.3492	10.892	1.3542	14.079
1.3343	0.915	1.3393	4.347	1.3443	7.693	1.3493	10.957	1.3543	14.141
1.3344	0.985	1.3394	4.415	1.3444	7.759	1.3494	11.021	1.3544	14.204
1.3345	1.054	1.3395	4.483	1.3445	7.825	1.3495	11.086	1.3545	14.267
1.3346	1.124	1.3396	4.550	1.3446	7.891	1.3496	11.150	1.3546	14.330
1.3347	1.193	1.3397	4.618	1.3447	7.957	1.3497	11.215	1.3547	14.393
1.3348	1.263	1.3398	4.686	1.3448	8.023	1.3498	11.279	1.3548	14.456
1.3349	1.332	1.3399	4.753	1.3449	8.089	1.3499	11.343	1.3549	14.518
1.3350	1.401	1.3400	4.821	1.3450	8.155	1.3500	11.407	1.3550	14.581
1.3351	1.470	1.3401	4.888	1.3451	8.221	1.3501	11.472	1.3551	14.644
1.3352	1.540	1.3402	4.956	1.3452	8.287	1.3502	11.536	1.3552	14.707
1.3353	1.609	1.3403	5.023	1.3453	8.352	1.3503	11.600	1.3553	14.769
1.3354	1.678	1.3404	5.091	1.3454	8.418	1.3504	11.664	1.3554	14.832
1.3355	1.747	1.3405	5.158	1.3455	8.484	1.3505	11.728	1.3555	14.894
1.3356	1.816	1.3406	5.225	1.3456	8.550	1.3506	11.792	1.3556	14.957
1.3357	1.885	1.3407	5.293	1.3457	8.615	1.3507	11.856	1.3557	15.019
1.3358	1.954	1.3408	5.360	1.3458	8.681	1.3508	11.920	1.3558	15.082
1.3359	2.023	1.3409	5.427	1.3459	8.746	1.3509	11.984	1.3559	15.144
1.3360	2.092	1.3410	5.494	1.3460	8.812	1.3510	12.048	1.3560	15.207
1.3361	2.161	1.3411	5.562	1.3461	8.878	1.3511	12.112	1.3561	15.269
1.3362	2.230	1.3412	5.629	1.3462	8.943	1.3512	12.176	1.3562	15.332
1.3363	2.299	1.3413	5.696	1.3463	9.008	1.3513	12.240	1.3563	15.394
1.3364	2.367	1.3414	5.763	1.3464	9.074	1.3514	12.304	1.3564	15.456
1.3365	2.436	1.3415	5.830	1.3465	9.139	1.3515	12.368	1.3565	15.518
1.3366	2.505	1.3416	5.897	1.3466	9.205	1.3516	12.431	1.3566	15.581
1.3367	2.574	1.3417	5.964	1.3467	9.270	1.3517	12.495	1.3567	15.643
1.3368	2.642	1.3418	6.031	1.3468	9.335	1.3518	12.559	1.3568	15.705
1.3369	2.711	1.3419	6.098	1.3469	9.400	1.3519	12.623	1.3569	15.767
1.3370	2.779	1.3420	6.165	1.3470	9.466	1.3520	12.686	1.3570	15.829
1.3371	2.848	1.3421	6.231	1.3471	9.531	1.3521	12.750	1.3571	15.891
1.3372	2.917	1.3422	6.298	1.3472	9.596	1.3522	12.813	1.3572	15.953
1.3373	2.985	1.3423	6.365	1.3473	9.661	1.3523	12.877	1.3573	16.016
1.3374	3.053	1.3424	6.432	1.3474	9.726	1.3524	12.940	1.3574	16.078
1.3375	3.122	1.3425	6.498	1.3475	9.791	1.3525	13.004	1.3575	16.140
1.3376	3.190	1.3426	6.565	1.3476	9.856	1.3526	13.067	1.3576	16.201
1.3377	3.259	1.3427	6.632	1.3477	9.921	1.3527	13.131	1.3577	16.263
1.3378	3.327	1.3428	6.698	1.3478	9.986	1.3528	13.194	1.3578	16.325
1.3379	3.395	1.3429	6.765	1.3479	10.051	1.3529	13.258	1.3579	16.387

Tabela III – Relação do Índice de refração(n) a 20°C com % de sacarose (sólidos solúveis) em °BRIX (continuação)

n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX	n	°BRIX
1.3580	16.449	1.3630	19.503	1.3680	22.487	1.3730	25.403	1.3780	28.253
1.3581	16.511	1.3631	19.564	1.3681	22.546	1.3731	25.460	1.3781	28.310
1.3582	16.573	1.3632	19.624	1.3682	22.605	1.3732	25.518	1.3782	28.366
1.3583	16.634	1.3633	19.684	1.3683	22.664	1.3733	25.576	1.3783	28.422
1.3584	16.696	1.3634	19.745	1.3684	22.723	1.3734	25.633	1.3784	28.479
1.3585	16.758	1.3635	19.805	1.3685	22.781	1.3735	25.691	1.3785	28.535
1.3586	16.819	1.3636	19.865	1.3686	22.840	1.3736	25.748	1.3786	28.591
1.3587	16.881	1.3637	19.925	1.3687	22.899	1.3737	25.806	1.3787	28.648
1.3588	16.943	1.3638	19.985	1.3688	22.958	1.3738	25.863	1.3788	28.704
1.3589	17.004	1.3639	20.045	1.3689	23.017	1.3739	25.921	1.3789	28.760
1.3590	17.066	1.3640	20.106	1.3690	23.075	1.3740	25.978	1.3790	28.816
1.3591	17.127	1.3641	20.166	1.3691	23.134	1.3741	26.035	1.3791	28.872
1.3592	17.189	1.3642	20.226	1.3692	23.193	1.3742	26.093	1.3792	28.928
1.3593	17.250	1.3643	20.286	1.3693	23.251	1.3743	26.150	1.3793	28.984
1.3594	17.311	1.3644	20.346	1.3694	23.310	1.3744	26.207	1.3794	29.040
1.3595	17.373	1.3645	20.406	1.3695	23.369	1.3745	26.265	1.3795	29.096
1.3596	17.434	1.3646	20.466	1.3696	23.427	1.3746	26.322	1.3796	29.152
1.3597	17.496	1.3647	20.525	1.3697	23.486	1.3747	26.379	1.3797	29.208
1.3598	17.557	1.3648	20.585	1.3698	23.544	1.3748	26.436	1.3798	29.264
1.3599	17.618	1.3649	20.645	1.3699	23.603	1.3749	26.493	1.3799	29.320
1.3600	17.679	1.3650	20.705	1.3700	23.661	1.3750	26.551	1.3800	29.376
1.3601	17.741	1.3651	20.765	1.3701	23.720	1.3751	26.608	1.3801	29.432
1.3602	17.802	1.3652	20.825	1.3702	23.778	1.3752	26.665	1.3802	29.488
1.3603	17.863	1.3653	20.884	1.3703	23.836	1.3753	26.722	1.3803	29.544
1.3604	17.924	1.3654	20.944	1.3704	23.895	1.3754	26.779	1.3804	29.600
1.3605	17.985	1.3655	21.004	1.3705	23.953	1.3755	26.836	1.3805	29.655
1.3606	18.046	1.3656	21.063	1.3706	24.011	1.3756	26.893	1.3806	29.711
1.3607	18.107	1.3657	21.123	1.3707	24.070	1.3757	26.950	1.3807	29.767
1.3608	18.168	1.3658	21.183	1.3708	24.128	1.3758	27.007	1.3808	29.823
1.3609	18.229	1.3659	21.242	1.3709	24.186	1.3759	27.064	1.3809	29.878
1.3610	18.290	1.3660	21.302	1.3710	24.244	1.3760	27.121	1.3810	29.934
1.3611	18.351	1.3661	21.361	1.3711	24.302	1.3761	27.178	1.3811	29.989
1.3612	18.412	1.3662	21.421	1.3712	24.361	1.3762	27.234	1.3812	30.045
1.3613	18.473	1.3663	21.480	1.3713	24.419	1.3763	27.291	1.3813	30.101
1.3614	18.534	1.3664	21.540	1.3714	24.477	1.3764	27.348	1.3814	30.156
1.3615	18.595	1.3665	21.599	1.3715	24.535	1.3765	27.405	1.3815	30.212
1.3616	18.655	1.3666	21.658	1.3716	24.593	1.3766	27.462	1.3816	30.267
1.3617	18.716	1.3667	21.718	1.3717	24.651	1.3767	27.518	1.3817	30.323
1.3618	18.777	1.3668	21.777	1.3718	24.709	1.3768	27.575	1.3818	30.378
1.3619	18.837	1.3669	21.836	1.3719	24.767	1.3769	27.632	1.3819	30.434
1.3620	18.898	1.3670	21.896	1.3720	24.825	1.3770	27.688	1.3820	30.489
1.3621	18.959	1.3671	21.955	1.3721	24.883	1.3771	27.745	1.3821	30.544
1.3622	19.019	1.3672	22.014	1.3722	24.941	1.3772	27.802	1.3822	30.600
1.3623	19.080	1.3673	22.073	1.3723	24.998	1.3773	27.858	1.3823	30.655
1.3624	19.141	1.3674	22.132	1.3724	25.056	1.3774	27.915	1.3824	30.711
1.3625	19.201	1.3675	22.192	1.3725	25.114	1.3775	27.971	1.3825	30.766
1.3626	19.262	1.3676	22.251	1.3726	25.172	1.3776	28.028	1.3826	30.821
1.3627	19.322	1.3677	22.310	1.3727	25.230	1.3777	28.084	1.3827	30.876
1.3628	19.382	1.3678	22.369	1.3728	25.287	1.3778	28.141	1.3828	30.932
1.3629	19.443	1.3679	22.428	1.3729	25.345	1.3779	28.197	1.3829	30.987

Acidez – em um erlenmayer, adicionar 10mL de solução de suco 10%(p/v). Neutralizar frente ao indicador de fenolftaleína com solução alcalina 0,01M. Determinar o teor de acidez. Se a acidez for expressa em ácido cítrico, segue como a reação a seguir.



A fração de sólidos solúveis / acidez está relacionada ao grau de maturação do fruto. No processo de amadurecimento ocorre o aumento do teor de mono e oligossacarídeos (correspondem a quase totalidade do extrato seco da fruta) provenientes da degradação de carboidratos complexos e a redução dos ácidos orgânicos. Assim, quanto maior esta relação, maior o grau de maturação da fruta.

Densidade relativa – em um picnômetro previamente tarado, adicionar água. Pesá-lo. Em outro picnômetro tarado, adicionar a amostra homogeneizada. Pesá-lo. Determinar a densidade de cada amostra e a densidade relativa.

$$\text{Densidade} = \text{massa} / \text{volume}$$

$$\text{Densidade relativa} = \text{densidade suco} / \text{densidade água}$$

No preparo do suco são utilizados basicamente o extrato da fruta e a água. A proporção de extrato da fruta deve ser mantida de acordo com os padrões da legislação. A densidade relativa abaixo da determinada pela legislação caracteriza o uso de extrato da fruta inferior ao ideal.

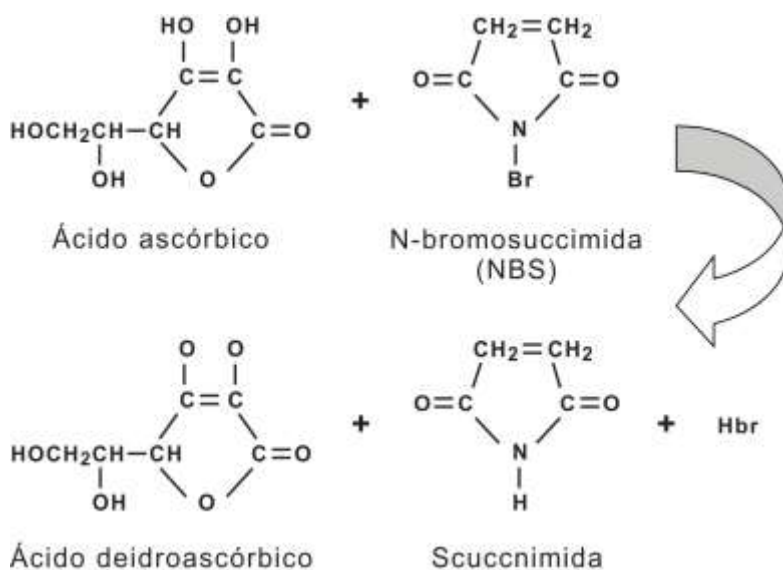
AçúCares totais – Em um becher, adicionar 5g de amostra homogeneizada, 20mL de água destilada, 2mL de HCl concentrado. Aquecer até ebulição, mantendo por 2 minutos. Resfriar em água corrente. Neutralizar com solução de NaOH 10%. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL. Completar o volume e homogeneizar. Transferir para uma bureta. Em um erlenmayer, adicionar 5mL da solução de Fehling A + 5mL da solução de Fehling B, cerca de 20mL de água, levar à ebulição. Em constante ebulição, titular. Determinar o teor de açúcares redutores totais.

Conforme já mencionado em outras seções, promove-se a hidrólise ácida da sacarose e posterior redução do Fehling pelos açúcares redutores.

O teor de carboidratos no suco de frutas deve ser exclusivamente relacionado à composição da fruta, salvo informações que caracterizem a adição de açúcar.

vitAminA C – em um erlenmayer, adicionar 10mL de solução de suco 20% (p/v) em meio tamponado pH 3-3,5, 4mL de KI 4% e 3 gotas de amido. Titular com solução de NBS 100mg% até completa oxidação da vitamina C.

Padronizar a solução de NBS 100mg% com 5mL de solução de vitamina C 100mg% em meio tamponado pH 3-3,5; 4mL de KI 4% e 3 gotas de amido.



A estabilidade da vitamina C é alcançada em pH variando de 3-4, desta forma, durante todo o processo de análise se mantém o meio tamponado nesta faixa de pH, evitando assim a degradação da substância. O NBS é reduzido através da oxidação da vitamina C, ao término desta, o KI se oxida liberando iodo para o meio que reage com amido, formando um composto de coloração azul escuro, atuando indiretamente como um indicador, caracterizando assim o término da reação.

O teor de vitamina C em uma fruta é reduzido durante o processo de maturação, mas, ainda assim, este nutriente está presente em concentrações consideradas altas. No decorrer do processamento térmico, como a pasteurização, há a perda de parte deste nutriente. A concentração de vitamina C nos produtos industrializados pode ser um mecanismo de controle do processamento tecnológico.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Densidade relativa

Tara do picnômetro – 10,253g Tara do picnômetro B – 11,215g
Tara picnômetro + água – 30,821g Tara do picnômetro + suco – 31,996g

Pela diferença dos valores é possível obter a massa de água e de suco, assim:

Massa de água = 30,821 – 10,253 Massa de água = 20,568g de água

Massa de suco = 31,996 – 11,215 Massa de suco = 20,781g de suco

O picnômetro é uma vidraria com um volume específico previamente graduado e calibrado.

Desta forma, considerando o volume de 20mL temos:

Densidade água = massa/volume então

D água = 20,568/20 D água = 1,0284

Densidade suco = 20,781/20 D suco = 1,03905

Densidade relativa = D suco / D água, então

D rel = 1,03905/1,0284 **D relativa = 1,0104**

Acidez em ácido cítrico

Em um erlenmeyer, adicionou-se 10mL de solução de suco 10%(p/v). Na neutralização da acidez foram consumidos 7mL de solução de NaOH 0,01M $f_c = 1,0136$.



Pelo equilíbrio da reação, verifica-se que para cada mol de ácido cítrico são necessários 3 mols de NaOH, desta forma:

N° mol NaOH = 0,01 x 1,0136 x 0,007 N° mol NaOH = 0,000070952

1 mol ác. cítrico ——— 3 mols NaOH

X mols ác. cítrico ——— 0,000070952 mols NaOH

X = 0,0000236507 mols ac cítrico

Sendo o mol de ácido cítrico = 192, teremos:

M ac. cítrico = 0,0000236507 x 192

M ac. cítrico = 0,0045g

10mL de solução de suco 10%(p/v) corresponde a:

10g de suco ——— 100mL de solução

X g de suco ——— 10mL de solução

X = 1g de suco

Sendo a densidade do suco, conforme exercício anterior, igual a 1,03905, então o volume de suco proporcional a massa é de 0,96242g, logo:

0,96242mL de suco ——— 0,0045g de ácido cítrico

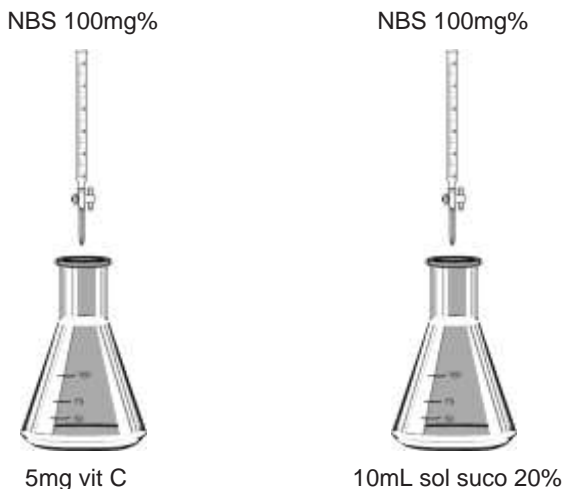
100mL de suco ——— Xg de ácido cítrico

X = 0,47g% (p/v) ácido cítrico

Vitamina C

Em um erlenmayer, adicionou-se em 10mL de solução em meio tamponado pH 3-3,5 de suco 20%(p/v), 4mL de KI 4% e 3 gotas de amido. Titulou-se com solução de NBS 100mg% até completa oxidação da vitamina C, tendo sido consumido 7,9mL.

Na padronização do NBS, 5mg de vitamina C consumiu 22,3mL da solução de NBS 100mg%.



Pela padronização do NBS sabemos que 5mg vitamina C reage com 22,3mL de NBS logo:

$$\begin{array}{l} 5\text{mg vit C} \text{ ——— } 22,3\text{mL NBS } 100\text{mg\%} \\ X \text{ mg vitC} \text{ ——— } 7,9\text{mL NBS } 100\text{mg\%} \end{array} \quad X = 1,7713\text{mg vit C}$$

Considerando que na titulação da amostra o consumo de NBS foi 7,9mL que corresponde a 1,7713mg vit C então:

$$\begin{array}{l} 1,7713\text{mg vit C} \text{ ——— } 10\text{mL sol suco } 20\% \text{ (p/v)} \\ X \text{ mg vit C} \text{ ——— } 100 \text{ mL sol suco } 20\% \text{ (p/v)} \end{array} \quad X = 17,713\text{mg vit C}$$

$$\begin{array}{l} 17,13\text{mg vit C} \text{ — } 20\text{g de suco} \\ X \text{ mg vit C} \text{ — } 100\text{g de suco} \end{array} \quad X = 88,56\text{mg vit C em } 100\text{g amostra}$$

Considerando a densidade da amostra 1,03905, teremos:

$$D = m/v \quad 1,03905 = 100/v$$

volume que corresponde a 100g de suco é 96,242mL de suco,

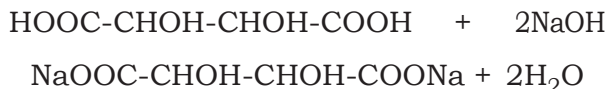
Logo:

$$\begin{array}{l} 96,242\text{mL de suco} \text{ ——— } 88,56\text{mg vit C} \\ 100\text{mL suco} \text{ ——— } X \text{ mg vit C} \end{array}$$

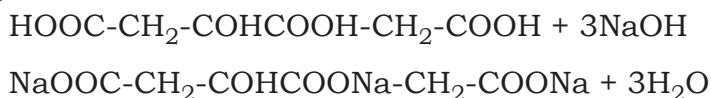
$$X = 92,02\% \text{ (p/v) vit C}$$

EXERCÍCIOS

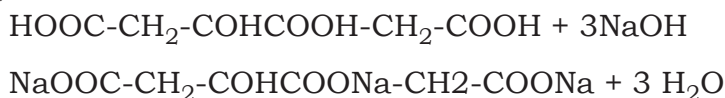
- 1 - 10mL de solução de suco de uva 10,33% (p/v) foi neutralizado com 3,9mL NaOH 0,01M fc 0,9975. Determine o teor % de ácido tartárico (p/v). Densidade suco 1,09663.



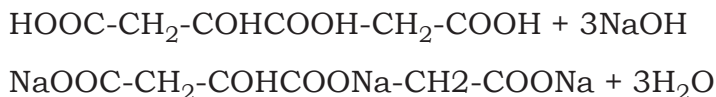
- 2 - 10mL de solução de suco de caju 10,95% (p/v) foi neutralizado com 5,3mL NaOH 0,01M fc 1,0325. Determine o teor % de ácido cítrico (p/v). Densidade suco 1,1008.



- 3 - 10mL de solução de suco de maracujá 9,57% (p/v) foi neutralizado com 6,3mL NaOH 0,01M fc 1,0256. Determine o teor % de ácido cítrico (p/v). Densidade suco 1,09987.



- 4 - Sabendo que o teor de acidez em uma amostra de suco de caju é de 0,42g% (p/v) em ácido cítrico, determine o volume de NaOH 0,01M fc = 1,0669 necessários para neutralizar 10mL de solução de suco 9,33%(p/v). Densidade suco 1,0369.



- 5 - 10mL de solução de suco de caju 20,96%(p/v) em meio tamponado reagiu com 9,1mL de NBS 100mg%. Na padronização do NBS, 5mL de solução padrão de vit C (0,073g/50mL) consumiu 14,2mL reagente. Calcule o teor %(p/v) de vitamina C. Densidade suco 1,0366.

- 6 - 10mL de solução de suco de maracujá 20,06%(p/v) em meio tamponado reagiu com 6,3mL de NBS 100mg%. Na padronização do NBS, 5mL de solução de vit C (0,158g/100mL) consumiu 18,6mL reagente. Calcule o teor %(p/v) de vitamina C. Densidade suco 1,1005.

- 7 - 10mL de solução de suco de uva 23,15%(p/v) em meio tamponado reagiu com 9,2mL de NBS 100mg%. Na padronização do NBS, 5mL de solução de vit C (123mg%) consumiu 16,3mL reagente. Calcule o teor %(p/v) de vitamina C. Densidade suco 1,0932.
- 8 - Sabendo que o teor de vitamina C em suco de maracujá é de 85mg%(p/v) e que na padronização do NBS 5,33mg vit C consumiu 16,5mL do reagente, determine o consumo de NBS na titulação de 30mL de solução de suco de maracujá a 10,96%(p/v). Densidade - 1,0855
- 9 - Sabendo que o teor de vitamina C em suco de caju é de 173mg%(p/v) e que na padronização do NBS 10mL de solução padrão de vit C (0,133g/50mL) o consumo do reagente foi 22,3mL, determine o consumo de NBS na titulação de 30mL de solução de suco de caju a 8,39g/50mL. D = 1,0066

Gabarito

- 1 - 30,97mg ac tartárico
- 2 - 35,21mg ac cítrico
- 3 - 47,53mg ac cítrico
- 4 - 5,5mL
- 5 - 231,4mg vit C
- 6 - 146,8mg vit C
- 7 - 163,9mg vit C
- 8 - 8 mL NBS
- 9 - 7,3 mL NBS

Controle de qualidade físico-química de alimentos fontes de Proteínas

As proteínas essenciais à manutenção da vida, têm o aminoácido como unidade funcional. As propriedades físico-químicas das proteínas estão relacionadas às propriedades funcionais dos aminoácidos. Apresentam boa solubilidade em água, devido ao alto momento dipolar sendo fracamente solúvel em solventes apolares; participam de reações químicas na forma de ácido ou base, sendo considerada uma substância anfótera e por possuir C assimétrico, desvia a luz polarizada.

