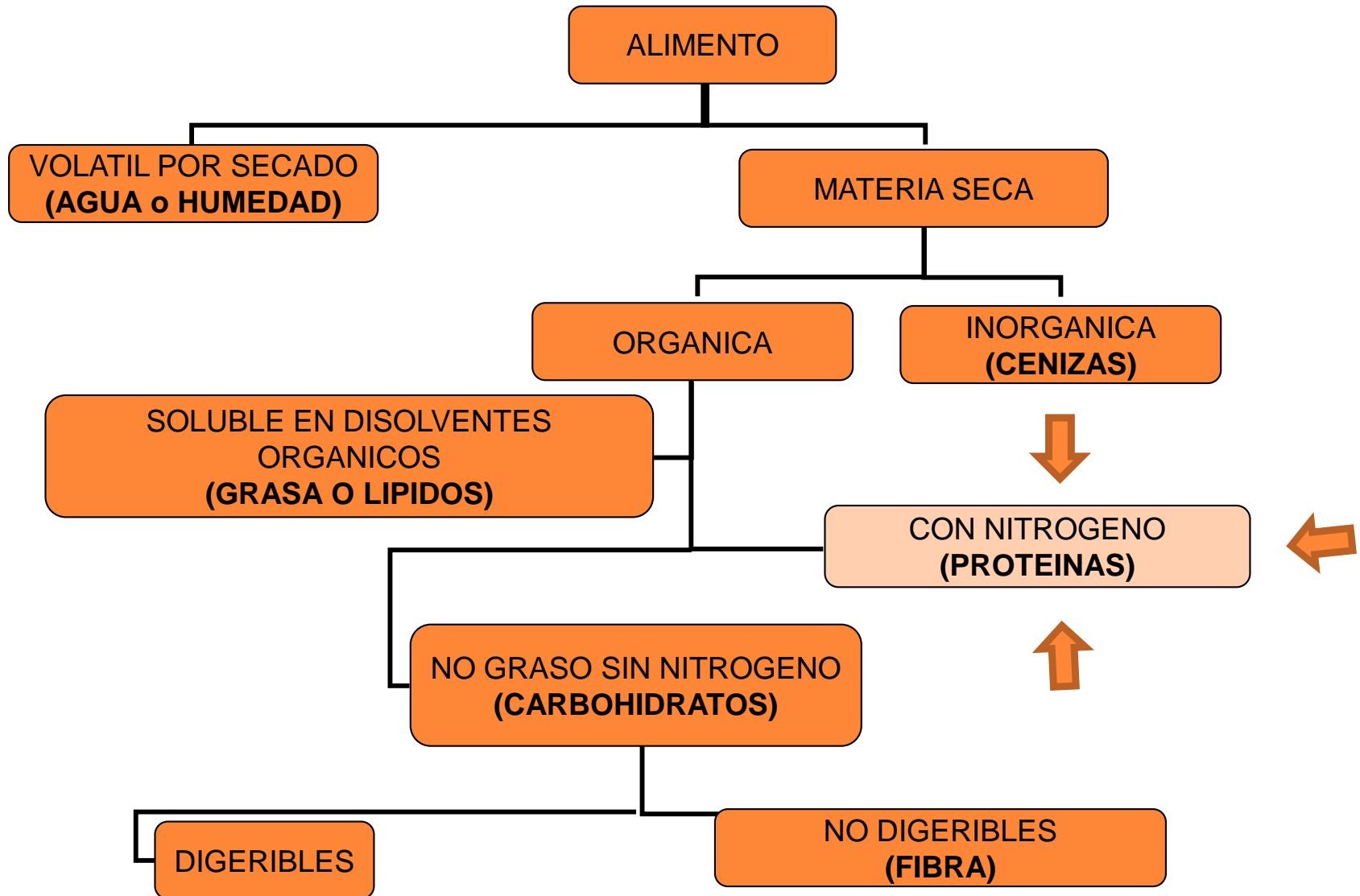


# QUÍMICA DE PROTEÍNAS

# COMPOSICIÓN

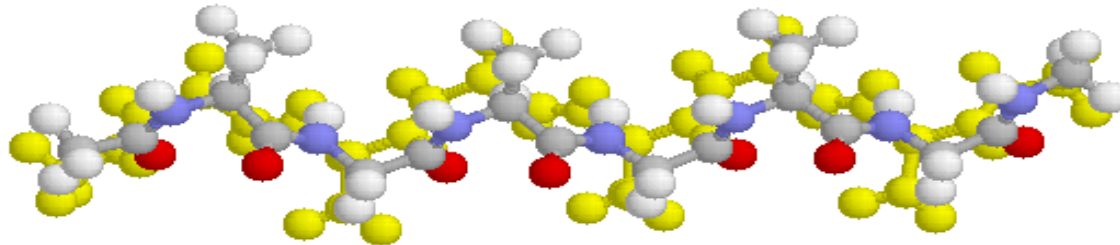


Las proteínas son biomoléculas compuestas básicamente con 50%C, 7%H, 20%O y 19%N, así como pequeñas cantidades de S (0.2 a 3%).

