

AULA ENZIMAS E PIGMENTOS

Patricia Cintra

Enzimas

A denominação enzima (palavra que em grego significa “em leveduras”) foi dada Khune em 1878.

Importância

- são extremamente importantes para aplicações industriais (fabricação de ração, alimentos, detergentes, têxtil e couro, papel e produtos químicos) e farmacêuticas;
- também são responsáveis pela reações de catalização biológica no organismo humano.

A terminação “ase” identifica as enzimas, ex: prote~~ase~~, amil~~ase~~, lip~~ase~~. Importante destacar que toda enzima é uma proteína.

As enzimas são capazes de reagir com determinados constituintes das células denominados **substratos** (a especificidade enzimática é comparada a um conjunto de chave e fechadura), sendo a enzima a fechadura.

Enzimas

Classificação segundo (FABER, 2000) as enzimas podem ser classificadas em:

1. Oxidorredutase = são enzimas relacionadas com os processos de respiração e fermentação;
2. Transferase = são enzimas que catalizam a transferência de grupos de um composto para outro;
3. **Hidrolase (mais potencial de pesquisa 65%), são usadas para degradação de PTN, CHO e LP, usadas também na formulação de detergentes e na indústria de alimentos;**
4. Liase = modificam o substrato;
5. Isomerase = catalizam as reações de isomerização;
6. Ligase = causam degradação da molécula de ATP, usando a energia liberada para a síntese de novos compostos.

Enzimas importantes e sua aplicação no processamento de alimentos

amilase: são enzimas capazes de hidrolisar ligações glicosídicas α -1,4 e/ou α -1,6, presentes no amido (vegetais), no glicogênio (animais) e nos sacarídeos derivados;

α -amilase: são enzimas largamente distribuídas na Natureza, produzidas por animais (saliva; no pâncreas), vegetais (principalmente em sementes amiláceas, especialmente durante a germinação) e micro-organismos (por bactérias e fungos filamentosos). As α -amilase são endocarbohidrase que hidrolisam ligações α -1,4, existentes na *amilose e amilopectina de forma aleatória, na porção central das moléculas;

β - amilase: são enzimas produzidas principalmente por vegetais: em sementes amiláceas, são encontradas em conjunto com as α -amilase (trigo e cevada, por exemplo); são também encontradas em batata-doce e em grãos de soja.

α -amilase e β -amilase

Fabricação do pão

- Assim como as bebidas alcoólicas, a massa do pão também é fermentada por leveduras;

Neste caso, o importante é a geração de CO₂ pelos micro-organismos, que faz a massa crescer, formando pães com maior volume e melhor textura;

- Nas proporções corretas, as enzimas liberam glicose, maltose e dextrinas de forma lenta e gradual, durante os períodos de mistura e de descanso da massa, e as leveduras fermentam na taxa ideal, fazendo a massa crescer mais e melhorando a qualidade do pão;

Outro efeito importante da adição de amilases à massa do pão é o aumento da vida de prateleira;

Tradicionalmente, são aplicadas à massa α -amilase de *Aspergillus oryzae* que, em conjunto com as β -amilases naturalmente presentes na farinha de trigo, apresentam bons resultados quanto ao volume final do pão.

Pectina

- O amadurecimento da fruta é dependente da mudança de pigmentação (quando o fruto está verde a cor predominante é a verde da clorofila e na medida em que há mudança para cor característica do fruto temos o fruto pronto para consumo, no caso do mamão a cor é a amarela);
- Outro fator de extrema importância é **ação enzimática**. No caso dos frutos, incluindo o mamão a enzima responsável pelo amadurecimento é a **pectina**.
- As **pectinases** são produzidas por vegetais e micro-organismos, as pectinases endógenas podem causar importantes alterações na textura de frutas e de hortaliças;

Aplicação industrial das proteases

- **Clarificação da cerveja:** após a fermentação alcoólica, a cerveja passa por um período de maturação a baixa temperatura (0°C). A duração da maturação depende do tipo de cerveja, varia de poucos dias a várias semanas e sua principal finalidade é a destruição de diacetil, uma substância de sabor desagradável que se acumula no produto durante a fermentação.