Como fontes de proteínas, têm-se alimentos de origem animal e vegetal. As proteínas que constituem os alimentos possuem característica e composição próprias. Em geral, as proteínas de origem animal são consideradas de mais alto valor biológico que as de origem vegetal, por apresentarem maior proporção de aminoácidos essenciais. A presença de aminoácidos limitantes nas proteínas de origem vegetal diminui o aproveitamento da mesma. Considerando a definição de biodisponibilidade, que é a fração do nutriente fisiologicamente utilizada, a proteína pode ser classificada em: completa, parcialmente completa e totalmente incompleta, de acordo com a capacidade de fornecer nitrogênio e aminoácidos essenciais em quantidades adequadas às necessidades de cada organismo. Assim, as proteínas de origem animal são consideradas completas, as de origem vegetal, derivadas de leguminosas, oleaginosas e cereais são consideradas parcialmente incompletas e a gelatina e a zeína totalmente incompletas.

Em relação às proteínas de origem vegetal, no que diz respeito ao controle de qualidade de um alimento, na seção de cereais, o assunto foi abordado. Nesta seção, os alimentos fontes de proteínas de origem animal serão apresentados.

Carnes

A carne é uma das principais fontes de proteína animal. É um alimento bem apre-

ciado pela maioria dos povos. Os animais mais utilizados como fonte alimentar são: os bovinos, as aves (galináceos) e os peixes.

As carnes são compostas de quatro tipos de tecidos: o muscular, o epitelial, o nervoso e o conjuntivo.

Produtos derivados de carnes

Produtos derivados de carnes são representados por salsicha, mortadela, apresuntado e patê. O uso de carne de primeira qualidade na fabricação destes produtos é controlado. A presença de um agente de aglutinação, o amido, é permitida na proporção de até 5%, com exceção do patê e da salsicha onde o limite é respectivamente 5 e 2%.

Controle de qualidade

O controle de qualidade físico-químico em carnes e produtos cárneos está relacionado ao estado de conservação e ao uso de agentes aglutinantes como o amido.

Provas de Éber

Determinação Do pH – o pH pode ser determinado diretamente no produto, onde é colocado o papel indicador universal em diferentes partes da amostra, ou através de extração:

Em um erlenmayer, adicionar cerca de 10g da amostra homogeneizada e fracionada. Acrescentar cerca de 50mL de água aquecida, agitar até a uniformidade das partículas que ficarão em suspensão. Deixar em repouso por 30 minutos agitando ocasionalmente. Filtrar. Determinar em potenciômetro o pH do filtrado. Também pode ser utilizado o papel indicador universal.

A presença de pH que caracterize meio alcalino, coloração azul do papel indicador universal, ocorre pela liberação dos compostos aminados que elevam ligeiramente o pH.

Ao medir o pH por potenciometria, considera-se pH 6,2 normal e nas variações entre 6,2 a 6,4 o produto deve ser imediatamente consumido, não devendo ser destinado para o preparo de derivados cárneos. Faixas de pH diferentes das mencionadas caracterizam etapas distintas da deterioração proteica, estando o produto fora dos padrões para o consumo.

Determinação do gás amoníaco

Em um tubo de ensaio, adicionar 5mL do reativo de Éber. Fixe uma porção da

amostra homogeneizada e fracionada na extremidade de um arame de 20cm de comprimento, ou em alça de níquel. Introduzir a amostra no tubo de ensaio sem tocar nas extremidades das paredes do tubo nem no reagente. Observar.

O reativo de Éber é uma solução alcoólica de ácido clorídrico concentrado. Os gases do ácido em presença do gás amoníaco, liberado pela amostra, forma o composto NH_4Cl que se condensa, observando assim fumaças brancas.

Determinação do gás sulfídrico

Em um erlenmayer, adicionar 20g de amostra homogeneizada e pulverizada. Fechar a boca do erlenmayer com papel de filtro umedecido com solução de pumbrito de sódio. Colocar em banho-maria por 15 minutos. Retirar e observar o papel de filtro.



O gás sulfídrico é formado pela decomposição dos aminoácidos sulfurados. Na reação do gás sulfídrico com o pumbrito de sódio, forma-se o sulfeto de chumbo, de coloração escura, caracterizado pelas manchas escuras no papel de filtro.

Determinação de sulfito

Em um erlenmayer, adicionar 50g de amostra homogeneizada e fracionada. Colocar 150 mL de água e 10 gotas de ácido clorídrico concentrado. Tapar a boca do erlenmayer com papel de filtro duplo embebido com solução de dicromato de potássio 10%. Aquecer em bico de Bunsen até fervura. Observar o papel de filtro.

O sulfito de sódio presente na amostra reage com o ácido clorídrico formando dióxido de enxofre, que atua como um agente redutor do dicromato de potássio formando o cloreto de cromo III, de coloração esverdeada. A presença da cor esverdeada no papel de filtro caracteriza uso de sulfito na amostra.

Observação : Em amostra com teste positivo de gás sulfídrico, não pode ser utilizada esta técnica, pois o gás sulfídrico estará atuando de forma similar ao dióxido de enxofre.



Determinação de Sulfito – em 3 pontos distintos da superfície do corte de carne, adicionar 10 gotas de solução verde malaquita 0,05%. Observar.

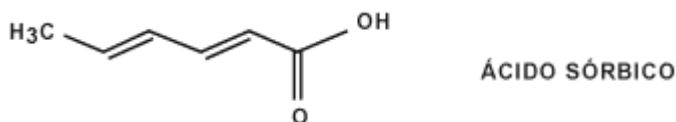
O descoramento do corante verde malaquita caracteriza a presença de sulfito.

Observação : Em amostra com teste positivo de gás sulfídrico, não pode ser utilizada esta técnica, pois o gás sulfídrico estará atuando de forma similar ao dióxido de enxofre.

Determinação de ácido sórbico

Em um becher, adicionar 5 gramas da amostra homogeneizada e fracionada. A amostra utilizada deve ser isenta do revestimento que compõe o embutido. Juntar 25mL de água, agitar, aguardar 5 minutos em repouso. Retirar 5mL do sobrenadante e colocar em um tubo de ensaio. Adicionar 4mL de solução de ácido tiobarbitúrico 0,5%. Permanecer em banho-maria por 20 minutos. Observar.

O ácido sórbico é um conservante que só deve ser adicionado no revestimento do embutido. Apresenta solubilidade em água, é uma molécula carbônica de cadeia curta apresentando força polar que permite a interação com este solvente. Após a extração, é convertido a aldeído malônico, que se condensa com o ácido tiobarbitúrico formando um composto de cor avermelhada.



Determinação do amido

Em frasco próprio, adicionar 10g da amostra homogeneizada e fracionada, 70mL de água, 10mL de ácido clorídrico concentrado. Adaptar o frasco em refrigerante de refluxo por no mínimo 2 horas. Resfriar. Transferir para balão volumétrico de 250mL. Neutralizar com solução de NaOH 40% frente ao papel de tornassol. Adicionar 2mL de solução de ferrocianeto de potássio 15% e 2mL de solução de acetato ou sulfato de zinco 30%. Agitar. Completar o volume com água. Homogeneizar. Filtrar em papel de filtro. O filtrado vai para bureta. Em um erlenmayer, adicionar 5mL de solução de Fehling A + 5mL de solução de Fehling B, cerca de 25mL de água. Aquecer a ebulição e manter esta, titular até completa redução do Fehling.

O amido é hidrolisado em meio ácido. A hidrólise deve ser total, sendo formada a glicose, que é um açúcar redutor. Assim, é feita a quantificação deste pelo método de Fehling. Utiliza-se um fator de conversão amido/glicose – 0,90.

Determinação do teor de gordura pelo tactobutirômetro de Gerber

Pesar 2,75g de amostra homogeneizada em becher. Adicionar cerca de 10mL de H_2SO_4 $d = 1,605$ e aquecer em placa de aquecimento, homogeneizando a amostra

de tal forma que não sobrem resíduos de carne. Transferir quantitativamente para o lactobutirômetro de Gerber com auxílio de 8mL de H₂SO₄ d = 1,605, completando volume a 18mL. Adicionar 1mL de álcool isoamílico. Arrolhar bem. Colocar em banho-maria a 65°C por 10 minutos. Centrifugar durante 5 minutos. Recolocar em banho-maria por 5 minutos. Fazer a leitura e corrigir conforme a seguir:

$$\% \text{ lipídeos} = \frac{\text{leitura lactobutirômetro} \times 11,33}{P}, \quad P - \text{peso da amostra}$$

Observação : o uso do H₂SO₄ d = 1,605 é feito para permitir a destruição seletiva da matéria orgânica, mantendo a fração lipídica. O álcool isoamílico é usado promovendo uma alteração na tensão superficial do meio facilitando a separação das fases aquosa e lipídica que é feita pela centrifugação.

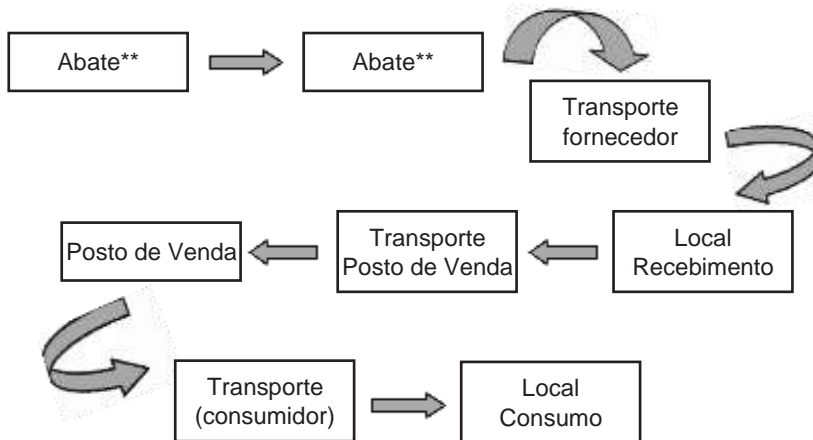
Preparo do H₂SO₄ d = 1,605 – adicionar em proveta 460mL de água, cuidadosamente adicionar 630mL H₂SO₄ concentrado.

Esfriar e verificar a densidade com densímetro.

Cuidados na conservação da carne desde o abate até o consumo

A cadeia produtiva da carne bovina compreende basicamente etapas que correspondem ao animal (pré-abate e abate); transporte (fornecedor, posto de venda e consumidor); fornecedor; postos de vendas; consumidor. Todas estas envolvem cuidados para que as reações de deterioração da carne estejam controladas.

Segurança Alimentar e Nutricional é a realização do direito de todos ao acesso regular e permanente a alimentos de qualidade, em quantidade suficiente, sem comprometer o acesso a outras necessidades essenciais, tendo como base práticas alimentares promotoras de saúde, que respeitem a diversidade cultural e que sejam social, econômica e ambientalmente sustentáveis.



Considerando o aspecto da qualidade de um alimento e a cadeia produtiva da carne bovina é possível observar que ainda são necessárias muitas medidas, principalmente ligadas à educação, para que este alimento possa ser considerado um alimento seguro.

Já mencionados anteriormente, os cuidados com o animal no pré-abate e abate interferem nas características sensoriais do produto. Aqui serão considerados principalmente os aspectos higiênicos e sanitários que envolvem contaminação microbiana.

A contaminação microbiana está intimamente ligada às etapas de manipulação e transporte deste alimento.

Existe um rígido controle nas etapas que compreendem o animal (*;**), bem como no transporte destes produtos até o fornecedor. É sabido que todo e qualquer produto cárneo recebe a fiscalização do ministério da agricultura que atua nos locais de abate e nas indústrias deste setor.

Quanto à segurança relacionada à qualidade, os produtos industrializados apresentam condições menos favoráveis à contaminação, mas os produtos refrigerados e congelados estão mais susceptíveis, principalmente por maior ação de manipuladores.

Considera-se *Local de Recebimento*, a central de um grande fornecedor, que recebe a mercadoria do produtor e a distribui pelos diferentes postos de vendas de sua rede. Isto significa que a responsabilidade na manutenção da qualidade dos produtos cárneos refrigerados e congelados passa ser do fornecedor. Para a distribuição destes produtos é necessária a ação de manipuladores, que fracionam e embalam as mercadorias para uma nova etapa de transporte. Estudos realizados com a orientação da autora verificaram falhas significativas na distribuição de produtos cárneos para os diferentes postos de vendas de um fornecedor. Estas estavam associadas ao transporte, que deve ser feito por caminhões com câmara de refrigeração, mantendo a temperatura em todas as fases (carga, transporte e descarga), de acordo com a natureza da

mercadoria, refrigeração 4°C, resfriamento, 6°C e congelamento -18°C, nunca superior a -15°C.

Nos *Postos de Venda*, para este tipo de mercadoria, ocorrem fracionamentos antes da exposição ao consumidor. O fracionamento é feito por manipuladores, que mesmo recebendo treinamento, podem levar à contaminação.

Acredita-se que um treinamento é eficaz quando o grupo em questão apreende as informações recebidas e se conscientiza a respeito do tema abordado. Sabe-se que na realidade do nosso país, os manipuladores de carnes em postos de venda não possuem nível de escolaridade que possa estar associado a conhecimento básico de microbiologia. Ainda assim, nosso sistema de educação é falho no que diz respeito a uma informação globalizada, ou seja, ao falar de contaminação de produtos cárneos, não se pode apenas associar processos de deterioração de carnes, mas é importante mostrar as relações com o metabolismo do animal, contaminação microbiana, intoxicação alimentar e higiene.

É importante ressaltar que, mesmo não sendo permitido, não se pode ignorar uma prática usual dos postos de venda conhecida como reforma. Os produtos fracionados no local são expostos a venda com determinada data de validade, e ao não serem adquiridos, passam por nova etapa de embalagem com mudança da data de validade (REFORMA) sem uma análise prévia da segurança do mesmo no que diz respeito aos aspectos químicos e microbiológicos.

Na sequência da cadeia produtiva de produtos cárneos, entra o *consumidor*. A maioria destes não tem conhecimento quanto aos cuidados com estas mercadorias no transporte e armazenamento até o consumo propriamente dito. É comum verificar que o transporte das mercadorias refrigeradas e congeladas é feito sem qualquer preocupação na manutenção da temperatura através do uso de bolsa térmica. Também é prática do consumidor armazenar o produto na embalagem original. Recomenda-se uma lavagem em água corrente, no caso das carnes, para redução da carga microbiana e só posteriormente armazenar.

Avaliando o exposto acima, acredita-se que a ação primordial para uma mudança de cultura e hábitos é uma conscientização maior através de processos educativos que devem ser incrementados e implantados no dia a dia de escolas de formação infantil, mídia e nos locais de venda destas mercadorias.

Leite e derivados

O leite é o líquido segregado das glândulas mamárias de fêmeas de mamíferos.

Por se tratar de um produto próprio ao recém nascido, é rico em nutrientes necessários ao bom desenvolvimento orgânico. O colostro, substância considerada como um antibiótico natural, rico em proteínas e imunoglobulinas próprio para a defesa do recém nascido, é produzido após o parto, durante no máximo 10 dias.

A designação leite, como um alimento para o homem, está relacionada ao leite de vaca exclusivamente. Quando a origem do leite é de outro animal mamífero se designa como leite de búfala, cabra, égua...

Segundo a legislação vigente, entende-se por leite, sem outra especificação, o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas saudáveis, bem alimentadas e descansadas.

Analisando a definição da legislação, compreende-se que a composição do leite está relacionada ao estado de saúde do animal e varia durante a ordenha, além de ser influenciada pelo período de lactação e raça do animal.

A gordura é o componente mais sensível à variação no processo de ordenha. Por ser mais leve, tende a ficar na superfície do úbere, estando em menor proporção no início da ordenha. A vaca leiteira normalmente passa por dois momentos de ordenha, pela manhã e à tarde. Na primeira ordenha, o leite obtido está em maior volume, com menor teor de gordura. À tarde, com a atividade energética natural da vaca, há maior produção de gordura, sendo o leite ordenhado, mais gorduroso e em menor volume.

Na classificação do leite se considera o processo (manual ou mecânico) e local de ordenha (ambiente fechado ou semi-fechado).

Composição química do leite

Do ponto de vista físico-químico, o leite é considerado uma emulsão, ou seja, uma solução coloidal onde partículas em suspensão estão dispersas em um solvente. As partículas em suspensão são representadas por micelas de gorduras e proteínas e o solvente, a fase aquosa que contém carboidratos, sais minerais e vitaminas.

As partículas em suspensão são as responsáveis pela consistência e cor do leite. A cor branca do leite ocorre pela dispersão e absorção da luz pelos glóbulos de gorduras e micelas proteicas. A cor amarela que pode se apresentar no produto compreende os carotenoides presentes na fase aquosa. Na homogeneização do produto esta cor é mascarada pela cor branca em função da maior concentração de gordura e proteínas.

O equilíbrio da emulsão é rompido por agitação mecânica e variações de pH, levando a formação de duas fases, a sólida representada por micelas proteicas e glóbu-

los de gordura e a líquida correspondendo ao soro composto de lactose, sais minerais e vitaminas hidrossolúveis.

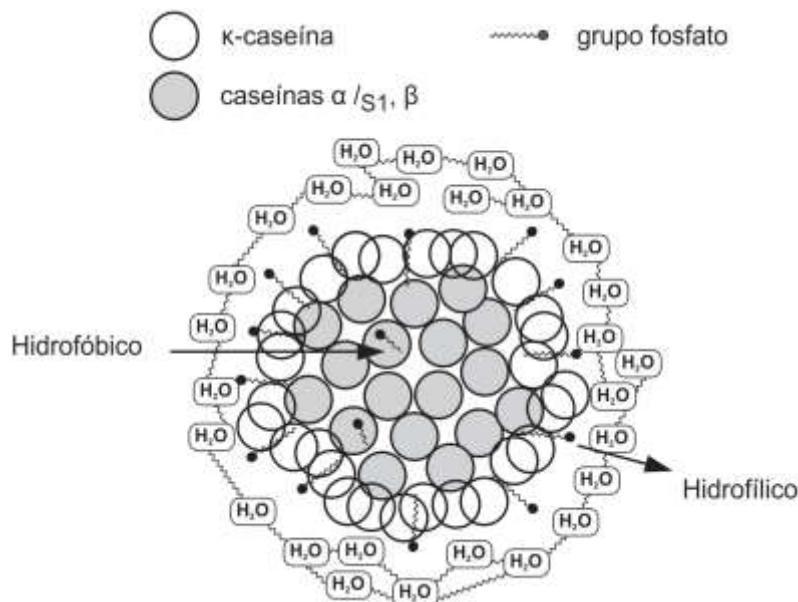
Proteínas do leite

A fração proteica do leite é constituída principalmente pela caseína, β -lactoalbumina, α -lactoglobulina além de pequena proporção de variadas proteínas como enzimas e imunoglobulinas. Quando ocorre a quebra do equilíbrio da emulsão do leite, a caseína se coagula, separando-se das demais proteínas que permanecem solúveis na fase aquosa.

A caseína é uma fosfoproteína e corresponde a 80% das proteínas do leite. As principais frações de caseína são: α_{S1} -caseína (50%), β -caseína (30%), κ -caseína (15%) e γ -caseína (5%).

As micelas de caseína apresentam estrutura supramolecular, cujo arranjo ainda não foi totalmente esclarecido. Um dos modelos propostos considera que estas micelas são formadas por submicelas contendo principalmente caseína de composição mista. Os dois tipos principais de submicelas são: caseínas α_{S1} , β e κ ; caseínas α_{S1} e κ . As submicelas se agregam através de ligações com fosfato de cálcio formando a micela de caseína, que é envolta pela fração κ -caseína. As micelas formam ligações intermoleculares com propriedades hidrofóbicas. A propriedade hidrofílica da superfície das micelas permite a hidratação da mesma, que junto com a carga eletrostática proporciona estabilidade.

Cerca de 10 a 20% da caseína permanecem solúveis, não fazendo parte das micelas.



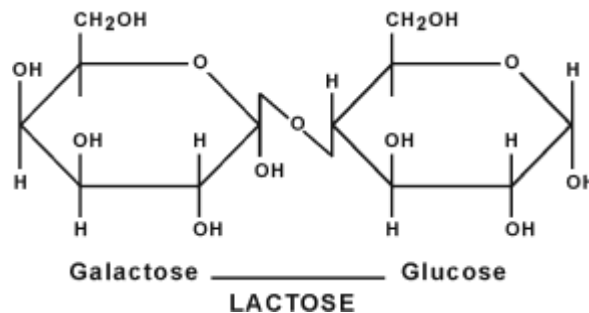
Durante o aquecimento, as proteínas são afetadas. A α -lactoalbumina e a β -lactoglobulina são desnaturadas e se associam à micela de caseína. Essa associação ocorre inicialmente por interações hidrofóbicas e posteriormente por ligações dissulfídicas com a κ -caseína. Um tratamento térmico mais intenso do leite, por exemplo, a $85^{\circ}\text{C}/30\text{min}$, resulta em maior interação entre proteínas do soro e caseína levando a desnaturação.

A redução da temperatura também interfere na caseína. A β -caseína e pequenas quantidades de α_{S1} -caseína se dissociam da micela, indo para o soro. Com o aquecimento a associação ocorre, mas se desconhece se a estrutura micelar é mantida.

O pH, aliado ao tratamento térmico, também exerce influência sobre as micelas de caseína. A redução do pH ativa a ação do cálcio, aumentando a interação intermicelar, tornando-a mais hidrofóbica, promovendo assim sua precipitação.

Carboidratos

A lactose é o principal carboidrato do leite. É um monossacarídeo composto de unidades de galactose e glicose. Como todo carboidrato apresenta carbono assimétrico o que permite sua determinação através da polarimetria. A lactose é um açúcar redutor, podendo ser analisado pelo método de Fehling. A lactose é fermentada a ácido láctico por ação microbiana.



Lipídeos

Os lipídeos do leite basicamente são compostos de triglicerídeos, 95-96%. Os glóbulos de gordura estão envoltos por uma membrana constituída de fosfolipídeos e uma camada dupla de proteína. Esta membrana permite a suspensão dos glóbulos de gordura, pois a camada proteica tem cadeia polar, facilitando interação com água e apolar com a gordura.

Derivados do leite

f **modificação na fração lipídica** – a gordura pode ser separada do leite por simples processo de decantação, considerando que a fase aquosa e lipídica são imiscíveis. Como este é um processo lento, são utilizadas centrífugas obtendo o creme do leite e o leite descremado. O creme do leite possui cerca 40% de gordura e o leite descremado. 0,1%.