Están formadas por la unión de 20 aminoácidos principales, sin embargo no todas las proteínas tienen todos los aminoácidos.

Las diferencias estructurales y funcionales de las proteínas empiezan con la secuencia en que se encuentran unidos los aminoácidos, a través del enlace peptídico.

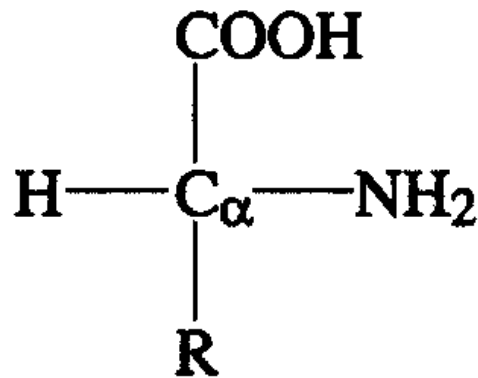
Las diferentes proteínas que se encuentran en la naturaleza deben sus propiedades a la secuencia, tipo y proporción de los aminoácidos que las componen, así como al tamaño de las cadenas que se forman, llamados polipéptidos.



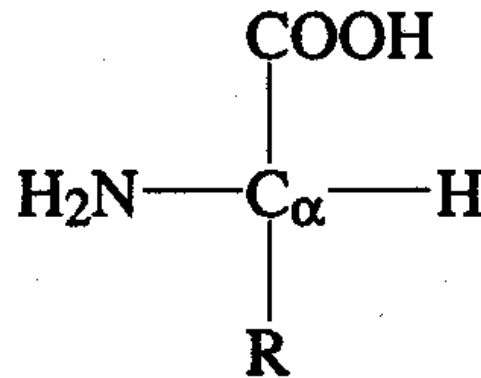
En los alimentos, las proteínas, además de proporcionar los aminoácidos necesarios para la formación de los tejidos durante el crecimiento y las proteínas y sustancias nitrogenadas de recambio para mantener las funciones básicas, pueden ser ingredientes que por sus propiedades funcionales ayudan a establecer las características finales de los sistemas alimentarios.