Para que não ocorra o sabor desagradável a indústria adiciona ao produto enzimas como acetolactato-descarboxilases e diacetil-redutases.

- **Amaciamento da carne:** a maciez da carne está intimamente ligada a sua maturação, ou seja, quanto maior for o tempo de maturação, mais macia a carne fica. O tempo de uma maturação desejável é de 10 dias a 4 semanas, dependendo de fatores como idade do animal, tipo peça, qualidade da carcaça...

O custo da maturação desejável é alto, pois depende de armazenamento em temperatura controlada.

Uma possibilidade de acelerar esse processo é a aplicação de proteases que irão hidrolisar as PTN da carne, nesse caso a mais aplicada é a papaína.

- **Maturação acelerada de queijos:** diversos tipos de queijos passam por longos períodos de maturação até atingirem as características desejadas.

Atualmente a maturação implica em alto custo, pois a mesma precisa de armazenamento específico e tempo de ação, com isso o empresário demora a ter retorno financeiro. Por isso a indústria alimentícia utiliza a proteólise, que contribuem para textura e sabor do queijo, além de acelerar o processo de maturação.

Maturação= são mudanças químicas, físicas e microbiológicas que afetam os principais componentes do queijo.

Proteases na panificação

- As farinhas para uso industrial são classificadas de acordo com seu conteúdo de PTN, que pode variar de 5 a 20%;
- A fração protéica do trigo, chamada **glúten**, é formada por dois constituintes básicos: glutelina, uma proteína fibrilar, capaz de se dispor na forma de rede, e gliadina, proteína globular que interage com a glutelina. Essas proteínas dão à farinha a propriedade de formar uma massa viscoelástica com capacidade de reter o ar;
- A quantidade de proteína na farinha e a proporção de seus constituintes determinam as características de extensibilidade e de elasticidade da massa e do produto final;
- Uma massa de pão com pouco glúten será pegajosa, grudenta e produzirá um pão duro e de pouco crescimento;

- O processo de produção do pão envolve uma etapa de trabalho mecânico cuja finalidade é o rompimento das cadeias polipeptídicas do glúten para que a rede formada por essas proteínas não impeça o crescimento da massa;
- O uso de proteases (*Aspergillus oryzae*) que hidrolisam os constituintes do glúten reduz o tempo de trabalho mecânico em até 30%, sem prejuízo da elasticidade da massa e com possível melhoria do aroma do produto final;

Lipases

- As lipases são produzidas por todos os seres vivos, podendo ser encontradas em células e secreções de animais, vegetais e de diferentes micro-organismos (bactérias, fungos e leveduras);
- A lipase pancreática produzida pelo pâncreas e introduzida no duodeno, durante o processo digestivo é a mais importante;
- Em vegetais as lipases são mais abundantes em sementes oleaginosas, determinantes durante o processo de germinação;

Lipases de aplicação industrial

- Atualmente apenas as lipases de origem animal ou microbiana tem aplicação industrial;
- **Maturação acelerada de queijos:** é feita pelo uso de lipases microbianas (em geral, fúngicas: *Penicillium roqueforti*, *P. camembertii*), o micro-organismo, além de produzir as enzimas necessárias, ainda garante a aparência típica do produto);
- **Panificação:** a ação das lipases neste processo contribue para:
 - a) Aumento da capacidade de retenção de ar da massa e gerando um produto com mais textura (fofo);
 - b) Aumento da capacidade de retenção de água na massa, que aumenta a vida de prateleira do produto;