O leite descremado normalmente passa por desidratação, sendo utilizado na preparação de bebidas lácteas, iogurtes e leite fermentado.

O creme é uma emulsão gordura/água, com cerca de 70% de água. Na fabricação da manteiga, este creme é pasteurizado, reduzindo carga microbiana, e através de agitação em tambores próprios ocorre modificação nas propriedades físico-químicas passando de uma emulsão gordura/água para água/gordura, com teor de água na faixa de 15%.

f **modificação na fração umida** – o leite pode passar por um processo de concentração que consiste na redução controlada de água, levando o teor de extrato seco aumentar até 3 vezes em relação ao conteúdo inicial. Posteriormente, são aplicados métodos de conservação distintos obtendo assim diferentes produtos.

No uso da desidratação parcial e adição de açúcar, é produzido o leite condensado com cerca de 29% de água.

A aplicação da desidratação total leva ao leite em pó, produto com cerca de 3% de água.

f **modificação na fração glicídica** – a presença de bactérias lácticas no leite é normal, com exceção do leite esterilizado. Estas mesmas bactérias se encontram em diversas plantas e no intestino do homem. As bactérias lácticas de interesse tecnológico são *Streptococcus*, *Leuconostoc* e *Lactobacillus*. O leite pasteurizado apresenta menor carga microbiana e podem ser adicionadas leveduras lácticas para promover fermentação controlada e desejada. Assim, são obtidos os leites fermentados, o iogurte e o kefir.

f **modificação na fração proteica** – os queijos são obtidos a partir da coagulação das micelas de caseína do leite por ação do coalho ou de outras enzimas coagulantes apropriadas. O coágulo obtido é separado do soro e maturado, com auxílio de micro-organismos próprio. A adição de substâncias como o cloreto de cálcio favorece a formação do coágulo.

Controle de qualidade

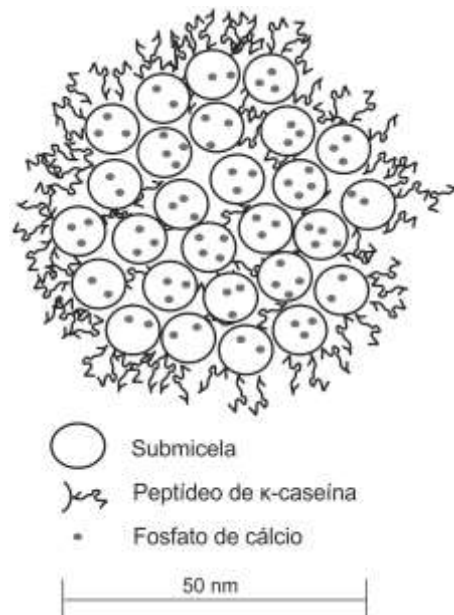
O controle de qualidade físico-químico do leite e derivados está relacionado às características e propriedades físicas e químicas do leite in natura como matéria prima.

Fraude por aguagem

A adição de água ao leite é uma das fraudes mais comuns neste alimento. Técnicas que analisam este tipo de fraude são: Índice Crioscópico, Índice de Refração do Soro Cúprico e Densidade.

- f Índice crioscópico—este índice está relacionado ao ponto de congelamento do leite, máx. $-0,512^{\circ}\text{C}$. Na composição do leite, o teor de água é elevado, mas pela presença dos outros nutrientes o ponto de congelamento deste alimento é diferente do ponto de congelamento da água, 0°C . Na adição de água ao produto, o ponto de congelamento aumenta, tendendo ao ponto de congelamento da água. A adição de substâncias estranhas à composição do produto, como conservantes, faz com que ocorra uma redução do ponto de congelamento do leite.
- f Índice De refração Do soro cúprico – o índice de refração está relacionado com a medida da luz que é refratada ao atravessar uma superfície (leite). Este grau desviado varia com a concentração de sólidos da solução. Quanto mais diluída a solução, menor concentração do soluto, menor o índice de refração. Assim, ao adicionar água no leite, e conseqüentemente reduzir o teor de solutos desta solução, o índice de refração diminui.
- f Densidade— a densidade é uma relação de massa/ solvente. Na análise do leite considera-se a massa e o soluto que se dispersa no solvente representado pela fase aquosa. A densidade do leite varia de 1,028 a 1,035. Na adição de água, os solutos estarão mais diluídos, reduzindo a densidade.

Esta técnica, das 3 mencionadas, é a menos sensível, o que significa que ao apresentar densidade dentro dos padrões estabelecidos pela legislação devem ser feitas provas complementares que garantam a não adição de substâncias ao leite que promovam a correção da densidade, chamadas RECONSTITUINTES DA DENSIDADE.



A gordura, dos constituintes do leite, é o único que apresenta densidade inferior à densidade da água, por isto, quando ocorre a retirada parcial ou total da gordura, desnatamento, a densidade tende a aumentar.

Transferir para uma proveta de 500mL, igual volume da amostra homogeneizada. Introduzir o termolactodensímetro lentamente. Realizar a leitura da densidade e da temperatura da amostra. Promover a correção da densidade, seguindo o padrão da temperatura preconizada pela legislação, considerando as fórmulas a seguir:

$$D = Dt + (T-15) \times 0,00020 \quad 15,1 < T < 25^{\circ}\text{C}$$

$$D = Dt + (T-15) \times 0,00025 \quad 25,1 < T < 30^{\circ}\text{C}$$

$$D = Dt + (T-15) \times 0,00030 \quad T > 30^{\circ}\text{C}$$

Dt – densidade termolactodensímetro

reconstituintes DaDensiDaDe – substâncias adicionadas com intuito de mascarar a fraude por adição de água. Normalmente são representadas por açúcar, sal e amido.

f **Açúcar** – em um tubo de ensaio, adicionar 10mL do leite, 1mL de HCl concentrado e 1mL de solução de resorcina 0,5%. Aquecer em banho-maria por 5 minutos. Observar.

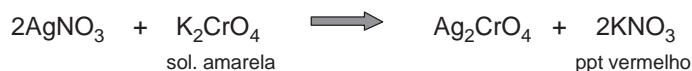
Em paralelo, promover um teste positivo adicionando em tubo de ensaio 10mL do leite, 1g de açúcar, 1mL de HCl concentrado e 1mL de solução de resorcina 0,5%. Homogeneizar. Aquecer em banho-maria por 5 minutos. Observar.

Conforme já visto na seção de mel, a resorcina clorídrica se complexa com o HMF, formando um composto de coloração avermelhada. O HMF é formado pela hidrólise ácida da sacarose e posterior desidratação do Al.

f **Sal** – em um tubo de ensaio, adicionar 10mL da amostra, 5mL de AgNO₃ 10% e 5mL de K₂CrO₄ 5%. Homogeneizar. Observar.

Em paralelo, realizar um teste positivo adicionando em um tubo de ensaio 10mL da amostra, 2g de sal, 5mL de AgNO₃ 10% e 5mL de K₂CrO₄ 5%. Homogeneizar. Observar.

O nitrato de prata precipita o cloreto e também o cromato. Em concentração inadequada de cloreto, não haverá nitrato de prata disponível para precipitação do cromato.



f **Amido** – em um tubo de ensaio, adicionar 10mL da amostra. Em banho-maria,

aquecer a ebulição, permanecendo 3 minutos. Resfriar. Adicionar 3 gotas de solução de lugol. Observar.

Em paralelo, promover um teste positivo adicionando em um tubo de ensaio 10mL da amostra, 3mL de solução de amido 1%. Aquecer em banho-maria até ebulição mantendo por 3 minutos. Resfriar. Adicionar 3 gotas de solução de lugol. Observar.

Amido + iodo \longrightarrow composto de coloração azulada

Sólidos totais – o teor de sólidos totais também está relacionado à fraude por aguagem. Com adição da água, a concentração destes reduz.

Os sólidos totais podem ser determinados de forma direta ou indireta.

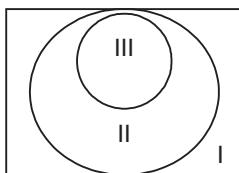
Na forma direta, método gravimétrico, ocorre a eliminação das substâncias voláteis a 105°C.

Em uma cápsula de porcelana contendo cerca de 10g de areia seca e tratada, previamente tarada, adicionar lentamente e de forma distribuída 10mL de leite. Secar em estufa a 105°C por 1 hora. Resfriar em dessecador e pesar. Repetir procedimento até peso constante ou, no mínimo, 3 pesagens consecutivas.

O uso da areia, além de aumentar a superfície de contato da amostra com o calor, impede a formação de “nata”, camada de gordura que pode atuar como uma barreira durante a desidratação.

Indiretamente, o extrato seco pode ser determinado através do DISCO de ACKERMAN ou pela fórmula de FLEISHMANN. Tanto um quanto o outro considera os teores de densidade e gordura da amostra.

Disco de Ackerman – é formado por três escalas circulares que correspondem aos teores de sólidos totais (extrato seco) (I), gordura (II) e densidade (III). A leitura é feita coincidindo os valores de densidade com a gordura que indicará o teor % de extrato seco correspondente.



Fórmula de Fleishmann

$$1,2 \times G + 2,665 \times [(100 \times D) - 100]$$

G – % gordura

D – densidade

Sólidos não gordurosos – através deste, é possível avaliar o produto quanto a fraude por desnatamento.

$$\text{Sólidos não gordurosos \%} = \text{Sólidos Totais \%} - \text{Gordura \%}$$

Gordura – a avaliação do teor deste nutriente não só controla a qualidade do leite como também a utilização do mesmo para produção de manteiga e creme. O método de GERBER é o padrão.

Em um lactobutirômetro de Gerber, adicionar 10mL de ácido sulfúrico (D = 1,820), 11 mL da amostra e 1 mL de álcool amílico. Fechar com rolha própria cuidadosamente. Homogeneizar, invertendo o tubo lentamente. Colocar na centrífuga de Gerber, sempre em número par. Centrifugar a 1200 rpm por 5 minutos. Retirar da centrífuga e colocar em banho-maria por 5 minutos. Manejando a rolha cuidadosamente, verter a camada de gordura dentro da escala graduada. Realizar a leitura. O volume lido corresponde ao teor % de gordura na amostra.

A adição de ácido sulfúrico com D específica é para permitir a destruição seletiva da matéria orgânica, onde os glóbulos de gordura não passam por oxidação. O álcool amílico modifica a tensão superficial, facilitando a separação da camada orgânica (gordura) e fase aquosa.

Preparo de H₂SO₄ D = 1,820 – Em uma proveta, adicionar 120mL de água. Cuidadosamente adicionar 925mL de H₂SO₄ concentrado. Esfriar e medir a densidade com densímetro.

Observação: ao ser utilizado este método na determinação do teor de gordura em queijos, creme de leite e leite em pó, seguir a técnica descrita na seção de carnes, utilizando 1g de amostra. Além disto, também é feita a correção da leitura do lactobutirômetro através da fórmula:

$$\% \text{ lipídeos} = \frac{\text{leitura lactobutirômetro} \times 11,33}{P}, \quad P - \text{peso da amostra}$$

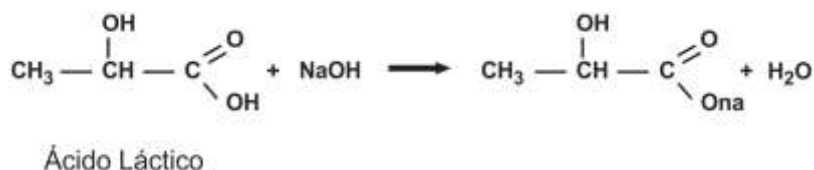
Condições higiênico sanitárias

O estado higiênico sanitário do leite está relacionado ao processo fermentativo. O aumento da acidez do produto em virtude da fermentação da lactose com produção de ácido lático ocorre pela contaminação microbiana.

É comum a fraude por adição de água oxigenada no leite *in natura*, visando o controle do crescimento bacteriano. Esta fraude é detectada no leite antes do processamento térmico, pois com o calor a água oxigenada é degradada.

f teor De aci Dez – o teor de acidez no leite preconizado pela legislação é de 0,14 à 0,18g ácido lático%. Promove-se uma neutralização dos ácidos da amos-

tra com solução alcalina.



Também se expressa a acidez em graus Dornic, que corresponde a 1mg de ácido láctico em 10mL de leite.

$$1^\circ\text{D} = 1\text{mg ácido láctico} / 10\text{mL leite.}$$

Em um erlenmayer adicionar 50mL da amostra e titular com solução de NaOH 0,01M frente ao indicador de fenolftaleína.

No método clássico e rápido de Dornic, se utilizam apenas 10mL de amostra com solução de soda Dornic (NaOH M / 9). O volume consumido de soda Dornic, para um leite sem processo fermentativo é em torno de 2mL. Para evitar erros analíticos é recomendado uso de bureta de 10mL ou maior volume da amostra, conforme sugerido na técnica.

f **estabiliDaDe em alizarol** – Misturar partes iguais da solução de alizarol e de leite fluído em um tubo de ensaio, agitar e observar a coloração e o aspecto (formação de grumos, flocos ou coágulos grandes).

- **Leite com resposta normal** (boa resistência) – coloração vermelho tijolo. Aspecto das paredes do tubo de ensaio sem grumos ou com uma ligeira precipitação, com poucos grumos muito finos.
- **Leite ácido** – tendência a um esmaecimento da cor, passando para uma tonalidade entre o marrom claro e amarelo. Na acidez elevada ou no colostro, a coloração é amarela, com coagulação forte.
- **Leite com reação alcalina** (mamites, presença de neutralizantes) – coloração lilás a violeta.

f **peroxiDase** – a peroxidase e a fosfatase são enzimas naturais do leite. Após o processo adequado de pasteurização, inativação enzimática, a fosfatase é inativada e a peroxidase não. Assim, o teste da peroxidase avalia a adequação do processamento térmico, pois esta é resistente à temperatura de pasteurização, devendo estar presente no leite pasteurizado.

Em um tubo de ensaio, adicionar 10mL da amostra, aquecer em banho-maria a 45°C por 5 minutos, para ativação da enzima. Acrescentar 2mL da solução hi-

droalcoólica de guaiacol a 1% ao tubo de ensaio, pelas suas paredes, seguindo-se da adição de 3 gotas da solução de peróxido de hidrogênio a 3%. Aguardar 5 minutos e observar.

A peroxidase, ao hidrolisar o peróxido de hidrogênio, libera oxigênio, o qual transformará o guaiacol da sua leucobase para a forma corada, assim:

- Teste Positivo – desenvolvimento de coloração salmão.

f reDutase ou teste De reDução Do azul De metileno (**tram**) – este teste é aplicado ao leite, podendo substituir a contagem padrão de placas. É avaliado o tempo de descoloramento do indicador azul de metileno pela ação bacteriana. A legislação preconiza o TRAM mínimo 90 minutos.

Em um tubo de ensaio, adicionar 10mL de leite, 0,5mL de solução de azul de metileno 0,03%. Observar o tempo de descoloramento.

f aDição De conservantes – o leite, por definição, é um produto natural obtido da ordenha da vaca. A adição de qualquer substância que não faça parte de sua composição original é considerada uma fraude. A legislação não permite uso de conservantes, sendo os tratamentos térmicos e embalagens adequadas propícios para conservação do produto.

f formol – em um tubo de ensaio adicionar 10mL de amostra, 2mL de solução de fluoroglucina 1% e 1mL de NaOH 10%. Agitar. Observar.

Em paralelo, realizar um teste positivo adicionando em um tubo de ensaio 10mL de leite, 3mL formol, 2mL fluoroglucina 1% e 1mL NaOH 10%.

O formol em meio alcalino é complexado pela fluoroglucina, formando composto de coloração salmão.

f lactose – a lactose pode ser analisada pelo método polarimétrico e volumétrico utilizando o reativo de Fehling.

- **Polarimetria** – em um balão volumétrico de 100mL, adicionar 50mL de leite. Completar o volume com reativo de Esbach (solução de ácido pícrico - ácido cítrico). Homogeneizar. Filtrar em chumaço de algodão. O filtrado limpo é transferido para um tubo de polarímetro. Fazer a leitura. $[\alpha]_D^{20}$ Lactose – 66,5°.

Em meio ácido ocorre a coagulação da caseína, promovendo a quebra da emulsão. A lactose fica solúvel na solução que é filtrada. A extração da lactose permite a eliminação da interferência das proteínas que também possuem a capacidade de desviar a luz polarizada.

- **Volumetria** – em um balão volumétrico de 100mL, adicionar 5mL de leite, 2mL de solução de NaOH 0,5M e 4mL de solução de CuSO_4 6,925%. Completar o volume. Homogeneizar. Aguardar a sedimentação do precipitado. Filtrar em chumaço de algodão, sendo necessário papel de filtro. O filtrado límpido é transferido para a bureta. Em um erlenmayer, adicionar 5mL de Fehling A, 5mL de Fehling B, 30mL de água. Aquecer a ebulição, mantendo durante a titulação.

A lactose é um açúcar redutor, e como tal promove a redução do cobre II a cobre I em meio fortemente alcalino. A extração da lactose é feita promovendo o rompimento da emulsão por mudança do pH, alcalinizando o meio, coagulando as proteínas que são separadas pela filtração.

O reativo de Fehling pode ser aferido com solução de lactose, sendo determinado o título do Fehling em lactose. Estando este título em AI é possível converter para lactose através do fator 1,39.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

Filtrado Lactose
22,5mL



5mL FA + 5mL FBT
= 0,0515g AI

NaOH 0,1M
fc = 1,0233
9,7mL



50mL leite

LACTOSE – 5mL de leite após tratamento adequado para extração da lactose foram diluídos a 100mL. O filtrado desta solução foi transferido para uma bureta. Na redução de 5mL Fehling A + 5mL Fehling B Título – 0,0523g AI foram consumido 22,5mL do filtrado. Determinar o teor % de lactose na amostra.

Considerando que 0,0523g de AI reduzem o Fehling e 22,5 mL de filtrado também reduzem o Fehling teremos:

22,5mL filtrado tem 0,0515g AI
100mL filtrado possui Xg AI $X = 0,229\text{g de AI}$

0,229g AI está em 5mL de leite
Xg AI está em 100 mL de leite **$X = 4,58\text{g de AI}$**

Sendo o fator de conversão lactose-AI = 1,39,
logo % lactose será - $4,58 \times 1,39 = 6,37\%$

ACIDEZ – 50mL de leite consumiram 9,7mL de solução de NaOH 0,1M fc = 1,0233. Determine o teor de acidez no leite em mg% ácido láctico e °Dornic.

Conforme visto acima a estequiometria da reação de neutralização do ácido láctico pelo NaOH é 1:1; desta forma:

No mol NaOH = No mol ácido láctico, trabalhando com mmol:

No mmol NaOH = $0,1 \times 1,0233 \times 9,7$

No mmol NaOH = 0,992601, logo

No mmol ácido láctico = 0,992601 ——— 0,000992601 mol

Sabendo que: 1 mol ácido láctico ——— 90

0,000992601 mols ác láctico ——— X

$X = 0,08933\text{g ácido láctico}$

0,08933g ácido láctico é proveniente de 50mL de leite

X g ácido láctico ——— 100mL de leite

$X = 0,18\text{g}\%$ ácido láctico

Considerando que 1oDornic = 1mg ácido láctico em 10mL leite, teremos:

0,18g ác. láctico ——— 100mL de leite

Xg ác. láctico ——— 10mL de leite

$X = 0,018\text{g ac láctico}$, assim

$X = 18\text{mg ácido láctico}/10\text{mL leite}$ que corresponde a 18oDornic

EXERCÍCIOS

- 1 – Determine o teor de acidez expressando em °Dornic e % (p/v) ácido láctico, considerando que 50mL de leite consumiu 8,5mL de NaOH 0,1M $f_c = 0,9987$.
- 2 – Determine o teor de acidez expressando em °Dornic e % (p/v) ácido láctico, considerando que 20mL de leite consumiu 3,7mL de NaOH 0,1M $f_c = 1,1206$.
- 3 – Determine o teor de acidez expressando em °Dornic e % (p/v) ácido láctico, considerando que 51,08g de leite, densidade = 1,027 consumiu 9,3mL de NaOH 0,1M $f_c = 0,9665$.
- 4 – Determine o teor de acidez expressando em °Dornic e % (p/v) ácido láctico, considerando que 47,99g de leite, densidade = 1,033 consumiu 8,9mL de NaOH 0,1M $f_c = 1,0668$.
- 5 – Considerando que o teor de acidez em uma amostra de leite é de 0,21g% (p/v) de ácido láctico, e que a densidade do leite em análise é 1,034, qual o volume de NaOH 0,1M $f_c = 1,0058$ é gasto na neutralização de:
A – 50,23g de amostra
B – 101,3g de uma solução de leite a 48,3% (p/p)
- 6 – Determine o teor % de lactose (p/v), sabendo que 4,98g de leite, $d = 1,031$, após tratamento adequado para a separação da lactose foi diluído em 100mL. 25,7mL do filtrado foram necessários na redução de 5mL de FA + 5mL de FB $T = 0,0527g\text{ AI}$.
- 7 – Determine o teor % de lactose (p/v), sabendo que 5,03g de leite, $d = 1,032$, após tratamento adequado para a separação da lactose foi diluído em 100mL. 29,9mL do filtrado foram necessários na redução de 5mL de FA + 5mL de FB $T = 0,0523g\text{ AI}$.
- 8 – Determine o teor % de lactose (p/v), sabendo que 5,25g de leite, $d = 1,035$, após tratamento adequado para a separação da lactose foi diluído em 250mL. 27,3mL do filtrado foram necessários na redução de 5mL de FA + 5mL de FB $T = 0,0525g\text{ AI}$.

- 9 – Determine o teor % de lactose (p/v), sabendo que 5,83g de leite, $d = 1,028$, após tratamento adequado para a separação da lactose foi diluído em 100mL. 22,6mL do filtrado foram necessários na redução de 5mL de FA + 5mL de FB $T = 0,0525\text{g AI}$.
- 10 – Sabendo que o teor de lactose no leite é de 4,53% (p/v), qual o volume do filtrado de uma solução de leite a 5,09% (p/v) densidade leite = 1,031, é necessário na redução de 10mL do reativo de Fehling $T = 0,0523\text{g AI}$.

Gabarito

- 1 – 0,153% ácido láctico; 15,28°Dornic
- 2 – 0,187g% ácido láctico; 18,66°Dornic
- 3 – 0,154g % ácido láctico; 15,42°Dornic
- 4 – 0,172g% ácido láctico; 17,24°Dornic
- 5 – **A** – 11,3mL **B** – 11mL
- 6 – 5,89g % lactose
- 7 – 4,99g% lactose
- 8 – 5,27g% lactose
- 9 – 5,7g% lactose
- 10 – 32,5mL

Controle de qualidade físico-química de alimentos fontes de Lipídeos

Os alimentos considerados fontes de lipídeos são óleos, gorduras e frutas oleaginosas.

Do ponto de vista físico, os óleos são definidos como compostos lipídicos que em temperatura ambiente estão na forma líquida. As gorduras são definidas como compostos lipídicos que em temperatura ambiente se encontram na forma sólida.

Esta diferença do estado físico na mesma temperatura está relacionada à composição química dos produtos.