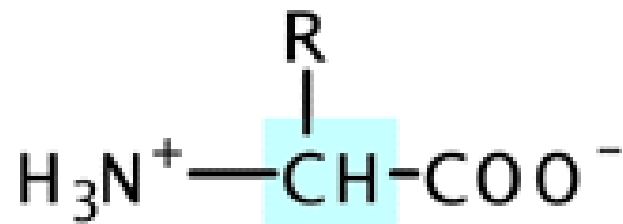
# Estructura de los aminoácidos



D-Aminoácido



L-Aminoácido



# Clasificación de los aminoácidos

## Afinidad por el agua

- Hidrofóbicos
- Hidrofílicos

## Naturaleza del grupo R

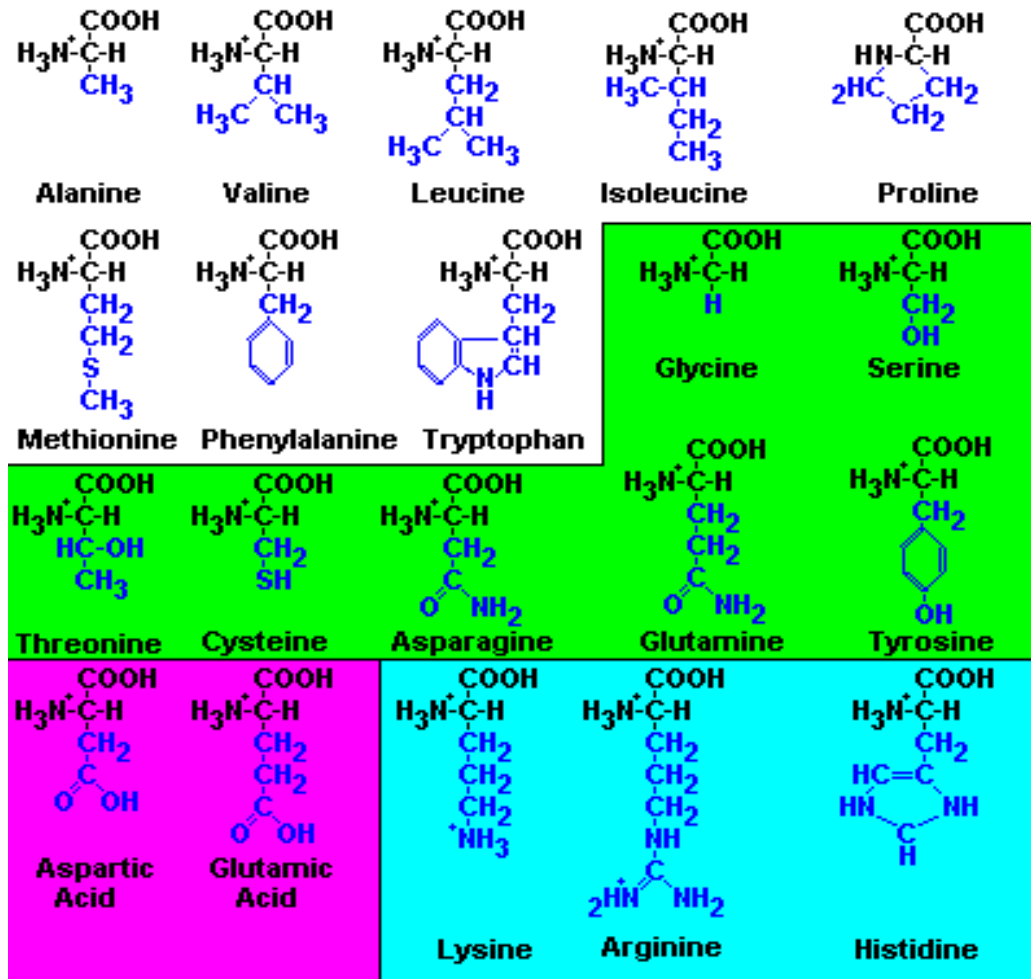
Alifáticos	No polares	Alifáticos
Aromáticos	Polares sin carga	Aromáticos
Hidroxilados	Polares con carga	Heterocíclicos
Básicos		
Ácidos		
Azufrados		

# Clasificación de aminoácidos

No polares

Polares sin carga

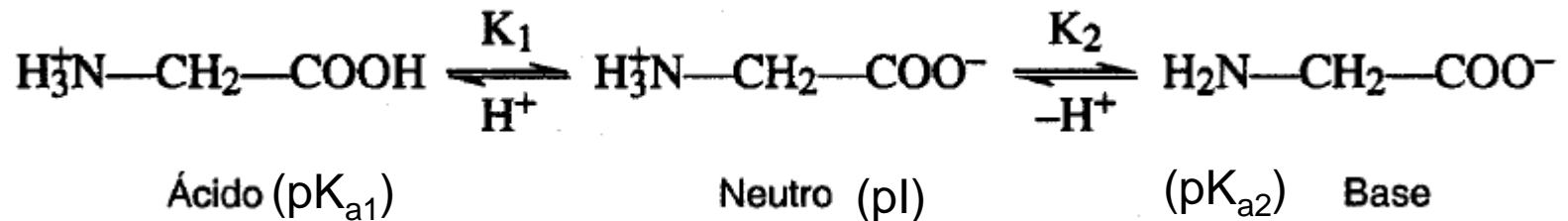
Acidos



Básicos

## Propiedades fisicoquímicas:

- Poseen un carbono asimétrico (excepto la glicina)
- Existen enantiómeros (R y L). En la naturaleza son L.
- Presentan actividad óptica Dextrógira (+) o Levógira(-)
- Son anfóteros



- Los grupos reactivos de importancia son: amino y carboxilo tanto terminales como en las cadenas laterales, así como sulfhidrilo, fenol, hidroxilo, tioéter, imidazol y guanilo de las cadenas laterales.