Pigmentos



clorofila



carotenóides
bilirrubina



hemoglobina
mioglobina
carotenóides
flavonóides



flavonóides



Taninos



carotenóides



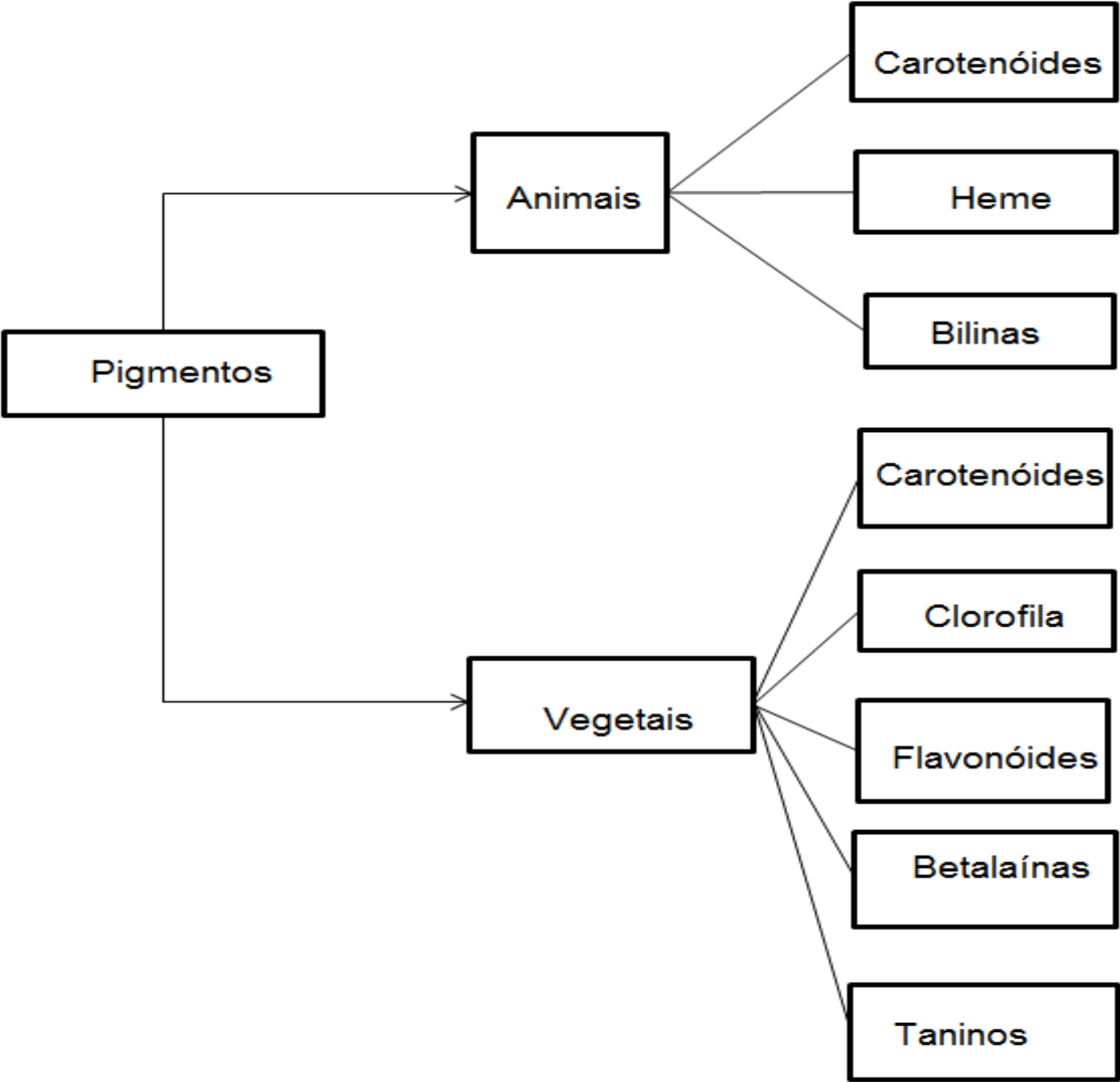
Flavonóides
Betaláína

Pigmentos

A cor do alimento talvez seja a propriedade mais importante dos alimentos, tanto os naturais quanto os processados.

A cor em alimento resulta da presença de compostos coloridos já existentes no produto natural (pigmentos naturais), ou na adição de corantes sintéticos.