Composição química de óleos e gorduras

Conforme já visto na *Parte I / capítulo IV – Os lipídeos nos alimentos*, os lipídeos são classificados como: simples (triglicerídeos); compostos (fosfolípidios); derivados obtidos após hidrólise dos lipídeos compostos e simples, representados por ácidos graxos, glicerol, esteróis, fitosteróis, vitaminas lipossolúveis e pigmentos.

Quimicamente, são definidos como ésteres de ácidos graxos. Como tal, a hidrólise dos mesmos leva à formação de álcool e ácido. As propriedades químicas e funcionais dos triglicerídeos são características dos ácidos graxos que o formam.

Teor de ácidos graxos em óleos e gorduras

Alimento	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3	Temperatura solidificação
Manteiga de cacau	—	—	24	35	39	2	—	22°C
Azeite de Oliva	—	—	10 – 17	—	50 - 80	10	—	-6 a 2°C
Óleo de soja	—	—	11	3	25	55	6 - 9	-10 a -16°C
Óleo de girassol	—	—	8	5	20	65	1	-17°C
Óleo de algodão	—	1	25	2	18	53	—	-12 a -13°C
Óleo de milho	—	13	2	30	55	1,5	—	-10 a -20°C
Manteiga*	3	10	25	10	20	3	2	20 a 23°C
Sebo	—	2	25	20	45	2	—	31 a 38°C

* — 14% ács. graxos com N° de carbonos igual ou menor que 12.

Observa-se que nos óleos encontra-se maior teor de ácidos graxos insaturados e nas gorduras ácidos graxos saturados. Esta relação de ácidos graxos saturados / insaturados explica a consistência do produto em temperatura ambiente, pois o ponto de fusão está associado com o número de carbonos na cadeia do ácido graxo, número de insaturações desta cadeia, posição da insaturação e configuração *cis/trans*.

Ponto de fusão de ácidos graxos

Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmítico C16:0	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3
43°C	12°C	63°C	69°C	13°C	- 17°C	- 11°C

Óleos vegetais

Os óleos vegetais são a principal fonte de ácidos graxos essenciais ao organismo humano. São obtidos através da extração por solvente ou por prensa de grãos de vegetais, tais como soja, algodão, milho, canola e girassol.

Após o processo de *limpeza dos grãos*, que promove a retirada de impurezas, se faz a *extração*. No caso de azeite de oliva virgem, a extração é feita exclusivamente por *prensagem a frio*, seguido de decantação, centrifugação e filtração sem presença de produtos. Assim se obtém o óleo natural, que não passa por nenhum processo químico, não alterando suas características nutricionais. O resíduo final da extração, denominado *torta*, é utilizado na alimentação animal. Atualmente estudos vêm sendo realizados com objetivo de elaborar concentrados proteicos deste resíduo e ser usado na alimentação humana.

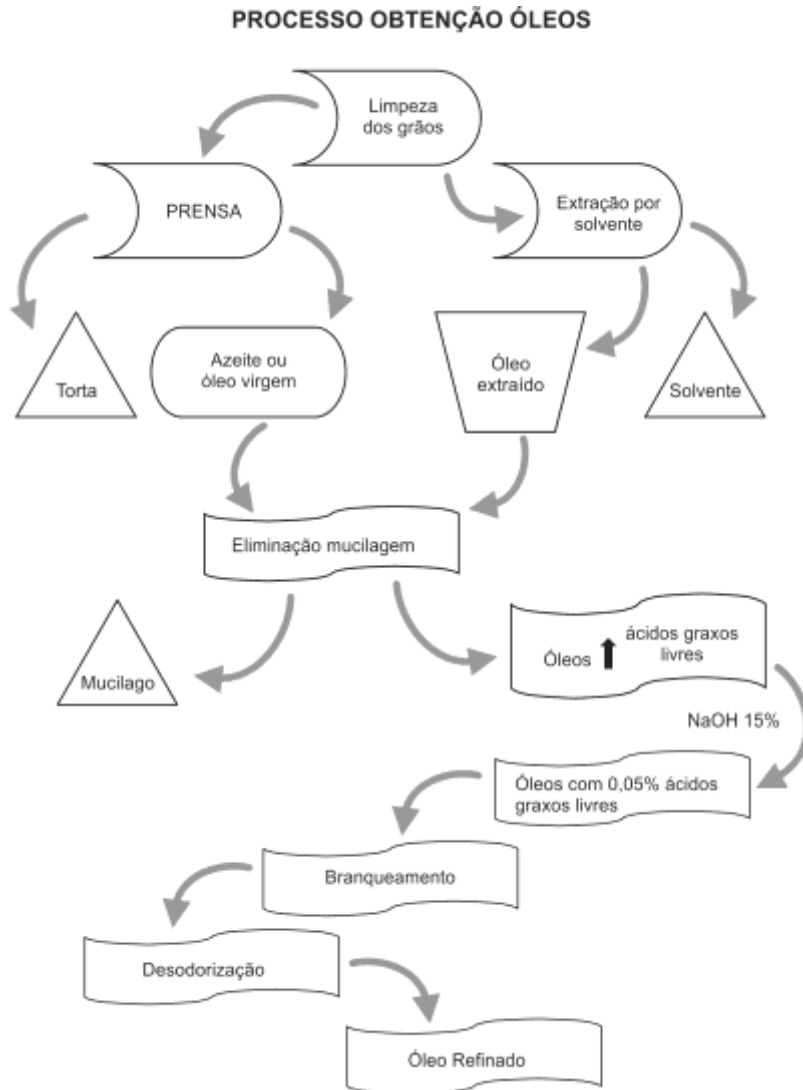
O óleo ou azeite obtido após *prensa* ou *extração por solvente*, seguido de destilação do mesmo e filtração contém de 10 a 15% de impurezas que são eliminadas através da purificação do produto.

O processo de purificação consiste na eliminação de mucilagem, neutralização, branqueamento e desodorização.

Na *eliminação da mucilagem*, inicialmente ocorre a extração da lecitina com água quente e, após a acidificação, há a precipitação das proteínas, carboidratos e fosfolípidios. O óleo final desta etapa apresenta resíduo ácido, além de teor elevado de ácidos graxos livres, próprios do óleo extraído. É feito um ajuste no teor da acidez do produto através da neutralização. Esta etapa consiste na *adição de NaOH 15%*. É importante um controle rigoroso nesta etapa, pois a adição desta solução, além de promover a neutralização, pode também levar à hidrólise indesejável de triglicerídeos

com formação da saponificação. O produto final é constituído de **0,05% de ácidos graxos livres**.

A eliminação dos corantes representados pela clorofila e carotenoides é feita a vácuo com silicato de alumínio, caracterizando o **branqueamento**. O sal adsorvente é separado do óleo por filtração. Nesta etapa também são adsorvidos pelo silicato, resíduos de sabão alcalino, substâncias mucilaginosas, substâncias insaponificáveis e metais pesados.



Por destilação a vácuo, são separados os compostos voláteis e substâncias aromáticas não desejadas (**desodorização**). Assim é concluído o processo de refino do produto.

Modificação na composição química de óleos refinados

	Óleo inicialmente extraído (%)	Óleo Refinado (%)
Triglicerídeos	85-89	98-99
Ácidos graxos livres	Até 5	< 0,1
Fosfolipídios	Até 3	< 1
Esteróis	Até 2	< 1
Tocoferóis	0,14	0,09

Margarina

A margarina foi inventada em 1869 por Mège-Mouriés. Corresponhia a uma emulsão de gordura animal com água e leite ou creme de leite. Atualmente, este produto é preparado principalmente com o uso da gordura vegetal mais ou menos hidrogenada.

É feito o aquecimento da gordura vegetal que se liquefaz, adiciona-se água e agita-se fortemente para a formação da emulsão. São adicionados: leite desengordurado (previamente fermentado) e aditivos como sal, vitaminas lipossolúveis, antioxidantes, aromatizantes, corantes lipossolúveis, emulsificantes e conservantes.

O processo de modificação parcial ou total dos óleos ou gordura é feito através da hidrogenação e interesterificação, mencionados na *Parte I / capítulo IV – Os lipídeos nos alimentos*.

Tanto o processo de hidrogenação quanto o de interesterificação promovem modificação química dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos, modificando suas características físicas, solidificando o óleo que se transforma em gordura. No processo de hidrogenação são formados os chamados ácidos graxos *trans*, o mesmo não ocorre com o uso da interesterificação.

Controle de qualidade de óleos e gorduras

Densidade relativa – em um picnômetro previamente tarado, adicionar água. Pesá-lo. Em outro picnômetro tarado adicionar o óleo. Pesá-lo. Determinar a densidade de cada amostra e a densidade relativa.

A densidade relativa é modificada quando ocorre uma mudança na concentração dos ácidos graxos. Quanto menor o peso molecular dos ácidos graxos, menor a densidade.

Índice De refração – Coloque entre os prismas de um refratômetro o óleo. Feche e promova o ajuste do campo de tal forma que a sua visualização apresente 50% campo claro e 50% campo escuro. Faça a leitura da temperatura. Corrija a temperatura para 20°C, segundo a fórmula.

$$n_d^{20} = n_d^t + 0.00023 \times (t - 20) \quad (t > 20)$$

$$n_d^{20} = n_d^t - 0.00023 \times (20 - t) \quad (t < 20)$$

$$n_d^{20} = \text{índice de refração a } 20^\circ\text{C}$$

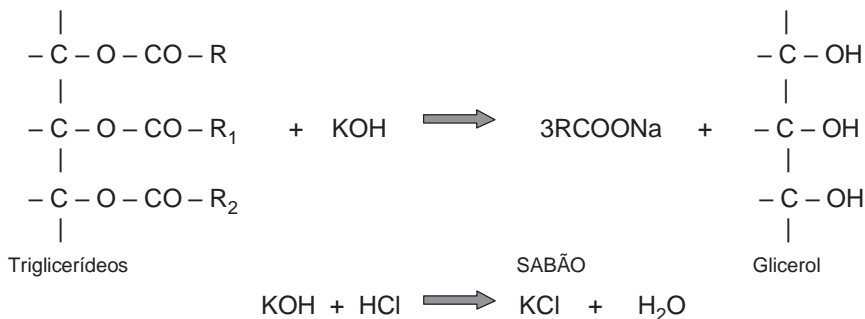
n_d^t = índice de refração medido a temperatura (t) do laboratório

t = temperatura no momento da medida

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o número de duplas ligações, conjugações e com o aumento do peso molecular dos ácidos graxos.

Índice De saponificação – mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos provenientes de 1g de amostra.

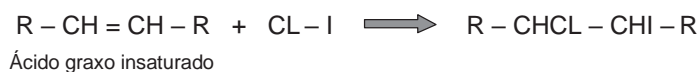
No índice de saponificação, ocorre a hidrólise provocada dos triglicerídeos em meio alcalino que, ao neutralizar os ácidos graxos, formam o sabão.



Em recipiente próprio, adicionar 2g de amostra, 20mL de solução alcoólica de KOH 4% medidos com bureta. Colocar em refrigerante de refluxo por 30 minutos. Resfriar. Titular com solução de HCl 0,5M frente ao indicado de fenolftaleína. Em paralelo, realizar um branco substituindo a amostra por água destilada.

Grau de insaturação

Índice Do Iodo – massa de iodo (g) absorvido por 100g de amostra.



Em meio próprio, o monocloreto de iodo (reativo de WIJJS) reage com os ácidos graxos insaturados, quebrando a ligação insaturada e sendo inserido na molécula. É uma reação de oxi-redução.

O iodeto de potássio atua como um indicador, onde, após o término de ácidos graxos insaturados, o monocloreto de iodo reage com o KI liberando iodo para o meio, formando coloração própria da substância, a saber, amarela. O iodo liberado é então titulado com o tiosulfato de sódio, sendo reduzido a iodeto, promovendo a oxidação do tiosulfato.

Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, adicionar 0,1g de amostra, 10mL de clorofórmio, 10mL do reativo de WIJJS com auxílio de uma bureta, 5mL de acetato de mercúrio 2,5%(p/v). TAMPAR IMEDIATAMENTE, para evitar a perda do iodo formado. Deixar no escuro por 5 minutos. Adicionar 20mL de água e 10mL de solução de KI 15%, medidos em proveta. Manter o erlenmayer fechado até o momento da titulação, que deve ser imediata. Titular o iodo liberado com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M. Estando a cor amarelo palha, adicionar 3 gotas do amido e prosseguir com a titulação até descoramento da solução.

A legislação, atualmente, utiliza técnicas cromatográficas para identificar fraudes em óleos. Assim, a tabela a seguir apresenta as características de identidade em óleos vegetais estabelecidas na instrução normativa N° 49, de 22 de dezembro de 2006.

Tabela 2: Óleos vegetais refinados – Características de identidade

	Óleo de Algodão	Óleo de Canola	Óleo de Girassol	Óleo de Milho	Óleo de Soja
Matéria Insaponificável (g/100g)	≤ 1,50	≤ 2,00	≤ 1,5	≤ 2,80	≤ 1,50
Densidade Relativa (a 20°C)	≥ 0,918 ≤ 0,926	≥ 0,914 ≤ 0,920	≥ 0,918 ≤ 0,923	≥ 0,917 ≤ 0,925	≥ 0,919 ≤ 0,925
Índice de Refração (Raia D a 40 °C)	≥ 1,458 ≤ 1,466	≥ 1,465 ≤ 1,467	≥ 1,461 ≤ 1,468	≥ 1,465 ≤ 1,468	≥ 1,466 ≤ 1,470
Índice de Saponificação (mg K OH/g)	≥ 189 ≤ 198	≥ 182 ≤ 193	≥ 188 ≤ 194	≥ 187 ≤ 195	≥ 189 ≤ 195
Índice de Iodo (Wijs)	≥ 100 ≤ 123	≥ 105 ≤ 126	≥ 118,0 ≤ 141,0	≥ 103 ≤ 135	≥ 124 ≤ 139
C < 12	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
C12:0 (%)	≤ 0,2	(**)	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,1
C14:0 (%)	≥ 0,6 ≤ 1,0	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,2
C16:0 (%)	≥ 21,4 ≤ 26,4	≥ 2,5 ≤ 7,0	≥ 5,0 ≤ 7,6	≥ 8,6 ≤ 16,5	≥ 8,0 ≤ 13,5
C16:1 (%)	≤ 1,2	≤ 0,6	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,2
C18:0 (%)	≥ 2,1 ≤ 3,3	≥ 0,8 ≤ 3,0	≥ 2,7 ≤ 6,5	≤ 3,3	≥ 2,0 ≤ 5,4
C18:1 (%)	≥ 14,7 ≤ 21,7	≥ 51,0 ≤ 70,0	≥ 14,0 ≤ 39,4	≥ 20,0 ≤ 42,2	≥ 17 ≤ 30
C18:2 (%)	≥ 46,7 ≤ 58,2	≥ 15,0 ≤ 30,0	≥ 48,3 ≤ 74,0	≥ 34,0 ≤ 65,6	≥ 48,0 ≤ 59,0
C18:3 (%)	≤ 0,4	≥ 5,0 ≤ 14	≤ 0,3	≤ 2,0	≥ 3,5 ≤ 8
C20:0 (%)	≥ 0,2 ≤ 0,5	≥ 0,2 ≤ 1,2	≥ 0,1 ≤ 0,5	≥ 0,3 ≤ 1,0	≥ 0,1 ≤ 0,6
C20:1 (%)	≤ 0,1	≥ 0,1 ≤ 4,3	≤ 0,3	≥ 0,2 ≤ 0,6	≤ 0,5
C22:0 (%)	≤ 0,6	≤ 0,6	≥ 0,3 ≤ 1,5	≤ 0,5	≤ 0,7
C22:1 (%)	≤ 0,3	≤ 2,0	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3
C24:0 (%)	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
C24:1 (%)	(**)	≤ 0,4	(**)	(**)	(**)

(*) - Óleo de Girassol sem alteração no conteúdo de ácido oleico; (**) - Não detectável.

A cromatografia é uma técnica que permite separar compostos e também quantificar, a partir de curvas estabelecidas com os padrões de análise. Uma análise geral dos índice de refração, índice de saponificação, índice de iodo e densidade relativa

permitem uma avaliação prévia da identidade do produto em análise, mas a aplicação da cromatografia permite a identificação de fraudes com alto nível de detecção, quando comparados aos mencionados anteriormente.

Estado de conservação

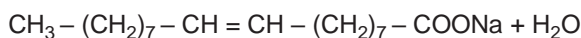
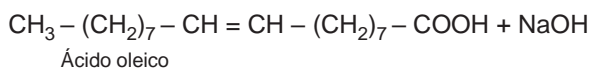
Segundo Araujo et al, 2007, ponto de fumaça (PF) é a temperatura na qual a decomposição da gordura é percebida pela liberação de fumaça branco-azulada, proveniente da degradação da gordura em glicerol e ácido graxo, assim, cada tipo de óleo apresenta PF distintos conforme tabela, a seguir, desenvolvida no mesmo estudo:

Óleo/gordura	Temperatura (°C)
Gordura hidrogenada	231
Óleo de soja	226 – 232
Óleo de girassol	226 – 232
Óleo de algodão	218 - 228
Óleo de amendoim	217 - 221
Óleo de canola	213 - 223
Óleo de milho	204 - 212
Banha	185 - 213
Azeite de oliva	175 - 190

Esta é uma prova simples e rápida que permite, em alguns casos, identificar fraudes em óleos e gorduras.

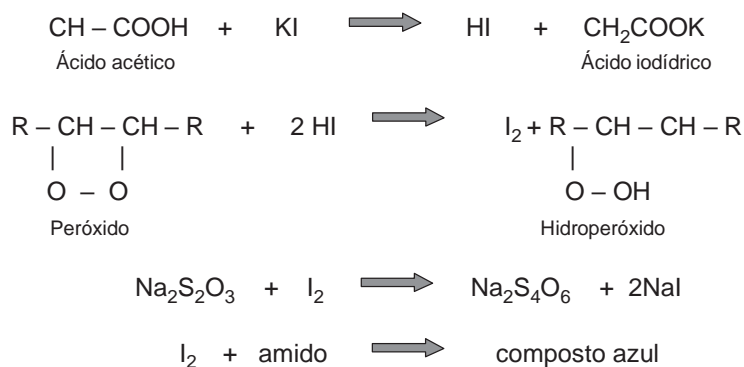
Índice De acidez – mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 1g de amostra.

A acidez em óleos e gorduras pode ser expressa como Índice de Acidez, ou g de ácido oleico.



Em um erlenmayer, adicionar 5g de amostra, 20mL de etanol neutro aquecido. Agitar até dissolução da amostra. Titular com solução de NaOH 0,01M frente ao indicador de fenolftaleína.

Índice De De peróxido – meqg (2mmols) de oxigênio peroxídico / Kg de amostra



O ácido iodídrico formado pela reação com ácido acético reage com o peróxido, sendo o iodeto oxidado a iodo e o peróxido reduzido a hidroperóxido. Somente o peróxido reage com HI, isto justifica a figura apresentada referente ao teor de IP x Tempo de uma amostra em processo de rancificação oxidativa. Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, adicionar 5g de amostra, 30mL de solução de ácido acético: clorofórmio 3:2, medidos em proveta. Agitar até dissolução da amostra. Adicionar 0,5mL de solução saturada de KI. Deixar em repouso por exatamente 1 minuto. Adicionar 30mL de água destilada. Titular com solução de Na₂S₂O₃ 0,01 M até coloração amarela palha. Adicionar 3 gotas de amido 1%. Prosseguir a titulação até total descoloramento. Realizar um branco substituindo a amostra por água destilada.

Reação de Kreiss

No processo de oxidação dos lipídeos, os peróxidos atuam como oxidante se degradando a hidroperóxido, que prossegue participando das reações oxidativas, formando polímeros e compostos de baixo peso molecular, como aldeídos. Os aldeídos dos tipos malônico e epihidrílico, ao reagir com a fluoroglucina formam compostos de adição de coloração avermelhada. Esta reação identifica processo de rancificação oxidativa.

Em uma proveta de rolha esmerilhada, adicionar 5mL de amostra e 5mL de HCl concentrado. Agitar. Adicionar 5mL de solução de fluoroglucina 0,1%. Agitar. Permanecer em repouso por 15 minutos. Observar o desenvolvimento de cor.

Qualidade

Clorofila – em um tubo de ensaio, adicionar 5mL da amostra, 3 gotas de solução acética de acetato de cobre 0,1%. Agitar. Deixar em banho-maria por 15 minu-

tos. Realizar um branco adicionando em um tubo de ensaio 5mL da amostra e 3 gotas de ácido acético glacial. Observar.

A clorofila sequestra o íon cobre da solução intensificando sua cor, com isto o aparecimento de coloração esverdeada caracteriza a presença da mesma.

Matéria insaponificável – Em um erlenmayer, adicionar 2 a 2,5g de amostra, 25mL de solução alcoólica de KOH 0,5M. Adaptar em refrigerante de refluxo e aquecer, mantendo em ebulição por uma hora. Resfriar, Transferir para funil de separação lavando com 50mL de água destilada, seguido de 50mL de éter etílico. Tampar o funil, agitar vigorosamente. Aguardar a separação das fases. Retornar ao frasco de saponificação a fase aquosa. Transferir a fase etérea para um segundo funil de separação e extrair 2 vezes com 50mL de éter etílico, devolvendo ao frasco de saponificação a fase aquosa. Lavar o extrato etéreo 2 vezes com 20mL de água destilada, cada vez, seguido de 20mL de solução de KOH 0,5N e 10mL de água destilada. Seguir com a lavagem com água até que esta não apresente alcalinidade no teste com fenolftaleína. Transferir a solução etérea para um recipiente tarado. Evaporar o solvente até redução de volume em cerca de 80%. Adicionar 3mL de acetona e prosseguir com secagem, em estufa por 1 hora. Resfriar em dessecador, pesar e repetir o procedimento de secagem até peso constante. A matéria insaponificável corresponderá ao resíduo extraído após o processo de saponificação.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

HCl 0,5M
fc = 0,9952
22,3mL



2,75g amostra

INDICE DE SAPONIFICAÇÃO – Em recipiente próprio, adicionou-se 2,75g de amostra, 20mL de solução alcoólica de KOH 4% medidos com bureta. Após 30 minutos em refrigerante de refluxo, titulou-se com 22,3mL de HCl 0,5M fc 0,9952 frente ao indicador de fenolftaleína. Em paralelo, foi feito o branco substituindo a amostra com água destilada, que consumiu 42mL de HCl 0,5M fc 0,9952.