Os pigmentos naturais são divididos da seguinte maneira:



Clorofila

- As clorofilas constituem a classe de pigmentos mais largamente distribuída na natureza, em folhas e outras partes verdes de quase todas as plantas;
- São essenciais para a fotossíntese;
- Ocorrem no cloroplasto provavelmente associadas as PTN e LP;
- Nos cloroplastos, juntamente com a clorofila, é encontrada outra classe de pigmentos, os carotenóides.

Heme e bilinas

Heme

- O heme é o grupo prostético de duas cromoproteínas importantes: a proteína do sangue e a da carne, as duas com funções semelhantes, isto é, ambas complexam com o oxigênio, o que é essencial para a atividade biológica animal;
- A substância corante do sangue é a **hemoglobina**, uma PTN existente em quase todos os vertebrados, muitos invertebrados e, excepcionalmente, em micro-organismos;
- O pigmento existente na carne é a **mioglobina**, é o único em quantidades suficientes para conferir a cor vermelha à carne

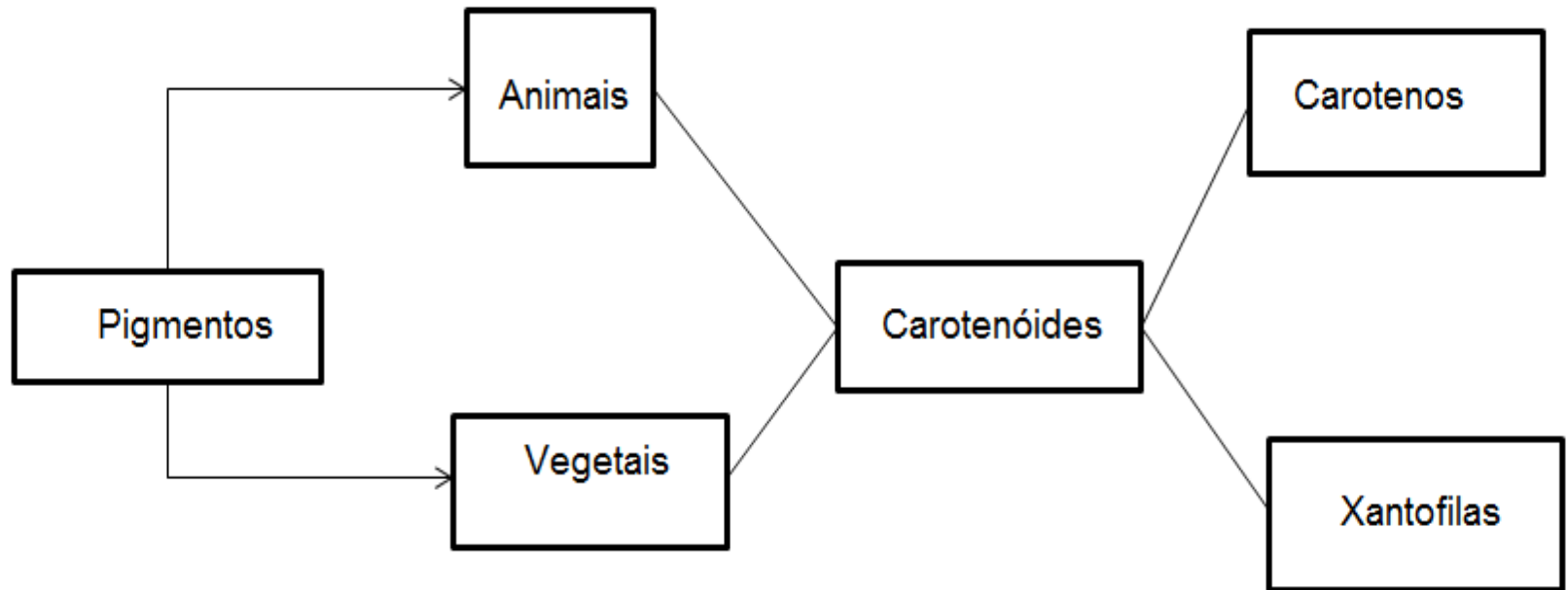
Heme e bilinas

Bilinas

As bilinas são pigmentos encontrados na bilis, entre os quais o mais importante é a **bilirubina**.

A bilirubina é encontrada na bile e se forma no fígado. A bilirubina é o produto da degradação do heme.

Carotenóides



Carotenóides

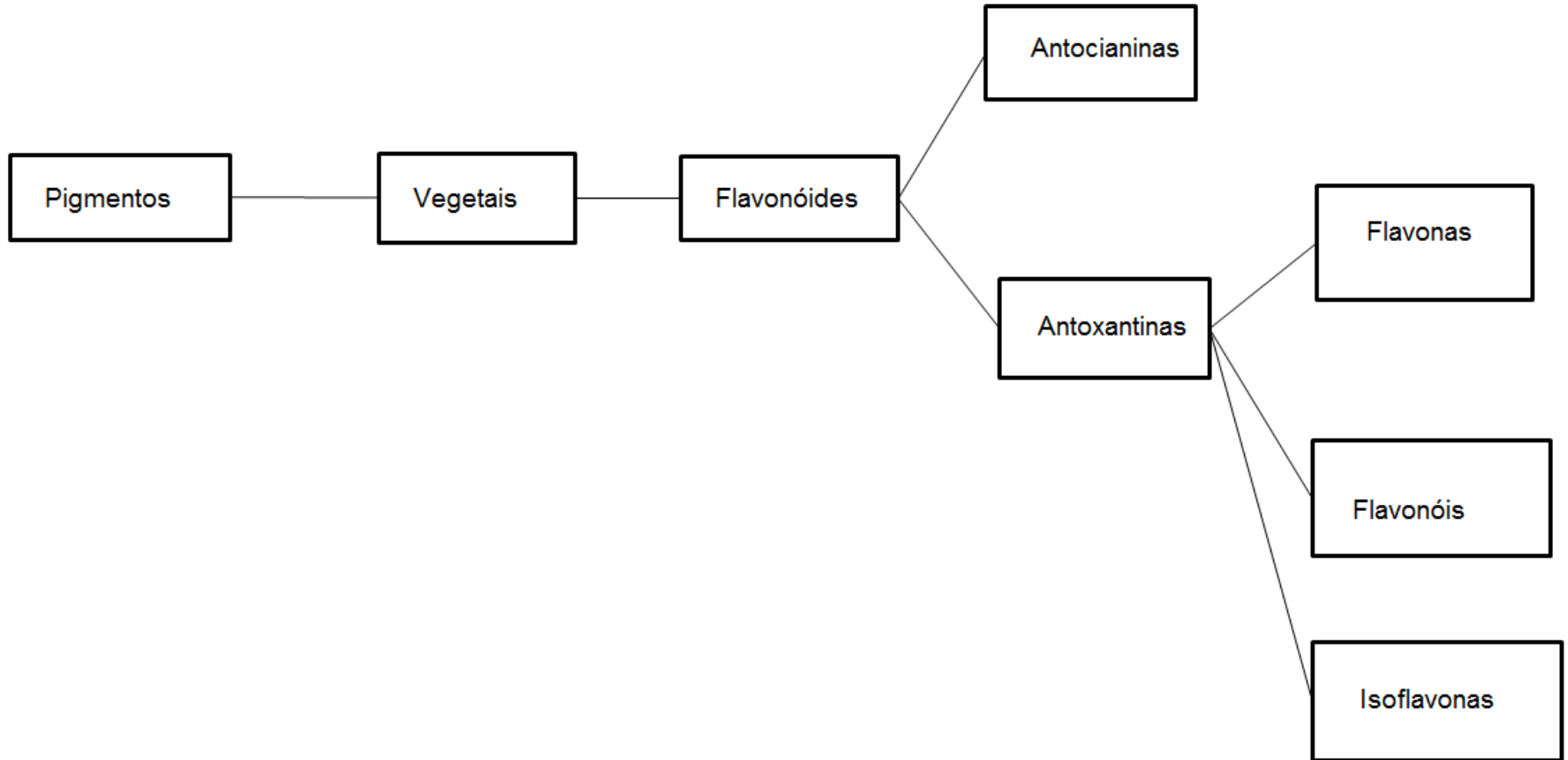
- Os carotenóides são substâncias coloridas amplamente distribuídas na natureza, principalmente em plantas, nas quais se encontram nos cloroplastos, sempre acompanhando as clorofilas;
- Mais de 400 carotenóides diferentes são encontrados em animais e vegetais dos quais podem ser facilmente obtidos por extração a frio com solventes orgânicos;
- Os carotenóides que são encontrados unicamente em animais, provavelmente são produtos resultantes de mudanças metabólicas, geralmente oxidativas, da ingestão de outros carotenóides existentes em vegetais;
- A mudança de cor no amadurecimento dos frutos ou envelhecimento de vegetais é causada pelo desaparecimento da clorofila, que quando presentes, mascaram a cor dos outros pigmentos;