Considerando que o HCl reage com o KOH que não foi utilizado na saponificação da amostra, e que o branco não tem substância saponificável, então:

Vol_{branco} HCl – consumido branco reage com todo o KOH adicionado
Vol_{amostra} HCl – consumido na amostra reage com o excesso de KOH,

logo, a diferença dos volumes corresponde ao V** HCl necessários para reagir com o KOH consumido na saponificação.

$$V^{**} \text{ HCl} = 42 - 22,3 = 19,7\text{mL}$$

1 mol HCl reage com 1 mol KOH, logo

$$N^{\circ} \text{ mol HCl} = 0,5 \times 0,9952 \times 22,3 = 11,09648$$

$$1 \text{ mol HCl} \text{ ————— } 1 \text{ mol KOH}$$

$$11,09648 \text{ mmol HCl} \text{ ————— } X \text{ mmol KOH} \quad X = 11,09648 \text{ mmol KOH}$$

$$\text{Massa de KOH} = 11,09648 \times 56 \quad \text{massa KOH} = 621,403\text{mg}$$

$$621,403 \text{ mg KOH} \text{ ————— } 2,75\text{g amostra}$$

$$X \text{ mg KOH} \text{ ————— } 1 \text{ g amostra} \quad X = 225,96 \text{ mg KOH}$$

Índice de Saponificação = 225,96

NaOH 0,02M
fc = 1,0584
3,3mL



Destilado aquoso
1,14g amostra

INDICE DE REICHERT-MEISSL – 1,14g de amostra após passar por hidrólise dos triglicerídeos e ter sido feita a destilação em meio aquoso, o destilado foi neutralizado com 3,3mL de NaOH 0,02M fc = 1,0584.

Considerando que o IRM é expresso em volume de solução de NaOH 0,1M necessários para neutralizar os ácidos graxos obtidos, então o No mol de NaOH envolvido na reação é o mesmo, assim:

$$N^{\circ} \text{ mmol (NaOH 0,02M)} = N^{\circ} \text{ mmol NaOH 0,1M}$$

$$3,3 \times 0,02 \times 1,0584 = 0,1 \times V \text{ (mL)}$$

$$V \text{ (mL)} = 0,06985$$

$$0,06985 \text{ mL NaOH 0,1M} \text{ ————— } 1,14\text{g amostra}$$

$$X \text{ mL NaOH 0,1M} \text{ ————— } 5\text{g amostra}$$

$$X = 3,064 \text{ mL NaOH 0,1 M}$$

$$\text{IRM} = 3,06$$

ÍNDICE DE POLENSKE – após a limpeza com solvente orgânico, o líquido foi recebido em erlenmayer e neutralizado com 7,5mL NaOH 0,02M fc 1,0584.

NaOH 0,02M
fc = 1,0584
7,5mL

Considerando que o IP é expresso em volume de solução de NaOH 0,1M necessários para neutralizar os ácidos graxos obtidos, então o No mol de NaOH envolvido na reação é o mesmo, assim:

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ mmol (NaOH 0,02M)} &= \text{N}^\circ \text{ mmol NaOH 0,1M} \\ 7,5 \times 0,02 \times 1,0584 &= 0,1 \times V \text{ (mL)} \end{aligned}$$

$$V \text{ (mL)} = 1,5876$$

$$\begin{aligned} 1,5876 \text{ mL NaOH 0,1M} &\text{ ————— } 1,14\text{g amostra} \\ X \text{ mL NaOH 0,1M} &\text{ ————— } 5\text{g amostra} \end{aligned}$$

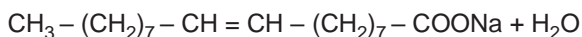
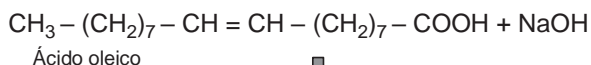
$$X = 6,96 \text{ mL NaOH 0,1M}$$

$$\text{IP} = 6,96$$



Solvente orgânico
1,14g amostra

ÍNDICE DE ACIDEZ – Em um erlenmayer, foram adicionados 5,25g de amostra, 20mL de etanol neutro aquecido. A titulação foi feita com 2,5mL de NaOH fc 0,9973 frente ao indicador de fenolftaleína.



NaOH 0,01M
fc = 0,9973
2,5mL



5,25g
amostra

Considere a estequiometria,
1 mol ác. oleico reage com 1mol NaOH logo,
 $\text{N}^\circ \text{ mmol NaOH} = 2,5 \times 0,01 \times 0,9973$
 $\text{N}^\circ \text{ mmol NaOH} = 0,02493$

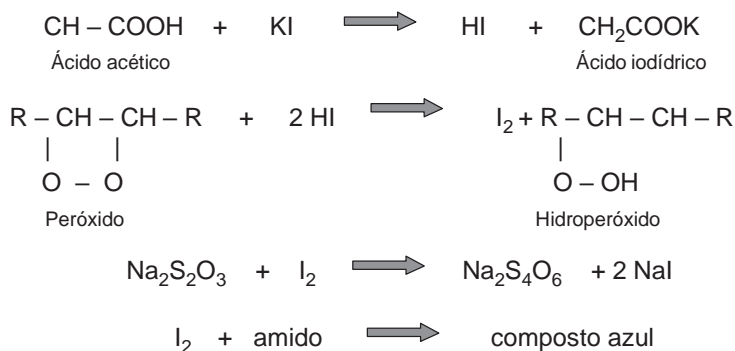
$$\begin{aligned} 1 \text{ mol ác. oleico} &\text{ ————— } 1 \text{ mol NaOH} \\ X \text{ mmol ác. oleico} &\text{ ————— } 0,02493 \\ X &= 0,02493 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa ácido oleico} &= 0,02493 \times 282 \\ \text{Massa ácido oleico} &= 7,0303\text{mg} \\ 7,0303 \text{ mg ác. oleico} &\text{ — } 5,25\text{g amostra} \\ X \text{ mg ác. oleico} &\text{ — } 1000\text{g amostra} \end{aligned}$$

$$X = 1,34\text{g ác. oleico / Kg amostra}$$

$$\text{IA} = 0,27$$

INDICE DE IODO – Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, foram adicionados 0,115g de amostra, 10mL de clorofórmio, 10mL do reativo de WIJS com auxílio de uma bureta, 5mL de acetato de mercúrio 2,5%. Após permanecer em repouso por 5 minutos, foram adicionados 20mL de água e 10mL de solução de KI 15% medidos em proveta. O iodo liberado foi titulado com 8,9mL de Na₂S₂O₃ 0,1M fc 1,1209. O branco consumiu do sal 23,9mL.



Na₂S₂O₃ 0,1M
fc = 1,1209
8,9 mL



0,115g
amostra

Considerando que o Na₂S₂O₃ reage com o I₂ que não foi utilizado na halogenação da amostra, e que o branco não tem substância que passe por este tipo de reação, então:

Vol_{branco} Na₂S₂O₃ – reação com todo o I₂ liberado do WIJJS

Vol_{amostra} Na₂S₂O₃ – reação com o I₂ liberado pelo WIJJS que não reagiu com a amostra,

Logo, a diferença dos volumes corresponde ao V** Na₂S₂O₃ necessários para reagir com o I₂ absorvido pela amostra no processo de halogenação.

$$V^{**} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 23,9 - 8,9 = 15 \text{ mL}$$

Considere a estequiometria:

2 mols Na₂S₂O₃ reage com 1 mol I₂, logo

$$\text{N}^\circ \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \times 1,1209 \times 0,015$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0016814$$

$$\begin{array}{l}
 2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 1 \text{ mol I}_2 \\
 0,0016814 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } X \text{ mol I}_2 \\
 X = 0,0008407
 \end{array}$$

$$\text{massa I} = 0,0008407 \times 254 \qquad \text{massa I} = 0,21354 \text{ g ,}$$

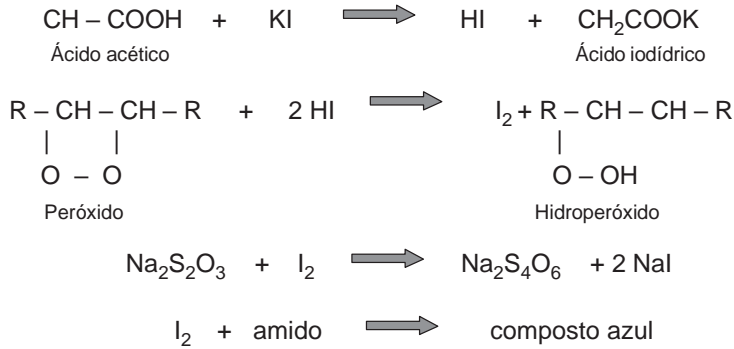
$$0,21354 \text{ g Iodo} \text{ ————— } 0,115 \text{ g amostra}$$

$$X \text{ g Iodo} \text{ ————— } 100 \text{ g amostra}$$

$$X = 185,69$$

I Iodo = 185,69

ÍNDICE DE PERÓXIDO – Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, foram adicionados 5,25g de amostra, 30mL de solução de ácido acético:clorofórmio 3:2, medidos em proveta, e 0,5mL de solução saturada de KI. Após permanecer em repouso por 1 minuto, adicionou-se 30mL de água destilada. O iodo liberado foi titulado com 5,3mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M fc 1,0889. O branco não promoveu liberação do iodo.



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0,01M

fc = 1,0889
5,3 mL



5,25g
amostra

Considerando que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reage com o I_2 liberado pela reação dos peróxidos da amostra com HI e que o branco libera iodo caso os reagentes adicionados reajam entre si, então:

Vol_{branco} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – reage com I_2 liberado dos reagentes

Vol_{amostra} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – reage com o I_2 liberado pela amostra

Logo – a diferença dos volumes corresponde ao V^{**} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necessários para reagir com o I_2 liberado SOMENTE, pela reação peróxido e HI, então:

$$V^{**} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 5,3 - 0 = 5,3 \text{ mL}$$

Considere a estequiometria:

2 mols $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reage com 1 mol I_2 , logo

$$\text{N}^\circ \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,01 \times 1,0889 \times 5,3$$

$$\text{No mol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,057712$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 1 \text{ mol } \text{I}_2 \\ 0,057712 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } X \text{ mmol } \text{I}_2 \end{array}$$

$$X = 0,028856$$

1 mol I_2 é formado por 1 mol peróxido, assim:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } \text{I}_2 \text{ ————— } 2 \text{ mols Oxigênio peroxídico} \\ 0,028856 \text{ mmol } \text{I}_2 \text{ ————— } X \text{ mmols Oxigênio peroxídico} \end{array}$$

$$X = 0,05771 \text{ mmols Oxigênio peroxídico}$$

$$0,05771 \text{ mmols Oxigênio peroxídico — } 5,25\text{g amostra}$$

Análise de Alimentos: uma visão química da nutrição

X mmols Oxigênio peroxídico ——— 1000g amostra
X = 10,992 mmols Oxigênio peroxídico

I Peróxido = 10,99

EXERCÍCIOS

Índice de Saponificação – 1 – Em recipiente próprio, adicionou-se 1,98g de amostra, 20mL de solução alcoólica de KOH 4% medidos com bureta. Após 30 minutos em refrigerante de refluxo, titulou-se com 23,9mL de HCl 0,5M fc 1,0052 frente ao indicador de fenolftaleína. Em paralelo foi feito o branco substituindo a amostra com água destilada, que consumiu 42,5mL de HCl 0,5M fc 1,0052.

Índice de Saponificação – 2 – Em recipiente próprio, adicionou-se 2,25g de amostra, 20mL de solução alcoólica de KOH 4% medidos com bureta. Após 30 minutos em refrigerante de refluxo, titulou-se com 15,7mL de HCl 0,5M fc 0,9987 frente ao indicador de fenolftaleína. Em paralelo foi feito o branco substituindo a amostra com água destilada, que consumiu 39mL de HCl 0,5M fc 0,9987.

Índice de Saponificação – 3 – Em recipiente próprio, adicionou-se 1,99g de amostra, 20mL de solução alcoólica de KOH 4% medidos com bureta. Após 30 minutos em refrigerante de refluxo, titulou-se com 21,5mL de HCl 0,5M fc 1,0987 frente ao indicador de fenolftaleína. Em paralelo foi feito o branco substituindo a amostra com água destilada, que consumiu 42,6mL de HCl 0,5M fc 1,0987.

Índice de Reichert-Meissl – 1 – 1,12g de amostra após passar por hidrólise das triglicérides e ter sido feita a destilação em meio aquoso, o destilado foi neutralizado com 3,5mL de NaOH 0,02M fc = 1,0225.

Índice de Polenske – 1 – Após a limpeza com solvente orgânico, o líquido foi recebido em erlenmayer e neutralizado com 7,9mL NaOH 0,02M fc 1,1285.

Índice de Reichert-Meissl – 2 – 1,63g de amostra após passar por hidrólise das triglicérides e ter sido feita a destilação em meio aquoso, o destilado foi neutralizado com 5,7mL de NaOH 0,02M fc = 1,1285.

Índice de Polenske – 2 – após a limpeza com solvente orgânico, o líquido foi recebido em erlenmayer e neutralizado com 3,3mL NaOH 0,02M fc 1,158.

Índice de Reichert-Meissl – 3 – 1,49g de amostra após passar por hidrólise dos triglicérides e ter sido feita a destilação em meio aquoso, o destilado foi neutralizado com 4,3mL de NaOH 0,02M fc = 0,9986.

Índice de Polenske – 3 – após a limpeza com solvente orgânico, o líquido foi recebido em erlenmayer e neutralizado com 9,6mL NaOH 0,02M fc 0,9978.

Índice de Acidez – 1 – Em um erlenmayer, foram adicionadas 5,15g de amostra, 20mL de etanol neutro aquecido. A titulação foi feita com 3,9mL de NaOH 0,01M fc 1,0069 frente ao indicador de fenolftaleína.

Índice de Acidez – 2 – Em um erlenmayer, foram adicionadas 6,05g de amostra, 20mL de etanol neutro aquecido. A titulação foi feita com 3,7mL de NaOH 0,01M fc 0,9996 frente ao indicador de fenolftaleína.

Índice de Acidez – 3 – Em um erlenmayer, foram adicionadas 5,25g de amostra, 20mL de etanol neutro aquecido. A titulação foi feita com 2,5mL de NaOH 0,01M fc 1,0058 frente ao indicador de fenolftaleína.

Índice de Iodo – 1 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adicionados 0,157g de amostra, 10mL de clorofórmio, 10mL do reativo de WIJS com auxílio de uma bureta, 5mL de acetato de mercúrio 2,5%. Após permanecer em repouso por 5 minutos, foram adicionados 20mL de água e 10mL de solução de KI 15% medidos em proveta. O iodo liberado foi titulado com 14,9mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M fc 1,0998. O branco consumiu do sal 31,5mL.

Índice de Iodo – 2 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adicionados 0,155g de amostra, 10mL de clorofórmio, 10mL do reativo de WIJS com auxílio de uma bureta, 5mL de acetato de mercúrio 2,5%. Após permanecer em repouso por 5 minutos, foram adicionados 20mL de água e 10mL de solução de KI 15% medidos em proveta. O iodo liberado foi titulado com 8,5mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M fc 1,0058. O branco consumiu do sal 23,6mL.

Índice de Iodo – 3 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adicionados 0,123g de amostra, 10mL de clorofórmio, 10mL do reativo de WIJS com auxílio de uma bureta, 5mL de acetato de mercúrio 2,5%. Após permanecer em repouso por 5 minutos, foram adicionados 20mL de água e 10mL de solução de KI 15% medidos em proveta. O iodo liberado foi titulado com 6,9mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M fc 0,9865. O branco consumiu do sal 21,6mL.

Índice de Peróxido – 1 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adiciona-

dos 5,23g de amostra, 30mL de solução de ácido acético:clorofórmio 3:2, medidos em proveta, e 0,5mL de solução saturada de KI. Após permanecer em repouso por 1 minuto, adicionou-se 30mL de água destilada. O iodo liberado foi titulado com 7,1 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M fc 0,9802. O branco não promoveu liberação do iodo.

Índice de Peróxido – 2 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adicionados 5,08g de amostra, 30mL de solução de ácido acético:clorofórmio 3:2, medidos em proveta, e 0,5mL de solução saturada de KI. Após permanecer em repouso por 1 minuto, adicionou-se 30mL de água destilada. O iodo liberado foi titulado com 3,1 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M fc 1,0098. O branco consumiu 0,3mL do sal.

Índice de Peróxido – 3 – Em um erlenmayer de rolha esmerilhada, foram adicionados 5,17g de amostra, 30mL de solução de ácido acético:clorofórmio 3:2, medidos em proveta, e 0,5mL de solução saturada de KI. Após permanecer em repouso por 1 minuto, adicionou-se 30mL de água destilada. O iodo liberado foi titulado com 7,9mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M fc 0,9987. O branco consumiu 1,8mL do sal.

GABARITO

Índice de Saponificação –

- 1 – 264,4;
- 2 – 289,58;
- 3 – 326,19

Índice de Acidez –

- 1 – 0,43 / 2,15g ác. oleico /Kg ;
- 2 – 0,34 / 1,72g ác. oleico /Kg ;
- 3 – 0,27 / 1,35g ác. oleico /Kg

Índice de Reichert-Meissl –

- 1 – 3,19;
- 2 – 3,95;
- 3 – 2,88

Índice de Iodo –

- 1 – 147,68;
- 2 – 124,44;
- 3 – 149,73

Índice de Polenske –

- 1 – 7,96;
- 2 – 2,34;
- 3 – 6,43

Índice de Peróxido –

- 1 – 6,63;
- 2 – 2,78;
- 3 – 5,89

Controle de qualidade físico-química... Lipídeos

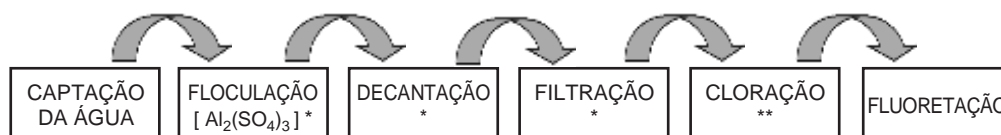
“Onde não há água, não há vida. . .”

A água é o componente mais abundante da superfície terrestre. Em média, 75% do globo terrestre é constituído de água. Desta fração, 97,6% compreendem os mares, 2,09% calotas polares e geleiras 0,29% água subterrânea e apenas 0,02% da água existente no planeta está disponível em rios e lagos na forma de água pura para o consumo.

A água, como solvente universal, sempre retém resíduos de matérias que entram em contato, como os sais inorgânicos, partículas em suspensão e microrganismos. Assim, o tratamento da água consiste em reduzir o teor destas substâncias que podem ser prejudiciais à saúde.

Nas estações de tratamento da água, esta passa por processos que visam a retirada de impurezas, sujidades e a sanitização da água, tornando-a própria para o consumo. Através de bombas, a água é retirada dos rios e lagos e segue para as estações de tratamento da água (ETA). Inicialmente ocorre a *clarificação* que compreende na *floculação*, onde há a adição de sulfato de alumínio, visando promover a aglutinação de impurezas formando precipitados facilmente removidos pelos processos de *decantação* e posterior *filtração*. Após esta etapa ocorre a sanitização da água através da cloração ou de agentes sanitizantes que apresentem a mesma eficiência do cloro. Como prevenção de cáries dentárias, a água de abastecimento público passa por fluoretação. É mantida em reservatórios durante o período de armazenamento sendo disponibilizada ao consumo através das canalizações.

Tratamento da água

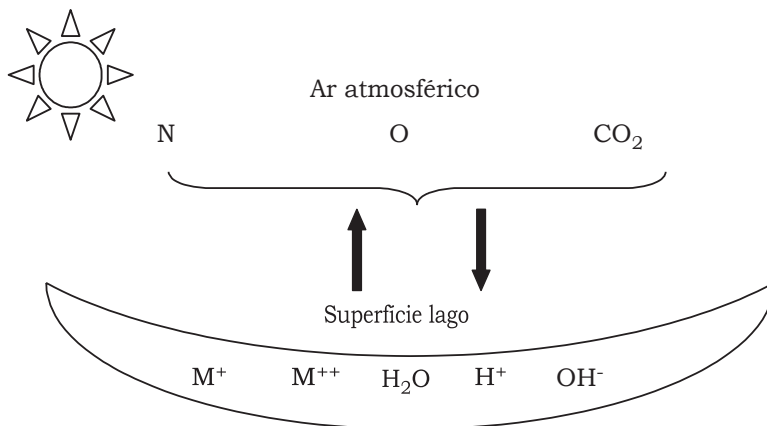


* - Etapas que compreendem o processo de CLARIFICAÇÃO da água

** - Sanitização da água

Composição química da água

Imagine um lago de águas cristalinas. Observando a água e pelo seu conhecimento de química, você se questiona se o líquido que está neste lago é apenas água.



Esta superfície do lago está em contato com o ar atmosférico, que é composto de diversos gases, 78% nitrogênio, 21% oxigênio, 1% outros gases. Esta mistura de gases entra em contato com a água dissolvendo-se neste meio, mantendo um perfeito equilíbrio.

Os seres vivos presentes no lago utilizam os gases da atmosfera para o seu processo metabólico com liberação do CO₂, que também se dissolve na água.

No fundo do lago existe o “solo”, material composto de substâncias inorgânicas representadas por metais e ametais que se dissolvem na água como sais inorgânicos, carbonatos, sulfatos, bicarbonatos, nitratos, entre outros.

Esta troca contínua faz com que a composição química da água seja rica em compostos que se apresentam em formas químicas com solubilidade compatível com este meio.

Assim, a água que é fornecida para o consumo é rica de sais representados por: carbonatos e bicarbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos; ferro, nitrogênio, entre outros.

Controle de qualidade

O controle de qualidade físico-químico da água é uma boa oportunidade para relembrar os conhecimentos da química analítica quantitativa. As análises feitas baseiam-se em reações de neutralização, precipitação, complexação e de oxi-redução.

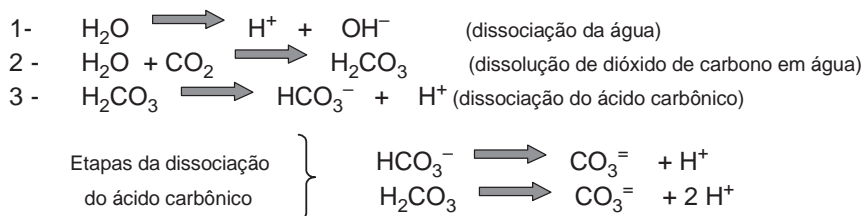
Na análise da qualidade da água são consideradas as etapas de tratamento da mesma, quanto à qualidade da água captada para o tratamento e também a inocuidade do produto quanto à presença de substâncias prejudiciais à saúde.

São analisados os teores de resíduos de pesticidas organofosforados, carbamatos, etilbenzeno, manganês, monoclorobenzeno, sulfeto de hidrogênio, surfactantes, tolueno, xileno, zinco, entre outros.

O teor de alumínio e cloro residual são feitos não só na água para consumo como também nas etapas de tratamento, a saber, após clarificação e cloração, respectivamente.

pH e alcalinidade

Conforme visto anteriormente, a presença do dióxido de carbono dissolvido na água favorece a formação de carbonatos e bicarbonatos, ocorrendo da seguinte forma:



Assim, observa-se que a água apresenta os íons H^+ , OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- e $\text{CO}_3^{=}$. As diferentes concentrações destes promovem uma variação do pH da água. Para a água destilada, considerada pura, as concentrações dos íons hidrogênio e hidroxila são iguais, assim $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, $\text{pH} = 7,0$. A água de abastecimento público tem pH variando de 6 a 9 de acordo com a legislação vigente.

A alcalinidade da água é determinada considerando a presença dos álcalis de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, todos expressos em CaCO_3 .

pH – o pH pode ser medido por um pHmetro ou fazendo uso de fita de pH universal. A medição com o pHmetro é a mais indicada.