- Os carotenóides são divididos em: **carotenos** (composto constituído apenas por carbono e hidrogênio) e as **xantofilas** (compostos por derivados oxigenados);

Carotenóides	Fonte
α -caroteno	Cenoura, caraguatá
β - caroteno	Caraguatá, cenoura, manga
Luteína	Gema do ovo
Criptoxantina	Milho amarelo, páprica, mamão
Zeaxantina	Gemas de ovos, milho
Crocina	açafrão
Bixina	Urucum
Capsantina	Pimenta vermelha
5,6-monoepoxi- β -caroteno	Caraguatá
5,6-diepoxi- β -caroteno	Caraguatá
Violaxantina	Amor perfeito
Licopeno	Tomate, melancia

- A nomenclatura sistemática dos carotenóides é baseada em um núcleo central denominado caroteno, e as especificações para as extremidades são designadas por letras gregas;
- A cor intensa dos carotenóides se deve ao grande número de insaturações conjugadas presentes nas moléculas. Quanto maior o número de insaturações conjugadas, mais intensa é a cor do composto;
- A maioria dos carotenóides é termolábil, principalmente as xantofilas. A luz solar direta ou luz ultravioleta podem causar a destruição em situações mais enérgicas, a destruição desses pigmentos;
- Alguns carotenos são precursores da vitamina A;

Flavonóides



Flavonóides

- Os flavonóides englobam uma classe muito importante de pigmentos naturais encontrados com grande frequência na natureza, única e exclusivamente em vegetais;
- Fontes em alimentos:
 - cerejas, uvas, vinho, morangos, amoras vermelhas, jaboticabas, berinjelas.

Os flavonóides são divididos em **antocianinas** e **antoxantinas**.

Flavonóides encontrados com frequência em alimentos.

Antocianina	Fonte
Cianidina-3-glucosídeo	Cerejas, jambolão, uvas, vinho, morangos, amoras vermelhas.
Peonidina-3-glucosídeo	Cerejas, jabuticabas, uvas, vinho.
Malvidina-3-glucosídeo	Uvas, vinho.
Pelargonidina-3-glucosídeo	Morangos.
Delfinidina-3,5-diglucosídeo	Beringelas
Petunidina-3-glucosídeo	Uvas, vinho
Delfinidina-3-5-diglucosídeo	Beringelas
Delfinidina-3-cafeoilglucosídeo-5-glucosídeo	Berinjelas
Campferol-3-glucosídeo	Morangos, uvas, vinho
Quercetina-3-glucosídeo	Uvas, vinho, morangos

Antocianinas

As antocianinas são pigmentos responsáveis por uma variedade de cores atrativas e brilhantes de frutas, flores e folhas que variam do vermelho vivo ao violeta azul. São obtidas facilmente por extração a frio com metanol ou etanol fracamente acidificado.

Propriedades químicas

As antocianinas são anfóteras, ou seja, reagem tanto com ácido como com base, bem como a pH baixos. Em diferentes pH esses pigmentos se encontram em diferentes formas e apresentam cores diversas. Em meio ácido as antocianinas são geralmente de cor vermelha brilhante e em meio alcalino a cor muda para azul.