Ajustar o pHmetro com solução tampão $\text{pH} = 7$. Em um becher, adicionar cerca de 50mL de amostra, realizar a medida do pH.

Alcalinidade – em um erlenmeyer, adicionar 50mL de amostra, 3 gotas do indicador de fenolftaleína. Aparecendo coloração que caracterize o meio alcalino, titular com solução de H_2SO_4 0,01M. Em seguida, adicionar 3 gotas do indicador de alaranjado de metila. Titular com a solução de H_2SO_4 0,01M até completa neutralização. Determinar o teor de alcalinidade da amostra em hidróxido, carbonatos e bicarbonatos expressando em $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ utilizando a tabela a seguir.

Resultado titulação	ALCALINIDADE		
	Hidróxido	Carbonato	Bicarbonato
P = 0	0	0	T
P < ½ T	0	2P	T - 2P
P = ½ T	0	2P	0
P > ½ T	2P - T	2 (T - P)	0
P = T	T	0	0

(P) – volume de H₂SO₄ 0,01M consumido na presença do indicador de fenolftaleína
(M) – volume de H₂SO₄ 0,01M consumido na presença do indicador de alaranjado de metila
(T) – P + M

Observações – Considerando que o resultado deve ser expresso em mg CaCO₃/L, para efeito de cálculo a reação que está ocorrendo é:



A tabela inicialmente informa o “volume” de solução ácida que está sendo necessário para a neutralização dos álcalis de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos. É possível observar a praticidade desta tabela, pois este volume informado corresponde ao teor de CaCO₃ em 50mL de amostra.

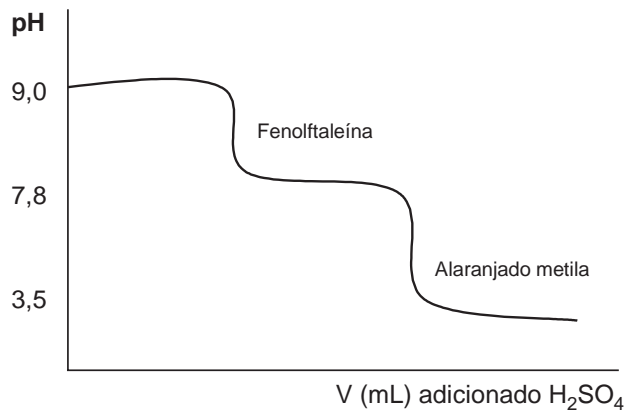
Na reação de neutralização, ocorre mudança de pH, no caso acima, a água está com pH alcalino, sendo titulada com solução ácida, o pH reduz até o ponto de equilíbrio verificado pela mudança de cor do indicador nesta faixa de pH.

Indicador de neutralização ou indicador ácido-base corresponde à substância que muda de cor de acordo com a concentração de íons hidrogênio na solução, ou seja, de acordo com o pH do meio. Esta mudança não é repentina, ocorre dentro de um pequeno intervalo de pH, que corresponde à faixa de viragem do indicador. Esta faixa de viragem é específica para cada indicador.

Indicador	Faixa do pH	Cor em meio ácido	Cor em meio alcalino
Fenolftaleína	8,3 - 10,0	incolor	rosa
Alaranjado de metila	2,9 - 4,6	vermelho	laranja

Como o pH da água corresponde a uma mistura de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, o uso de dois indicadores em faixa de pH distinto caracteriza os meios de bases mais fortes (hidróxidos) e mais fracas (carbonatos e bicarbonatos).

A curva de titulação correspondente a esta análise está representada a seguir. Observam-se dois pontos de viragem, um identificado na presença da fenolftaleína e outro na presença do alaranjado de metila.



Representação da Curva de Neutralização da água na presença da fenolftaleína e do alaranjado de metila

Dureza

A dureza corresponde ao teor de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na água. Estes metais, sob a forma de sais dissolvidos podem interferir em alguns processos tecnológicos, pois aumentam o ponto de ebulição da água, que é de 100°C e também interferem no processo de limpeza dos utensílios.

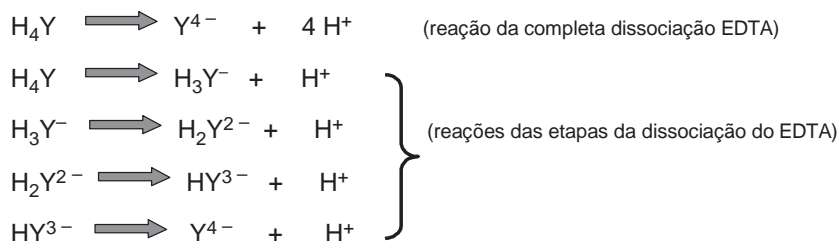
Um dos processos tecnológicos mais comuns aplicados na indústria de alimentos é a pasteurização visando a inativação enzimática e microbiana. Na programação deste processo são considerados o tempo, a pressão e a temperatura. Sendo a água rica em sais de metais, há um aumento do ponto de ebulição, assim a temperatura programada para o processo de pasteurização pode não ser alcançada e com isto interferir em todo o processamento do alimento.

Os sabões são produtos à base de sais de ácidos graxos, que em solução aquosa se dissociam favorecendo a solubilidade das gorduras nas espumas formadas. A água dura, rica em sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, dificulta a dissolução dos sabões, dificultando a formação da espuma e com isto os processos de limpeza.

Em um erlenmeyer, adicionar 50mL da amostra, 5mL de solução tampão pH 10 e 0,3g do indicador de eriocromo preto T. Titular com solução de EDTA 0,01M até completa complexação dos metais. Expressar o teor de dureza na amostra em mg de CaCO_3 /L

Padronizar o EDTA 0,01M adicionando em erlenmeyer 20mL de solução padrão de CaCO_3 1g/L, 5mL de solução tampão pH = 10,0 e indicador eriocromo preto T.

O EDTA é um ácido poliprótico que se dissocia conforme a seguir:



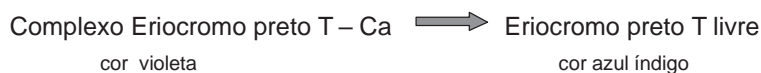
Em solução aquosa o EDTA está presente sob a forma de cinco compostos químicos : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} .

Considerando que a dureza é expressa em mg de CaCO_3 /L , a reação de complexação com EDTA ocorre conforme a seguir:



O cálcio é complexado com EDTA apenas na forma H_2Y^{2-} , por isto é necessário o tamponamento do meio para que esta espécie química da dissociação do EDTA seja a predominante.

O eriocromo preto T também complexa o cálcio, mas a constante de estabilidade deste complexo é menor que a do complexo Ca-EDTA. Assim, na presença do EDTA o cálcio é sequestrado por este, deixando o eriocromo preto T livre.

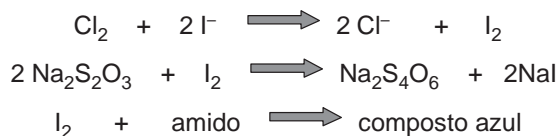


f Sólidos dissolvidos totais

Transferir para uma cápsula previamente tarada 100mL de amostra. Evaporar em banho-maria até quase securo. Secar em estufa a 105°C por 1 hora. Esfriar em dessecador. Pesar.

f Cloro residual

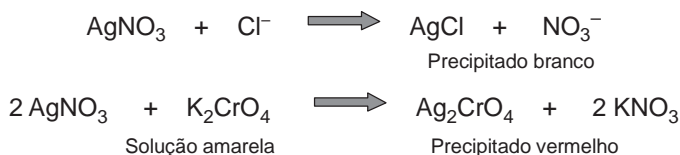
Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, adicionar 100mL de amostra, 5mL de ácido acético glacial, pH deve ficar entre 3 e 4. Adicionar 1g de KI. Titular com solução de tiosulfato de sódio 0,001M até coloração amarelo palha. Adicionar 1mL de solução de amido 1%. Prosseguir a titulação até completo descoloramento. Realizar um branco substituindo a amostra por água destilada.



O cloro residual é reduzido a cloreto em meio ácido, com a oxidação do iodo, coloração marrom. Conforme o iodo é reduzido a iodeto pela oxidação do tiosulfato de sódio, a coloração marrom vai clareando, ficando amarelo palha. Ao adicionar o amido, este forma composto de adição com o iodo, de cor azul, facilitando a visualização do término da reação.

f Cloreto

Em um erlenmeyer, adicionar 50mL de amostra e 5 gotas de solução de K_2CrO_4 5%. Titular com solução de $AgNO_3$ 0,01M até precipitação do cromato de prata.

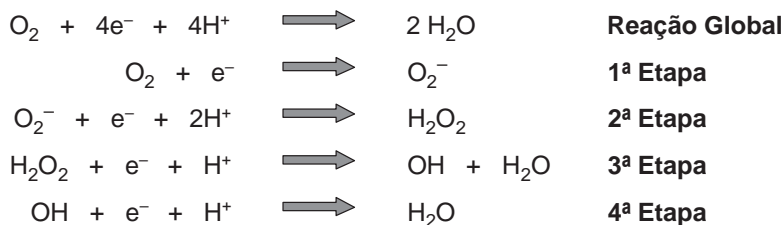


A reação de precipitação do nitrato de prata ocorre tanto com o cloreto quanto com o cromato. Como a constante de solubilidade do cloreto de prata ($K_{sol} = 1,2 \times 10^{-10}$) é maior que a do cromato de prata ($K_{sol} = 1,7 \times 10^{-12}$), a reação inicial da prata com o cloreto é favorecida para em seguida ocorrer a reação com o cromato, que atua como um indicador do ponto final da reação.

f Oxigênio ConSumido

Foi mencionado anteriormente que há uma troca de gases do ar atmosférico com a superfície de um lago, assim como o uso do oxigênio no processo metabólico dos seres vivos daquele habitat. Quando o consumo do oxigênio aumenta, um desequilíbrio no meio certamente está ocorrendo. O consumo do oxigênio é aumentado em processos de degradação da matéria orgânica (animal em decomposição), o que modificará a flora microbiana, tornando a água imprópria ao consumo.

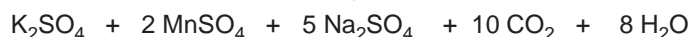
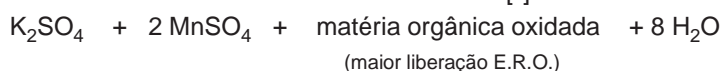
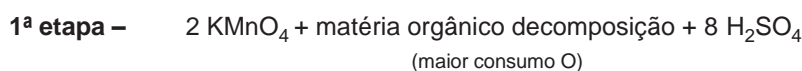
Durante o processo respiratório, o oxigênio passa por sucessivas reações de redução levando à formação da água. Ocorre formação de espécies altamente reativas, oxidantes que para se estabilizarem imediatamente reagem. Estas são denominadas de Espécies Reativas do Oxigênio (E.R.O.), sendo algumas delas também Radicais Livres (RL).



Reações de Formação das E.R.O.

O processo de deterioração leva ao aumento do consumo de oxigênio, com isto há maior liberação das E.R.O., levando ao aumento da ação oxidativa do meio. Estas espécies químicas podem levar a reações indesejáveis ao organismo humano, o que torna a água imprópria ao consumo. O teor de oxigênio consumido é expresso em mg O/L.

Em um erlenmayer, adicionar 100mL de água, 5mL de H₂SO₄ 2,5M e 5mL de KMnO₄ 0,0025M. Colocar em banho-maria por 30 minutos. Caso ocorra o descolorimento total do permanganato, adicionar novamente 5mL do reagente e levar em banho-maria por mais 30 minutos. Retirar do aquecimento e adicionar igual volume de Na₂C₂O₄ 0,00625M. Agitar. Titular com solução de KMnO₄ 0,0025M até leve coloração rosa.



1ª etapa – Durante o aquecimento em banho-maria, ocorre a redução do permanganato pela ação do oxigênio.

2ª etapa – Ao ser adicionado o oxalato de sódio, todo o permanganato que não reagiu na 1ª reação é reduzido, descolorando totalmente a solução.

3ª etapa – Nesta etapa, o excesso de oxalato de sódio é oxidado pela adição do permanganato. Este processo caracteriza uma reação de duplo resto.

☞ Ferro

Em um becher, adicionar 50mL da amostra. Aquecer em bico de Bunsen até redução do volume para cerca de 5mL. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 50mL. Adicionar 1mL de solução de hidroxilamina 10%, 10mL de solução tampão (acetato amônia/ácido acético) pH 4, 2mL de solução de orto-fe-

nantrolina 0,1%. Completar o volume, homogeneizar. Aguardar 15 minutos para o desenvolvimento máximo da cor. Realizar leitura em espectrofotômetro a 550nm. Em paralelo, traçar curva analítica do ferro concentrações 0,2 à 2,0 mcg Fe/mL.

O ferro II é complexado com a ortofenantrolina em pH 4 desenvolvendo cor. A hidroxilamina é adicionada para reduzir todo o ferro da amostra a FeII.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

ALCALINIDADE – em um erlenmayer, foram adicionados 50mL da amostra, 3 gotas do indicador de fenolftaleína. Titulou-se com 0,8mL de H₂SO₄ 0,01M $f_c = 1,02266$. Em seguida, adicionou-se 3 gotas do indicador de alaranjado de metila. Titulou-se com a 2,3mL de H₂SO₄ 0,01M $f_c = 1,02266$ até completa neutralização. Determinar o teor de alcalinidade da amostra em hidróxido, carbonatos e bicarbonatos expressando em mg CaCO₃/L utilizando a tabela a seguir.

Resultado titulação	ALCALINIDADE		
	Hidróxido	Carbonato	Bicarbonato
P = 0	0	0	T
P < ½ T	0	2P	T - 2P
P = ½ T	0	2P	0
P > ½ T	2P - T	2 (T - P)	0
P = T	T	0	0

(P) – volume de H₂SO₄ 0,01M consumido na presença do indicador de fenolftaleína

(M) – volume de H₂SO₄ 0,01M consumido na presença do indicador de alaranjado de metila

(T) – P + M

Valor de P = 0,8

Valor de M = 2,5

Valor de T = 3,0

½ T = 1,5,

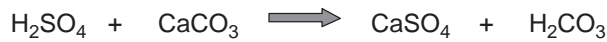
Logo P < ½ T, então

Hidróxido – 0

Carbonato – 2P

Bicarbonato T – 2P

Carbonato – 2P - Considerando a reação



Teremos :

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = \text{N}^\circ \text{ mol CaCO}_3$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 0,01 \times 1,02266 \times 1,6$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 0,0163626, \text{ assim}$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol CaCO}_3 = 0,0163626$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol CaCO}_3 = \text{massa} / \text{Mol},$$

$$\text{Massa} = 0,0163626 \times 100$$

$$\text{Massa} = 1,63626 \text{ mg CaCO}_3$$

$$1,63626 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ ——— } 50 \text{ mL de água}$$

$$X \text{ mg de CaCO}_3 \text{ ——— } 1000 \text{ mL de água}$$

$$X = 32,73 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

Teor de carbonato amostra - 32,73mg CaCO₃/L

Bicarbonato – T – 2P

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = \text{N}^\circ \text{ mol CaCO}_3$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 0,01 \times 1,02266 \times 1,4$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 0,014317, \text{ assim}$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol CaCO}_3 = 0,014317$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol CaCO}_3 = \text{massa} / \text{Mol},$$

$$\text{Massa} = 0,014317 \times 100$$

$$\text{Massa} = 1,4317 \text{ mg CaCO}_3$$

$$1,4317 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ ——— } 50 \text{ mL de água}$$

$$X \text{ mg de CaCO}_3 \text{ ——— } 1000 \text{ mL de água}$$

$$X = 28,63 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

Teor de bicarbonato amostra – 28,63mg CaCO₃/L

H₂SO₄ 0,01M

$$f_c = 1,02266$$

Fenolftaleína –
0,8mL

Alaranjado metila
– 2,3mL



50mL água

DUREZA – Em um erlenmeyer, foram adicionados 50mL da amostra, 5mL de solução tampão pH 10 e 0,3g do indicador de eriocromo preto T. Titulou-se com 5,4mL de EDTA 0,01M até completa complexação dos metais.

Na padronização do EDTA 0,01M 21,05mg de CaCO_3 consumiu 18,3mL do reagente.

5,4mL
EDTA
0,01M



50mL de água

Sabendo que:

18,3 mL EDTA 0,01M complexou 21,05 mg CaCO_3 , teremos :

$$\begin{array}{l} 18,3 \text{ mL EDTA } 0,01\text{M} \text{ ————— } 21,05 \text{ mg } \text{CaCO}_3 \text{ c} \\ 5,4 \text{ mL EDTA } 0,01\text{M} \text{ ————— } X \text{ mg } \text{CaCO}_3 \text{ c} \end{array}$$

$$X = 6,2115 \text{ mg } \text{CaCO}_3 \text{ c}$$

$$\begin{array}{l} 6,2115 \text{ mg de } \text{CaCO}_3 \text{ ——— } 50 \text{ mL de água} \\ X \text{ mg de } \text{CaCO}_3 \text{ ——— } 1000 \text{ mL de água} \end{array}$$

$$X = 124,23 \text{ mg } \text{CaCO}_3$$

DUREZA – 124,23mg CaCO_3

CLORETO – Em um erlenmeyer, foram adicionados 50mL da amostra e 5 gotas de solução de K_2CrO_4 5%. Titulou-se com 2,3mL de solução de AgNO_3 0,01M $f_c = 0,9954$ até precipitação do cromato de prata.



2,3mL AgNO_3
0,01M
 $f_c = 0,9954$



50mL de água

Considerando a estequiometria da reação, sabe-se que:

1 mol AgNO_3 reage com 1 mol Cl^-

$$\text{N}^\circ \text{ mol } \text{AgNO}_3 = 0,01 \times 0,9954 \times 0,0023$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol } \text{AgNO}_3 = 0,00002289$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol } \text{Cl}^- = 0,00002289$$

$$\text{N}^\circ \text{ mol } \text{Cl}^- = \text{massa} / \text{Mol},$$

logo,

$$m \text{Cl}^- = 0,00002289 \times 35,5 = 0,0008127\text{g}$$

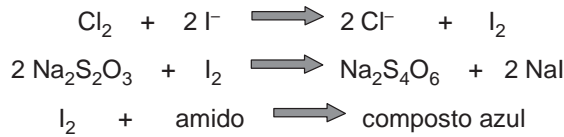
$$\text{Cl}^- = 0,8127\text{mg } \text{Cl}^-$$

$$0,8127\text{mg } \text{Cl}^- \text{ ——— } 50\text{mL água}$$

$$X \text{ mg } \text{Cl}^- \text{ — } 1000\text{mL água}$$

X = 16,5 mg Cl^-/L

COLOR RESIDUAL – Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, foram adicionados 100mL de amostra, 5mL de ácido acético glacial e 1g de KI. Na titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M $f_c = 0,9864$ o volume consumido foi de 3,3mL. V branco = 0mL



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M
 $f_c = 0,9864$
 $V = 3,3\text{mL}$



100mL de água

N° mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,001 \times 0,9864 \times 3,3$

N° mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,00325512$

Considerando a estequiometria da reação:

2 mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reage com 1 mol I_2 , assim

2 mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ——— 1 mol I_2 , assim

0,00325512 mmols $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ——— X mmol I_2

X = 0,00162756 mmol I_2

Considerando que cada mol de I_2 é formado por 1 mol de Cl_2 então:

1 mol I_2 ——— 1 mol Cl_2

0,00162756 mmol I_2 ——— X mmol Cl_2

X = 0,00162756 mmol Cl_2

massa de $\text{Cl}_2 = 0,00162756 \times 70$

massa de $\text{Cl}_2 = 0,11393$ mg Cl_2

0,11393mg Cl_2 ——— 100 mL água

X g Cl_2 ——— 1000 mL água

X = 1,14mg Cl_2/L

FERRO – Em um becher, foram adicionados 50mL de água, o volume foi reduzido a cerca de 2mL com aquecimento em bico de Bunsen. Foi feita a transferência quantitativa para balão volumétrico de 50mL e adicionados reagentes específicos para a complexação do ferro com ortofenantrolina. A absorvância em 550nm foi de 0,335. O branco apresentou $A = 0,023$.

Equação da reta – $Y = 0,055X + 0,0068$ – X mcg Fe/mL

Observação : Na seção de massas alimentícias foi feita a explicação da obtenção da equação da reta através da regressão linear.

$Y = 0,055X + 0,0068$, sendo Y absorvância, então:

$0,312 = 0,055X + 0,0068$ X = 5,5491 mcg Fe/mL

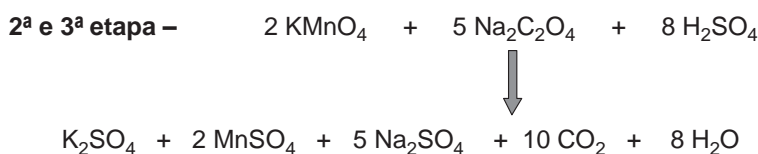
5,5491mcg Fe ——— 1mL de solução

X mcg Fe ——— 50mL de solução (volume do B.V.)

$X = 277,455 \text{ mcg Fe} / 50 \text{ mL solução}$
 (o ferro desta solução é proveniente da amostra 50 mL), logo:
 $277,455 \text{ mcg ferro} \text{ ——— } 50 \text{ mL água}$
 $X \text{ mcg ferro} \text{ ——— } 1000 \text{ mL água}$

$$X = 5549,1 \text{ mcg Fe/L} = 5,55 \text{ mg Fe/L}$$

OXIGÊNIO CONSUMIDO – Em um erlenmeyer, foram adicionados 100mL de água, 5mL de H_2SO_4 2,5M e 5mL de KMnO_4 0,0025M $fc = 1,09987$. Colocou-se em banho-maria por 30 minutos. Foram adicionados 5mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,00625M $fc = 1,123$. Titulou-se com 2,3mL de KMnO_4 0,0025M $fc = 1,09987$ até leve coloração rosa.



O que é conhecido:

Nº mmol KMnO_4 inicial = $5 \times 0,0025 \times 1,09987$

Nº mmol KMnO_4 inicial = 0,0137484

Nº mmol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adicionado = $5 \times 0,00625 \times 1,123$

Nº mmol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adicionado = 0,035094

Nº mmol KMnO_4 titulação = $2,3 \times 0,0025 \times 1,09987$

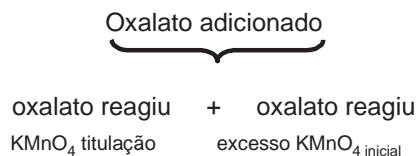
Nº mmol KMnO_4 titulação = 0,0063243

2,3mL
 KMnO_4 0,0025M
 $fc = 1,09987$

Na titulação o KMnO_4 reagiu com $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seguindo a estequiometria:

$$\begin{array}{l}
 2 \text{ mol KMnO}_4 \text{ ——— } 5 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{ então} \\
 0,0063243 \text{ mmol KMnO}_4 \text{ ——— } X \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\
 X = 0,0158108 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4
 \end{array}$$

Considere:



então:

$$\begin{array}{l}
 0,035094 = 0,0158108 + \text{Nº mmol oxalato reagiu excesso KMnO}_4 \text{ inicial} \\
 \text{Nº mol oxalato reagiu excesso KMnO}_4 \text{ inicial} = 0,0192832
 \end{array}$$

Pela estequiometria

$$\begin{array}{l}
 2 \text{ mol KMnO}_4 \text{ ——— } 5 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{ então} \\
 X \text{ mmol KMnO}_4 \text{ ——— } 0,0192832 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\
 X = 0,0077133 \text{ mmol KMnO}_4
 \end{array}$$



100mL de água
 5mL KMnO_4
 0,0025M
 $fc = 1,09987$
 5mL $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 0,00625M
 $fc = 1,123$

Considere:

Permanganato inicial

Permanganato excesso + Permanganato reagiu oxigênio
reagiu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mat. orgânica) liberando O_2

então :

$0,0137484 = 0,0077133 + \text{Permanganato reagiu oxigênio}$
(mat. orgânica) liberando O_2

Permanganato reagiu oxigênio (mat orgânica), liberando $\text{O}_2 = 0,006035$

Considere a estequiometria:

$4 \text{ mol KMnO}_4 \text{ ————— } 5 \text{ mol O}_2$, então
 $0,006035 \text{ mmol KMnO}_4 \text{ ————— } X \text{ mmol O}_2$,
 $X = 0,0075438 \text{ mmol O}_2$

massa de oxigênio = $0,0075438 \times 32$

massa de oxigênio = $0,2414 \text{ mg}$

$0,2414 \text{ mg de oxigênio ——— } 100 \text{ mL água}$

$X \text{ mg de oxigênio ——— } 1000 \text{ mL água}$

$X = 2,41 \text{ mg oxigênio/L}$

EXERCÍCIOS

Alcalinidade

- 1 – 50 mL de água na presença de fenolftaleína consumiu de H_2SO_4 0,01 M $f_c = 0,99873, 2 \text{ mL}$. Com o alaranjado de metila o consumo foi de 0,9 mL.
- 2 – 50 mL de água na presença de fenolftaleína consumiu de H_2SO_4 0,01 M $f_c = 0,99552, 1 \text{ mL}$. Com o alaranjado de metila o consumo foi de 4,8 mL.
- 3 – 50 mL de água na presença de fenolftaleína consumiu de H_2SO_4 0,01 M $f_c = 1,08541, 4 \text{ mL}$. Com o alaranjado de metila o consumo foi de 1,6 mL.

Dureza

- 4 – 50mL de água na presença do indicador de eriocromo preto T e em meio tamponado pH=10 consumiu 4,2mL de EDTA 0,01M $f_c = 0,9857$. Na padronização do EDTA 20mL de solução padrão de CaCO_3 1,18mg/mL o consumo do EDTA foi 21,9mL.
- 5 – 100mL de água na presença do indicador de eriocromo preto T e em meio tamponado pH=10 consumiu 8,3mL de EDTA 0,01M $f_c = 1,186$. Na padronização do EDTA 10mL de solução padrão de CaCO_3 0,2%(p/v) o consumo do EDTA foi 24,7mL.
- 6 – 50mL de água na presença do indicador de eriocromo preto T e em meio tamponado pH=10 consumiu 7,2mL de EDTA 0,01M $f_c = 0,9932$. Na padronização do EDTA 20mL de solução padrão de CaCO_3 1,19g/L o consumo do EDTA foi 19,8mL.
- 7 – Considerando que o teor de dureza de uma amostra é de 247,35mg CaCO_3 /L, e que na padronização do EDTA 0,01M $f_c = 0,9876$ o consumo foi de 14,3mL na titulação de 21,31mg CaCO_3 , determine o volume necessário do EDTA para reagir com os metais presentes em 50mL de amostra.

Cloretos

- 8 – 50mL de amostra consumiu 7,3mL de AgNO_3 0,01M $f_c = 0,9957$ na presença de K_2CrO_4 .
- 9 – 20mL de uma calda de legumes enlatados foi diluído a 250mL. 10mL desta solução, na determinação do teor de NaCl, consumiu 4,3mL de AgNO_3 0,01M $f_c = 0,9968$ na presença de K_2CrO_4 . Determine o teor % de NaCl na calda.
- 10 – Considerando que o teor de cloreto em uma amostra de água é de 235mg/L, determine o volume necessário de AgNO_3 0,01M $f_c = 1,0887$ na titulação de 50mL de amostra em presença do indicador de cromato de potássio.

Cloro Residual

- 11 – 100mL de amostra em meio de ácido acético glacial e na presença de KI consumiu de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M $f_c = 1,0369$ 5,9mL.

- 12 – 100mL de amostra em meio de ácido acético glacial e na presença de KI consumiu de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M $f_c = 0,9876$ 2,3mL.
- 13 – 100mL de amostra em meio de ácido acético glacial e na presença de KI consumiu de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M $f_c = 0,995$ 4,7mL.
- 14 – Sabendo que o teor de cloro residual em uma amostra de água é de 1,57mg/L, determine o consumo necessário de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001M $f_c = 1,125$ para reduzir o iodo liberado da reação de 100mL de água na presença de KI em meio de ácido acético.

Oxigênio Consumido

- 15 – 100mL de amostra em presença de 5mL de KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,0257$ e 5mL de H_2SO_4 2,5M foram mantidos em banho-maria por 30 minutos. Após, foram adicionados 5mL de solução de ácido oxálico 0,00625M $f_c = 0,9984$. Na titulação do excesso do ácido foram consumidos 2,9mL KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,0257$.
- 16 – 100mL de amostra em presença de 5mL de KMnO_4 0,0025M $f_c = 0,9862$ e 5mL de H_2SO_4 2,5M foram mantidos em banho-maria por 30 minutos. Após, foram adicionados 5mL de solução de ácido oxálico 0,00625M $f_c = 1,0058$. Na titulação do excesso do ácido foram consumidos 3,3mL KMnO_4 0,0025M $f_c = 0,9862$.
- 17 – 100mL de amostra em presença de 5mL de KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,007$ e 5mL de H_2SO_4 2,5M foram mantidos em banho-maria por 30 minutos. Após, foram adicionados 5mL de solução de ácido oxálico 0,00625M $f_c = 1,1008$. Na titulação do excesso do ácido foram consumidos 1,8mL KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,007$.
- 18 – 100mL de amostra em presença de 5mL de KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,1009$ de H_2SO_4 2,5M foram mantidos em banho-maria por 30 minutos. Como foi verificado o descoramento total, foram adicionados mais 5mL de KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,1009$ e novamente levado ao banho-maria. Após, foram adicionados 10mL de solução de ácido oxálico 0,00625M $f_c = 0,9965$. Na titulação do excesso do ácido foram consumidos 2,9mL KMnO_4 0,0025M $f_c = 1,1009$.

Gabarito

- 1 - hidróxido – 45,94mg CaCO_3/L ;
carbonato – 35,95 mg CaCO_3/L ;
bicarbonato 0 mg CaCO_3/L
- 2 - hidróxido – 0mg CaCO_3/L ;
carbonato – 83,62 mg CaCO_3/L ;
bicarbonato 53,76 mg CaCO_3/L
- 3 - hidróxido – 0mg CaCO_3/L ;
carbonato – 60,78 mg CaCO_3/L ;
bicarbonato 4,34 mg CaCO_3/L
- 4 - 90,52 mg CaCO_3/L
- 5 - 67,21 mg CaCO_3/L
- 6 - 173,09 mg CaCO_3/L
- 7 - 8,3 mL
- 8 - 51,61 mg Cl/L
- 9 - 0,31% (p/v) NaCl
- 10 - 30,4mL
- 11 - 2,14mg Cl_2/L
- 12 - 3,18mg Cl_2/L
- 13 - 1,64mg Cl_2/L
- 14 - 4 mL
- 15 - 3,11mg O_2/L
- 16 - 3,16mg O_2/L
- 17 - 1,34mg O_2/L
- 18 - 4,24mg O_2/L

Bebidas estimulantes

São consideradas bebidas estimulantes os produtos que apresentam em sua composição a cafeína. A cafeína é uma trimetilxantina que age no sistema nervoso central, estimulando-o. Os produtos que naturalmente contêm em sua composição a cafeína são: guaraná, chá preto, erva mate, cacau e bebidas à base de Noz de cola.

Por definição, café torrado é o endosperma (grão) beneficiado do fruto maduro de espécies do gênero *Coffea*, como *Coffea arábica L.*, *Coffea liberica Hiern*, *Coffea canephora Pierre (Coffea robusta Linden)*, submetido a tratamento térmico até atingir o ponto de torra escolhido. O chá é o produto constituído de uma ou mais partes de espécie(s) vegetal(is) inteira(s), fragmentada(s) ou moída(s), com ou sem fermentação, tostada(s) ou não, constantes do **Regulamento Técnico de Espécies Vegetais para o Preparo de Chás**. Erva-mate é o produto constituído exclusivamente pelas folhas e ramos de *Ilex paraguariensis St. Hil.*, obtido por processo de secagem e fragmentação destinado ao preparo do “chimarrão” ou “tererê” podendo ser adicionado de açúcar.

No controle da qualidade das bebidas: café, chá e erva-mate, o objetivo é avaliar o insumo ativo utilizado, considerando suas características e se o mesmo não passou por nenhum processo de extração anterior.

Controle de qualidade

Umidade – Em uma cápsula previamente tarada, adicionar cerca de 5g de amostra. Colocar em estufa a 105°C por 1 hora. Retirar e colocar em dessecador. Resfriar. Pesar. Repetir o procedimento até peso constante. Pode-se realizar o processo de secagem até peso constante ou através de três pesadas consecutivas.

RMF – Em um cadinho previamente tarado, adicionar cerca de 2g de amostra. Promover a combustão em bico de Bunsen. Colocar em mufla a 550°C por um período mínimo de 2 horas. Resfriar em dessecador. Pesar.

RMF insolúvel em HCl 10%(v/v) – dissolver o RMF obtido anteriormente com 10mL de solução de HCl 10%(v/v). Filtrar em papel de filtro previamente tarado. Secar em estufa a 105°C. Resfriar em dessecador. Pesar.

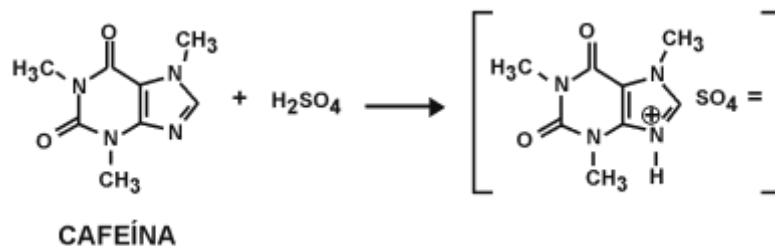
Observações: no processo de obtenção do café, chá e erva-mate o grão passa por beneficiamento que consta de torrefação. A umidade do grão é reduzida em tal tratamento. Quanto ao RMF, verifica-se que como qualquer alimento, os grãos possuem teor próprio de substâncias inorgânicas, assim esta fração pode estar alterada quando há misturas de outros grãos e compostos, um exemplo é a presença de gravetos na erva-mate.

Extrato aquoso – colocar 2g de amostra em tubo refrigerante. Adicionar 200mL de água quente. Adapte o tubo refrigerante ao refrigerador de refluxo e aqueça por 1 hora. Transferir quantitativamente a solução para balão volumétrico de 500mL. Resfriar. Completar o volume com água. Filtrar. Adicionar 50mL do filtrado em cápsula tarada previamente. Evaporar em banho-maria até secagem. Secar em estufa a 105°C por 1 hora. Resfriar em dessecador. Pesar.

Esta análise avalia os compostos solúveis em água, e aqui ocorre uma extração “exaustiva” destes componentes. Após a extração, a desidratação é feita, no sentido de obter o extrato proveniente da bebida. Caso o produto tenha fraude por adição de outros compostos que não os originais, haverá uma alteração neste extrato, caracterizando fraude ou processamento inadequado.

Cafeína – o método se fundamenta na solubilização da cafeína em meio ácido e posterior extração por solvente.

Adicionar em becher 2g de amostra. Cuidadosamente, evitando formação de grumos, adicionar 4mL de H₂SO₄ concentrado. Homogeneizar com auxílio de bastão de vidro. Aquecer em banho-maria por 15 minutos. Adicionar 50mL de água fervente. Aquecer por mais 15 minutos. Filtrar quantitativamente para funil de separação utilizando água acidulada com ácido sulfúrico. Neutralizar com 20mL de solução de NaOH 40%. Esfriar. Adicionar 30mL de clorofórmio. Agitar. Aguardar a separação das camadas. Receber a camada orgânica em balão de fundo chato de 250mL previamente tarado. Repetir a extração com mais três porções de 30mL de clorofórmio. Destilar o clorofórmio. Secar o balão em estufa a 105°C por 1 hora. Resfriar em dessecador. Pesar.



Com a adição do ácido sulfúrico é formado o sulfato da cafeína, facilitando sua dissolução em meio aquoso. Com a neutralização, a cafeína volta à sua forma neutra favorecendo a extração da mesma pelo clorofórmio.

Observações: as determinações de extrato aquoso e de cafeína estão relacionadas com as substâncias ativas dos grãos, assim a fraude por adição de outros tipos de grãos ou uma prévia extração promove a diminuição destas frações.

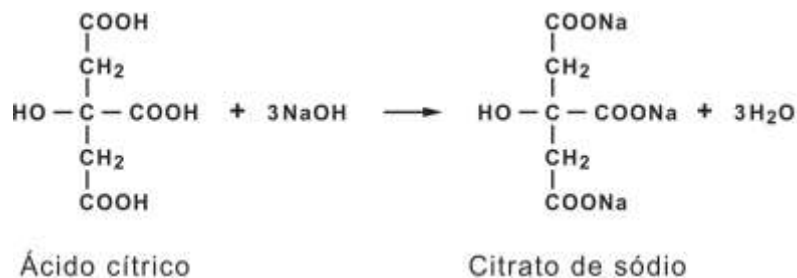
A cafeína é uma molécula que apresenta átomos de nitrogênio em sua composição; assim é possível fazer a determinação do teor de cafeína através do método de Kjeldahl. É importante ressaltar que, ao aplicar este método diretamente, ou seja, promovendo a digestão da amostra para posterior destilação, estará sendo determinado o teor total de nitrogênio, tanto das proteínas quanto da cafeína. Mas este método pode ser aplicado no produto após a extração da cafeína, não tendo assim a interferência das proteínas.

Refrigerantes

Refrigerante é a bebida gaseificada, obtida pela dissolução em água potável, de suco ou extrato vegetal de sua origem, adicionada de açúcares.

No controle da qualidade deste produto é verificado, em geral, a concentração do insumo ativo, o teor de acidez e dos açúcares totais. No caso de refrigerante à base de noz de cola, além das determinações mencionadas, também é feito o teor de cafeína.

Acidez – em um erlenmayer, adicionar 10mL da amostra desgasificada. Neutralizar frente ao indicador de fenolftaleína com solução alcalina 0,01M. Determinar o teor de acidez.

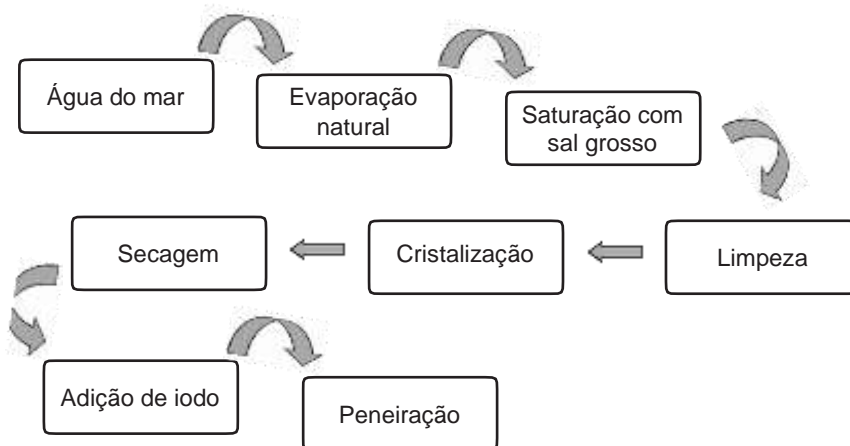


Açúcares totais – Em um becher, adicionar 10mL de amostra desgaseificada, 20mL de água destilada, 2mL de HCl concentrado. Aquecer até ebulição mantendo por 2 minutos. Resfriar em água corrente. Neutralizar com solução de NaOH 10%. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL. Completar o volume e homogeneizar. Transferir para uma bureta. Em um erlenmayer, adicionar 5mL da solução de Fehling A + 5mL da solução de Fehling B, cerca de 20mL de água, levar à ebulição. Em constante ebulição titular. Determinar o teor de açúcares redutores totais.

Conforme já mencionado em outras seções, promove-se a hidrólise ácida da sacarose e posterior redução do Fehling pelos açúcares redutores.

O sal é o produto da evaporação completa da água do mar. O sal marinho obtido é rico em micro partículas orgânicas de algas e de sais minerais, naturalmente retidos. No processo do refino deste produto, são retiradas estas “impurezas”, que para alguns estudiosos corresponde a uma rica fonte de substâncias com ação funcional.

Na elaboração do sal, inicialmente é feita a *evaporação natural* da água do mar. Na salmoura resultante, se faz uma *saturação com sal grosso* e em seguida o processo de *limpeza*, que consiste na retirada das impurezas antes de ser levada aos evaporadores, onde se inicia o processo de *crystalização*. Os cristais obtidos passam por *secagem* a uma temperatura de aproximadamente 400°C. Em seguida, o sal recebe a *adição do iodo*, sob a forma de iodato de potássio (KIO_3) e passa por processos de peneiração. Os tamanhos dos cristais classificam os diferentes tipos de sal.



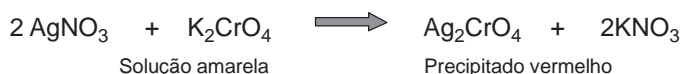
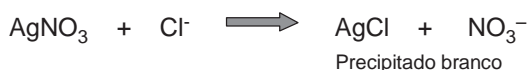
Controle de qualidade

Umidade – Em uma cápsula previamente tarada, adicionar cerca de 5g de amostra. Colocar em estufa a 105°C por 1 hora. Retirar e colocar em dessecador. Resfriar. Pesar. Repetir o procedimento até peso constante. Pode-se realizar o pro-

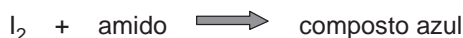
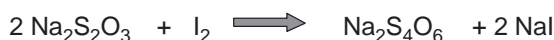
cesso de secagem até peso constante ou através de três pesadas consecutivas.

Insolúveis na água – Em um becher, adicionar 5g de amostra e 50mL de água destilada morna. Filtrar quantitativamente em papel de filtro previamente tarado. Secar o papel de filtro em estufa a 105°C por 1 hora. Resfriar em dessecador. Pesar. *Observações* : os teores de umidade e insolúveis em água estão relacionados ao processamento tecnológico e ao armazenamento do produto. A umidade pode estar alterada pela capacidade higroscópica do sal, e os insolúveis associados a uma falha na etapa de limpeza do processamento tecnológico.

Cloretos – Em um erlenmeyer, adicionar 20mL de solução de sal a 0,5% (p/v) e 5 gotas de solução de K_2CrO_4 5%. Titular com solução de $AgNO_3$ 0,1M até precipitação do cromato de prata.



Iodo sob a forma de iodato – Em um becher, pesar 10g da amostra. Dissolver com água destilada. Transferir quantitativamente para erlenmeyer. Adicionar 5mL de H_2SO_4 2M, cerca de 0,1g de KI e 2mL de solução de amido 1%(p/v). Titular o iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio 0,0025M.



O iodato presente na amostra é reduzido liberando iodo para o meio, também formado pela oxidação do iodeto. Na presença do amido, o iodo forma um composto por adição de coloração azul. Na titulação com o tiosulfato, o iodo é reduzido a iodeto e o tiosulfato oxidado descolorando a solução.

EXERCÍCIO EXPLICATIVO

iodo sob a forma de iodato – Em um becher, foram adicionados 10,49g da amostra que foi dissolvida e transferida quantitativamente para erlenmeyer. Foram adicionados 5mL de H₂SO₄ 2M., cerca de 0,1g de KI e 2mL de solução de amido 1%(p/v), como indicador. O iodo liberado foi titulado com 2,5mL de solução de Na₂S₂O₃ 0,0025M fc = 0,9568.

2,5mL
Na₂S₂O₃
0,0025M
fc 0,9568



10,49g
amostra

Considere a estequiometria da reação:



2 mols Na₂S₂O₃ reage com 1 mol I₂

$$\text{N}^\circ \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,5 \times 0,0025 \times 0,9568$$

$$\text{N}^\circ \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,00598$$

$$2 \text{ mols Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 1 \text{ mol I}_2$$

$$0,00598 \text{ mmols Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } X \text{ mol I}_2$$

$$\mathbf{X = 0,00299 \text{ mmol I}_2}$$

Considere a estequiometria da reação:



1 mol KIO₃ libera 3 mols de I₂ logo,

1 mol KIO₃ ——— 3 mols de I₂

$$X \text{ mmol KIO}_3 \text{ ——— } 0,00299 \text{ mmols de I}_2$$

$$\mathbf{X = 0,000996666 \text{ mmol KIO}_3}$$

1 mol KIO₃ ——— 127g Iodo

0,0009966 mmol KIO₃ ——— Xmg Iodo

X = 0,12667 mg Iodo — 10,49g de amostra

Y mg Iodo ——— 1000g de amostra

$$\mathbf{Y = 12,07 \text{ mg Iodo sob a forma de iodato /Kg sal}}$$

*Este capítulo foi elaborado por Luana Sarpa Reis
Nutricionista; Mestre em Alimentos e Nutrição*

Os minerais representam uma grande classe de micronutrientes encontrados no corpo e nos alimentos, que são divididos em dois grupos: macrominerais e elementos traço. O primeiro grupo é constituído por: K, Na, Ca, Mg, Cl, P, S e C, principais formadores de sais. Entre os elementos traço, que geralmente estão presentes em quantidades inferiores a 50 partes por milhão (ppm), podem ser encontrados elementos nutricionalmente essenciais (Fe, Cu, I, Co, Mn, Zn, Cr, Ni, Si, F, Mo e SE), elementos não nutritivos e não tóxicos (Al, B, Sn) e elementos não nutritivos e tóxicos (Hg, Pb, As, Cd e Sb).

O valor nutricional de um alimento contendo um dado mineral depende não só do seu teor total, mas também da sua biodisponibilidade para os seres humanos. A biodisponibilidade é o termo utilizado para indicar a proporção dos elementos que são absorvidos e utilizados pelo organismo. Os processos de absorção dos micronutrientes são complexos e incluem várias funções, como osmose, filtração, difusão, participação ativa e seletiva das células das vilosidades intestinais. Existem diversas interações químicas entre os minerais que incluem absorção e formação de complexos, com influência na biodisponibilidade. Podem-se citar como exemplo, agentes sinergistas que intensificam a mobilidade do elemento e facilitam sua absorção e os agentes antagonistas, que limitam esta mobilidade através da formação de compostos pouco solúveis e da competição por receptores envolvidos nos processos de absorção, transporte e armazenamento.