Estes equilíbrios podem ser afetados por luz, calor e outros fatores.

O que pode causar a degradação das antocianinas?

A degradação das antocianinas ocorre com a descoloração dos pigmentos.

Causas da degradação:

- Interação com ácido ascórbico;
- Interação com aminoácidos;
- Interação com fenóis;
- Interações com derivados de açúcares;

As antocianinas são também facilmente descoloridas por reações enzimáticas.

Antocianinas em alimentos

As antocianinas são substituídas em potencial por corantes sintéticos, são encontradas em numerosas espécies de plantas, algumas das quais já foram experimentadas como fonte industrial em potencial. Os subprodutos da indústria da uva e do vinho já são usados na preparação comercial de antocianinas, as *enocianinas*.

Antoxantinas

- Outra classe de pigmentos que ocorrem em vegetais são derivados do esqueleto flavonóide, denominados antoxantina (antoxantina = pigmentos amarelos de flores);
- Aproximadamente 400 antoxantinas já foram identificadas e são encontradas na natureza na forma livre ou de glicosídeos associadas a açúcares e taninos.
- São pigmentos de cores claras encontrados em flores brancas ou amareladas, e em alimentos como batata e repolho branco.

Classificação das antoxantinas

- As duas principais classes são as **flavonas** e os **flavonóis**;
- A significância das flavonas e os flavonóis é com relação à cor dos vegetais, se limita aos vegetais amarelados, e à co-pigmentação com antocianinas;

Flavanonas

- As flavanonas são substâncias sem cor e diferem quimicamente das flavonas por terem uma ligação saturada entre os carbonos nas posições dois e três;
- São encontradas em grandes quantidades em frutas cítricas, e sua importância atualmente se deve ao fato de, por reações químicas simples, darem origem às di-hidrochalconas, compostos de sabor doce bem acentuado, e substitutos em potencial da sacarose;

Isoflavonas

- As isoflavonas são pigmentos pouco distribuídos na natureza, embora constituam uma grande classe de produtos naturais;
- Genisteína é a isoflavona mais frequentemente encontrada na natureza;

Antoxantinas em alimentos

- As antoxantinas, pelo fato de serem fracamente coloridas, pouco concorrem para a cor dos alimentos;
- O caráter fenólico das antoxantinas confere a esses flavonóides a capacidade de sequestrarem metais, fazendo com que possam ter função antioxidante em óleos e gorduras;
- A presença de antoxantinas em alimentos, com exceções, tem efeitos indesejáveis: em aspargos enlatados, a **rutina** presente forma com o ferro da lata complexos de cores escuras e as leucoantocianinas dão **adstringência** ao alimento, além de, durante o processamento, poderem formar antocianinas, o que nem sempre é desejável;

Betalaína

- As betalaínas estão presentes em vegetais, à qual pertence a beterraba e de onde são facilmente extraídas com água;
- Pertencem as betalaínas pigmentos vermelhos denominados betacianinas, e pigmentos amarelos denominados betaxantinas;
- A betanina, muda de cor com a mudança de pH, é instável a presença de luz e ar e é destruída quando submetidas a altas temperaturas;
- O uso da betanina como corante é indicado para alimentos que durante o processamento não sejam submetidos a temperaturas muito altas e que tenham tempo curto de armazenamento;

Taninos

- Os taninos podem variar de cor do branco ao marrom-claro, e que formam com água soluções coloidais de sabor adstringente;
- Tem a propriedade de precipitar PTN;
- A utilização dos taninos por exemplo pode ser para a curtição de couros;
- Podemos por exemplo encontrá-los em folhas de chá preto.

Referências bibliográficas

- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Introdução à química de alimentos. Campinas: Varela, 1995;
- KOBLITZ, M.G.B. Bioquímica de Alimentos: Teoria e aplicações práticas. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2010;
- JUZWIAK, C.R; PASCHOAL, V. Alimentos, Nutrientes específicos, substâncias bioativas e câncer. Nutrição: Saúde e Performance. Vol: 4, n.4, ed. 19a, janeiro; p. 55-56, 2003.