Os elementos químicos estão presentes nos alimentos em diversas formas químicas chamadas de espécies, podendo ser encontradas como complexos ou íons livres. Como os alimentos são matrizes complexas e muitas espécies minerais são transientes, o isolamento e a caracterização destas espécies nos alimentos são muito difíceis. Por isso, a compreensão sobre as formas químicas exatas dos minerais se faz necessária.

Especiação química

A especiação química e os procedimentos de extração

A especiação química é definida como “o processo de identificação e quantificação das diferentes formas ou fases em que um elemento está presente em um material” ou como “a descrição das quantidades, tipos de espécies, formas ou fases presentes em um material”. Estudos mais recentes definem a especiação química como a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um mesmo elemento em uma matriz, sendo que estas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento. O objetivo fundamental da especiação química é identificar e quantificar as várias formas de um elemento alvo em uma amostra.

Ao longo dos últimos 20 anos, os estudos de especiação química vêm apresentando grande relevância, levando ao desenvolvimento de diversos métodos de análise utilizados nas áreas de saúde, controle de qualidade dos alimentos e meio ambiente. São muitos os estudos relacionados à deposição de metais nos solos e águas, que, sob formas químicas reativas, alteram o ecossistema e provocam efeitos adversos sobre a saúde, o que têm atraído a atenção da comunidade científica.

Procedimentos de extração simples e sequencial são amplamente utilizados para a investigação de solos, águas, sedimentos e, muito importante, mas pouco citado, os alimentos, fornecendo informações sobre a mobilidade e disponibilidade de metais e outros elementos. Valores das concentrações totais dos metais mostram-se insuficientes para serem avaliados, sendo assim, extrações simples podem ser usadas para estimar a fração do elemento que é potencialmente móvel. Um único reagente de extração (normalmente um ligante, ácido ou sal diluído) é utilizado para tratar a amostra e a medição é feita sobre a quantidade de elementos que são liberados da matriz de interesse.

Na extração sequencial, uma visão mais detalhada sobre as propriedades e o comportamento dos elementos pode ser alcançada. Reagentes com propriedades químicas diferentes são aplicados, de modo que os elementos possam ser lixiviados por variados mecanismos, por exemplo, de acidificação ou de complexação. Isso resulta em um processo que é mais demorado do que a extração simples, mas que proporciona a separação dos conteúdos totais dos elementos em frações com diferentes disponibilidades, pois enquanto a primeira fração é bastante instável e, portanto, facilmente disponível para absorção, a última fração do elemento é caracterizada pela sua mobilidade reduzida.

São vários os fatores que interferem na disponibilidade dos minerais: a especia-

ção, a ligação molecular, a matriz alimentar, fatores relacionados aos indivíduos ou até mesmo atenuadores de absorção e bioconversão. A mobilidade e disponibilidade dos metais dependem da reatividade e do comportamento das ligações dos elementos químicos com os componentes da matriz, tornando importante a determinação da exatidão e precisão de cada matriz do alimento separadamente.

Especiação química por extração sequencial

A extração sequencial consiste no uso de uma série de extratores com naturezas químicas distintas que serão aplicados de forma progressiva, como a água, um extrator fraco, até um ácido concentrado, um extrator forte. A maioria dos esquemas de extração sequencial incluem diferentes grupos de extratores: extratores com propriedades de troca iônica; extratores com propriedades de dissolução de carbonatos; extratores com propriedades de redução ácida; extratores que enfraquecem a ligação do metal com compostos orgânicos e sulfetos e extratores que promovem a dissolução dos silicatos e dos minerais.

O crescimento do interesse pela extração sequencial pode ser justificado pelas obras clássicas de Tessier, Campbell e Bisson (1979). Eles usaram uma extração de cinco estágios, ou seja, cinco extratores para fracionar cádmio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, níquel, manganês e zinco em sedimentos de rios contendo baixos níveis de elementos potencialmente tóxicos. Estes estágios eram: metais de troca (fração trocável); extratores ligados a: carbonatos (fração carbonável); a óxidos de ferro e manganês (fração redutível/oxidável); a compostos orgânicos e sulfetos (fração oxidável/orgânica e sulfídrica) e, por último, extratores residuais. Os extratores utilizados foram escolhidos com base na capacidade de remover substâncias específicas, no caso, em sedimentos.

Existem ainda na literatura outros métodos de extração sequencial, cujo critério adotado é específico para a matriz examinada, perfil envolvido, metais de interesse, etc. Dentre os procedimentos de extração sequencial, os mais utilizados são os de Kersten e Forstner (1986) e de Tessier, Campbell e Bisson (1979). Na tabela 1 são apresentados os tipos de extratores que podem ser utilizados para matrizes sólidas e suas respectivas frações.

Fração	Extrator	Referência
Trocável	MgCl ₂	Tessier et al. (1979)
	NH ₄ Ac / CaCl ₂	Kersten e Forstner (1986) / Hirner et al. (1990)
	KNO ₃	Miller e McFee (1983) / Sposito et al. (1982)
	Mg(NO ₃) ₂	Shuman e Hargrove (1985)
Carbonácea	NaOAc e HAc	Tessier et al. (1979)
	NaAc e HAc	Kersten e Forstner (1986)
	EDTA	Miller e McFee (1983)
	HNO ₃	Sposito et al. (1982)
Oxídica (óxidos de Fe e Mn)	NH ₂ OH.HCl e HAc (Fe e Mn)	Tessier et al. (1979) / Shuman e Hargrove (1985)
	NH ₂ OH.HCl e HNO ₃ (Mn)	Kersten e Forstner (1986) / Miller e McFee (1983)
	Tampão de oxalato (Fe)	Kersten e Forstner (1986)
	NaHCO ₃ e N ₂ S ₂ O ₄ (Fe cristalino)	Miller e McFee (1983)
	(NH ₄) ₂ Ox (Fe)	Shuman e Hargrove (1985)
	Tampão de Oxalato e Ácido Ascórbico (Fe cristalino)	Shuman e Hargrove (1985)
Orgânica	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / NH ₄ Ac	Tessier et al. (1979) / Kersten e Forstner (1986)
	Na ₄ P ₂ O ₇	Miller e McFee (1983)
	NaOCl	Shuman e Hargrove (1985)
	EDTA	Sposito et al. (1982)
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH	Hirner et al. (1990)
Sulfídrica	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / NH ₄ Ac	Tessier et al. (1979) / Kersten e Forstner (1986)
	HNO ₃	Miller e McFee (1983) / Sposito et al. (1982)
Residual	HF e HClO ₄	Tessier et al. (1979) / Kersten e Forstner (1986)
	HF / HClO ₄ / HNO ₃	Kersten e Forstner (1986)
	HNO ₃ / H ₂ O ₂	Miller e McFee (1983)
	HCl / HF / HNO ₃	Schuman e Hargrove (1985)
Solúvel em água	H ₂ O	Miller e Mcfee (1983) / Hirner et al. (1990)
Solúvel em ácidos húmicos e flúvicos	C ₆ H ₆ / CH ₃ OH / KOH	Hirner et al. (1990)
Matriz mineral facilmente solúvel	HCl	Hirner et al. (1990)
Matriz mineral pouco solúvel	HF	Hirner et al. (1990)
Orgânica insolúvel	HCl / HClO ₄ / HNO ₃	Hirner et al. (1990)
Sorvida	NaOH	Sposito et al. (1982)

Para entender os mecanismos envolvidos entre os elementos químicos e os extratores, como por exemplo, a mobilidade e disponibilidade desses elementos, é necessário conhecer cada fase correspondente ao extrator da extração sequencial.

Fração trocável

Esta fração inclui metais fracamente adsorvidos, retidos na superfície sólida por interações eletrostáticas relativamente fracas, metais que podem ser liberados através de processos de troca iônica. Mudanças na composição iônica influenciam reações de adsorção-desorção, ou através da redução do pH, podendo causar a remobilização de metais a partir desta fração.

Os reagentes utilizados para esta finalidade são sais de ácidos fortes, bases ou sais de ácidos fracos e bases a pH 7,0. Assim, alguns sais como $MgCl_2$, $CaCl_2$, KNO_3 ou mesmo NH_4OAc , são normalmente escolhidos para extrair metais, por deslocamento dos sítios de adsorção. Estes reagentes não atacam matéria orgânica, silicatos ou sulfetos metálicos, porém pode ocorrer uma ligeira dissolução dos carbonatos, exceto quando o tempo de extração é curto.

O extrator mais popular é o $MgCl_2$ 1 mol/l, que combina a forte capacidade do Mg^{+2} com a fraca complexação do Cl^- . Entretanto, Ca^{+2} tem sido mais eficaz que o Mg^{+2} na remoção dos íons relacionados a fração trocável.

Fração ligada a carbonatos/ solúvel em ácido/ carbonácea

Esta fração é ligada por forças covalentes, e por isso não há um fácil deslocamento dos metais como na fração anterior. Os metais são precipitados ou coprecipitados com carbonatos, que podem ser um importante adsorvente para muitos metais quando a matéria orgânica e os óxidos de ferro e manganês são menos abundantes.

Esta fase é suscetível a mudanças de pH, pelo uso de um ácido moderado. O uso de soluções-tampão, em pH = 5,0 têm sido muito utilizadas nessa fase, como por exemplo, o tampão Ácido Acético / Acetato de Sódio ou Ácido Acético / Acetato de Amônio em pH = 5,0 permitindo que ocorra a liberação dos metais presentes em substratos orgânicos e inorgânicos.

A redução do pH 7,0 (da fase trocável) para pH 5,0 nesta fase permite liberar os restantes dos íons adsorvidos, mais especificamente, elementos-traço que não foram extraídos na fração anterior. Altas proporções de manganês são encontradas nos extratos de Ácido acético / Acetato de sódio.

Fração redutível/ oxidica

A fração redutível ou também chamada de oxidica consiste em dissolver óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. A extração desses óxidos secundários, presentes como camadas superficiais de minerais ou como partículas bem discretas podem ocorrer pelos seguintes mecanismos ou combinação dos mesmos: adsorção; troca iônica; formação de complexo superficial; coprecipitação e penetração no retículo cristalino.

A fração redutível pode ser dividida em três: fração facilmente redutível (óxidos de manganês); fração moderadamente redutível (óxidos de ferro amorfos); e fração pobremente redutível (óxidos de ferro cristalinos). Até hoje esta classificação é discutida em alguns esquemas de extração sequencial.

O controle do potencial de redução e pH dos reagentes nesta fração pode dissolver algumas ou todas as fases dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.

Fração oxidável/ orgânica e sulfídrica

Nesta fração ocorre degradação da matéria orgânica, em condições oxidantes, podendo levar a uma liberação de metais solúveis ligados a esses componentes. Os metais ligados a sulfetos também podem ser extraídos durante esta fase.

Os oxidantes mais comuns são peróxido de hidrogênio em ácido moderado, NaOCl em pH = 9,5, Na₄P₂O₇ em pH = 9,5, e K₄P₂O₇. Em geral, o peróxido de hidrogênio aquecido é o reagente mais usado para dissolver a matéria orgânica, pois provoca um ataque efetivo na mesma e produz uma alteração mínima nos silicatos. Talvez a mais importante desvantagem fornecida por este reagente é a readsorção de metais na fração residual, o que requer uma extração adicional com acetato de amônio em pH = 2.

A combinação H₂O₂/NH₄OAc, onde a adição de NH₄OAc previne a readsorção dos metais extraídos, tem sido adotada em muitos esquemas para extrair metais associados com matéria orgânica e sulfetos.

Fração residual

A extração dos metais nesta fração ocorre através da digestão com ácidos fortes, como HF, HClO₄, HCl e HNO₃. A quantidade de metais associados a esta fração é também avaliado por alguns autores como a diferença entre a concentração total e o somatório das frações de metais extraídos durante as etapas anteriores.

Diversos reagentes utilizados em procedimentos de extração sequencial têm vantagens e desvantagens e não há um reagente ou protocolo ideais para o uso geral no caso dos alimentos. Portanto, a escolha do processo deve estar relacionada com um objetivo definido, tendo em conta a natureza da amostra. É importante ressaltar que, após a escolha do procedimento de extração sequencial, apenas as espécies solúveis conseguem ser extraídas, o que retoma as condições de biodisponibilidade de cada elemento.

Extração sequencial em alimentos

A verificação das concentrações dos elementos traço, tóxicos e daqueles considerados nutrientes essenciais nos alimentos é realizada em muitos países de forma rotineira. Nas últimas duas décadas tem sido mostrado que a segurança alimentar e qualidade nutricional dos alimentos também dependem da forma química na qual um elemento está presente nos mesmos, já que a biodisponibilidade, a atividade benéfica e toxicidade dos minerais nos alimentos são em função da concentração do metal, do seu estado de oxidação e da forma química em que o mesmo se encontra na amostra.

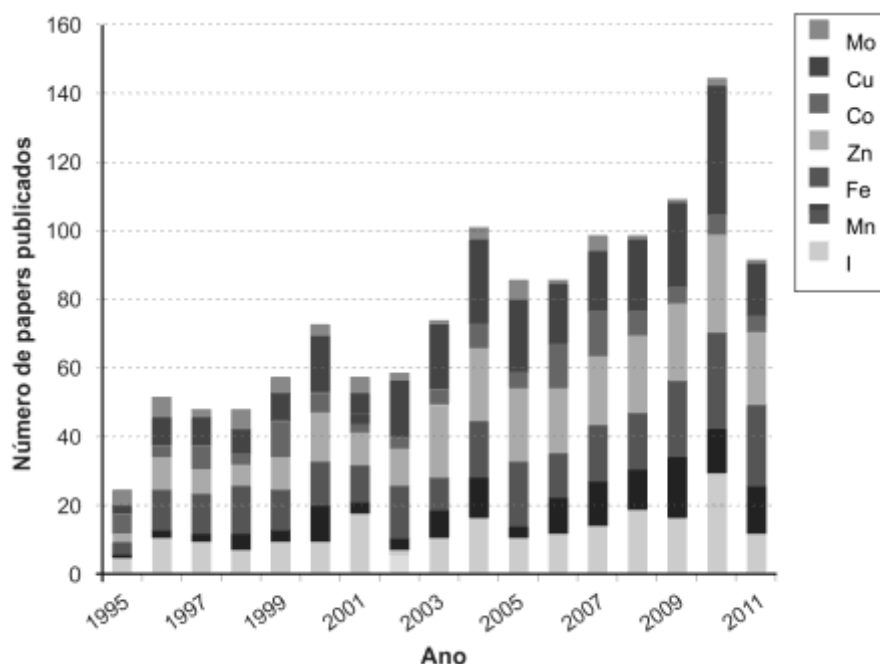


Figura 1 – Evolução do número de artigos publicados sobre especiação química em alimentos de 1995 a 2011. *Fonte:* Adaptado de Ruzik (2012).

O número de trabalhos sobre especiação química em alimentos tem aumentado significativamente e atingiu uma taxa de 90 artigos por ano, porém, somente alguns elementos são amplamente estudados (como Arsênio, Selênio e Mercúrio), enquanto outros não atraem a atenção de pesquisadores. Elementos como: Co, I, Mn, Fe, Zn, Cu e Mo têm recebido pouca atenção até agora (Figura 1) devido às suas baixas concentrações nos alimentos, comportamento químico complexo e instabilidade das espécies, tornando-se um desafio para a química.

A análise por extração sequencial em alimentos deve apresentar certos cuidados, pois cada gênero alimentício possui uma matriz química diferente e requer um controle especial de interferências. Os complexos de minerais que são formados com nutrientes presentes na matriz dos alimentos, principalmente aqueles formados com metais lábeis, perdem sua estabilidade com a mudança de estado de oxidação, hidrólise, metilação e com a ação de microrganismos.

A extração sequencial deve ser realizada para separar os elementos da matriz sem perdas e sem alterar a forma original dos mesmos, porém, extrações a partir de amostras sólidas que não geram perdas ou contaminação e sem alterações para as espécies são extremamente difíceis. É necessário que tenha uma recuperação adequada dessas amostras (ataque com ácido forte) e preservação da espécie.

A escolha da técnica para extração deve ter algumas considerações: as propriedades químicas das substâncias que serão analisadas, suas formas químicas, a matriz e a técnica de aplicação. Dependendo da matriz da amostra a ser analisada e os elementos de interesse, a extração, dissolução, lixiviação ou extração sólido-líquido podem ser realizadas para o isolamento das espécies, desde que o procedimento as preserve.

Os extratores utilizados para a extração sequencial em alimentos podem ser diversos, assim como as técnicas utilizadas para a determinação de metais. Dentre elas, destacam-se: a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) ou com Forno de Grafite (GFAAS), a Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Hidretos (HGAAS) ou com Vapor Frio (CVAAS), a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma acoplado Indutivamente (ICP-OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Induzido (ICP-MS).

De todas as técnicas analíticas utilizadas para detecção, o ICP-MS é considerada a técnica com detector mais sensível para a especiação e análise simultânea de diversos elementos. Entretanto, seu alto custo faz com que a FAAS seja considerada a técnica de maior potencial de uso em análises, onde o custo, alta reprodutibilidade e resultados confiáveis tornam-se fatores determinantes para a escolha deste método.

Andrade, Teodoro e Takase (2005) analisaram amostras de hortaliças dos tipos A e B quanto ao teor total de zinco através de Espectrometria de Absorção Atômica em

Chama (FAAS), e o método de extração sequencial foi aplicado com os seguintes extratores: solução de CaCl_2 1M; solução de ácido acético 0,1M; solução de ácido acético 0,5M / acetato de amônio 5% (pH=5,0); solução de NaOH 0,1M e solução de HCl 0,5M. Foram encontradas, no mínimo, 6 espécies químicas distintas para o zinco nestas amostras.

Silva et al. (2010) avaliaram o teor e a biodisponibilidade de ferro, manganês e zinco em extratos da casca do fruto e das folhas de *Caesalpinia ferrea Martius* também utilizando a FAAS. Os extratores utilizados na extração sequencial foram: NaOH 0,05 mol/l, tampão Tris-HCl 0,05 mol/l (pH= 8) em dodecil sulfato de sódio (SDS) 1% (p/v), HCl 0,05 mol/l e água quente (60 °C). A casca do fruto e as folhas apresentaram níveis altos de ferro e manganês. O ferro apresentou melhor biodisponibilidade na casca do fruto e nas folhas. Manganês e zinco se mostraram mais biodisponíveis nas folhas.

São poucos os estudos relacionados à especiação química nos alimentos e por isso é de grande interesse expandir estas análises para esta área, uma vez que a especiação de metais já está amplamente reconhecida em análises biológicas e ambientais. Como a matriz alimentar e os procedimentos de extração sequencial nos alimentos são bem variados, é possível observar a diversidade das interações químicas entre as espécies. Desta forma, estudos sobre mecanismos de extração sequencial nos alimentos devem ser incentivados para fornecer uma melhor compreensão da especiação dos metais no interior da matriz, bem como a biodisponibilidade e mobilidade dos mesmos, que podem auxiliar em estudos clínicos e tecnológicos.

Referências Bibliográficas

- ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; GIACOMINO, A.; MENTASTI, E. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review: Part I. Extraction procedures, uni-and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, Netherlands, v. 688, n. 2, p. 104 – 121, jan., 2011.
- ANDRADE, E. C. B.; TAKASE, I. Avaliação do uso de ervas medicinais como suplemento nutricional de ferro, cobre e zinco. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 3, p. 591-596, jul./set., 2005.
- ANDRADE, E. C. B.; TEODORO, A. J.; TAKASE, I. Determinação dos teores de zinco em diferentes extratos de hortaliças dos tipos A e B. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 2, p. 591-596, abr./jun., 2005.

- BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction?. *Analyst*, United Kingdom, v. 133, p. 25-46, set., 2008.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; LA GUARDIA, M. Especificação de Arsênio - Uma Revisão. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, p. 58 – 70, abr., 2000.
- CERVERA, M. L.; MONTORO, R. Critical review of the atomic spectrometric analysis of arsenic in foods. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, Germany, v. 348, n. 5, p. 331-340, set., 1994.
- COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de minerais. *Revista de Nutrição da PUCAMP*, Campinas, v. 10, n. 2, p. 87 – 98, jul./dez., 1997.
- EBDON, L.; PITTS, R.; CORNELIS, H.; CREWS, O.; DONARD, P. *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. Quevauvillier: Royal Society of Chemistry, 2001.
- FENNEMA, O., R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. *Química dos alimentos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Artmed, 2010.
- FERREIRA, P. R. G.; SANTANA, G. P. Tratamento químico seletivo: Uma especificação operacional. *Scientia Amazonia*, Manaus, v. 1, n. 3, p. 40-48, 2012.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, Netherlands, v. 21, n. 6, p. 451-467, 2002.
- HIRNER, A. V.; KRITSOTAKIS, K.; TOBSCHALL, J. Metal-organic associations in sediments - I. Comparison of unpolluted recent sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Applied Geochemistry*, Netherlands, v. 5, p. 491 – 505, jul./ago., 1990.
- KERSTEN, M.; FORSTNER, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science Technology*, Poland, v. 18, p. 121 – 130, 1986.
- KHOUZAM, R. B.; SZPUNAR, J.; HOLEMAN, M.; LOBINSKI, R. Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods. *Pure Applied Chemistry*, United States, v. 84, n. 2, p. 169-179, jan., 2012.
- RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; LOPEZ SANCHEZ, J. F. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air & Soil Pollution*, Germany, v. 189, p. 291-333, jan., 2008.
- REIS, N. T. *Nutrição Clínica: Sistema Digestório*. Rio de Janeiro: Rubio, 2003.
- RUZIK, L. Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta*, Netherlands, v. 93, p. 18-31, fev., 2012.

- SANZ-MEDEL, A. Trace element analytical speciation in biological systems: importance, challenges and trends. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, United Kingdom, v. 53, n. 2, p. 197-211, fev., 1998.
- SHUMAN, L. M.; HARGROVE, W. L. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Science Society of America Journal*, United States, v. 49, p. 1117 – 1121, set., 1985.
- SILVA, C. S.; NUNES, P. O.; MESCOUTO, C. S. T.; MÜLLER, R. C. S.; PALHETA, D. C.; FERNANDES, K. G. Avaliação do uso da casca do fruto e das folhas de *Caesalpinia ferrea* Martius como suplemento nutricional de Fe, Mn e Zn. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 30, n. 3, p. 751 – 754, jul./set., 2010.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace-metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage-sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid-phases. *Soil Science Society of America Journal*, United States, v. 46, p. 260 – 264, mar., 1982.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, United States, v. 51, n. 7, p. 844-851, jun., 1979.
- URE, A. M. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchimica Acta*, Austria, v. 104, p. 49 – 57, 1991.
- URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. *Chemical Speciation in the Environment*. 2 ed. University of Strathdyde, Glasgow: Blackwell Science, 2001.



VARELA EDITORA E LIVRARIA LTDA
Largo da Aracatia, 306 CJ.45 CEP: 01.219-010 - São Paulo - SP
Fone / Fax: (11) 3222.8003 / 3222.8308 - e-mail: varela@varela.com.br
www.varela.com.br



ANÁLISE DE
ALIMENTOS
UMA VISÃO QUÍMICA DA NUTRIÇÃO



4a. edição - Edição revisada e ampliada.

Agência Brasileira do ISBN

ISBN 978-85-7759-023-0



9 788577 590230