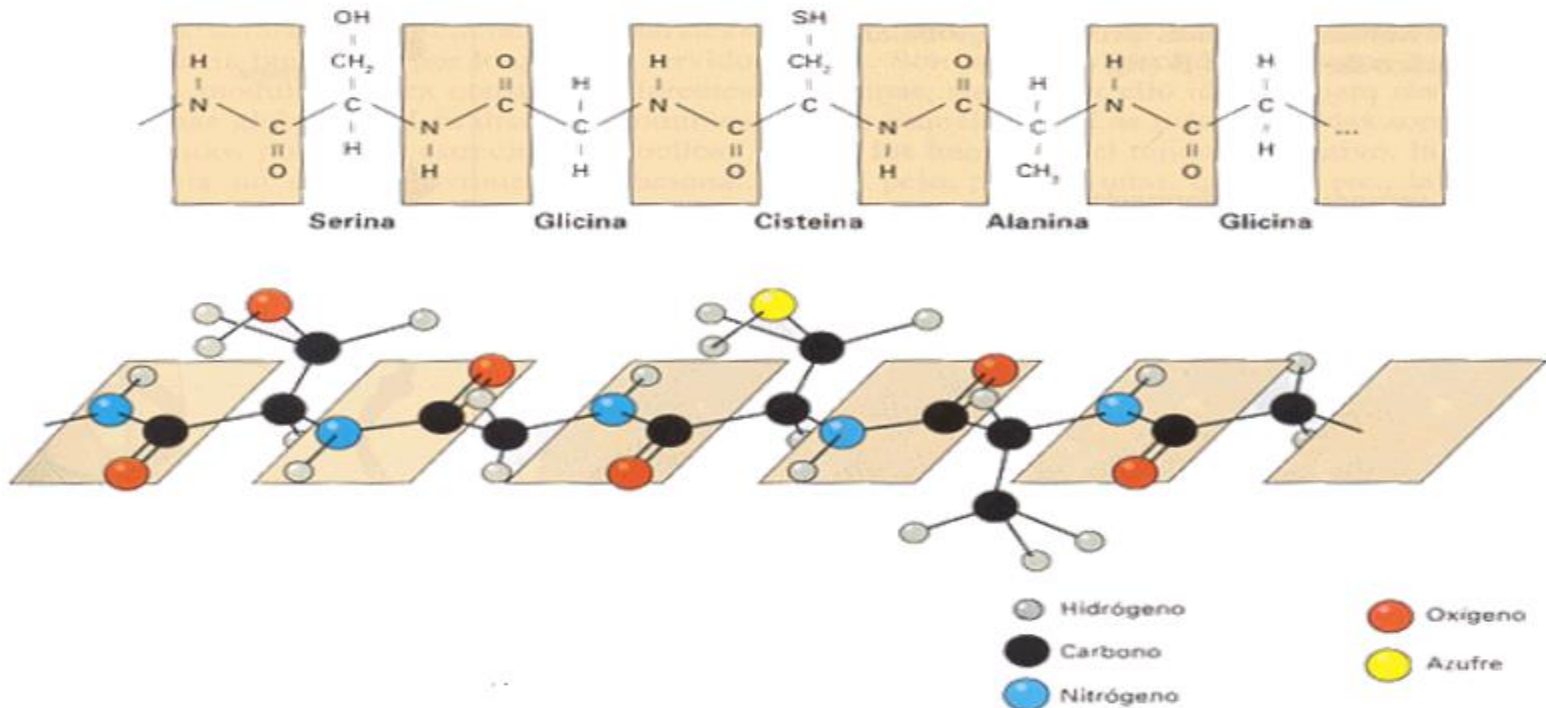


# ORGANIZACIÓN ESTRUCTURAL

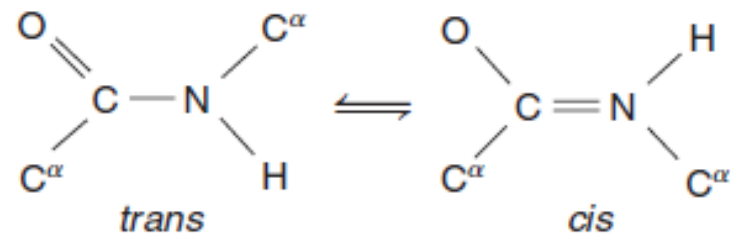
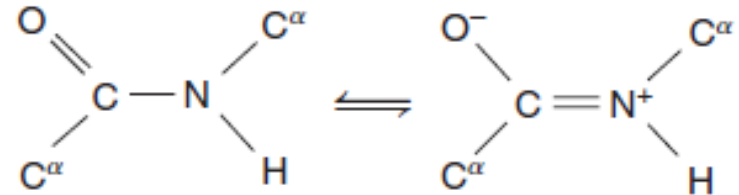
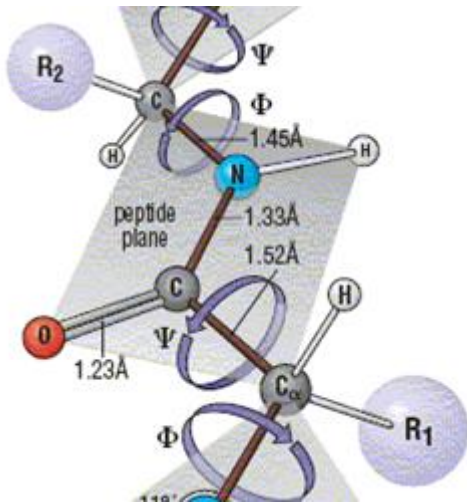
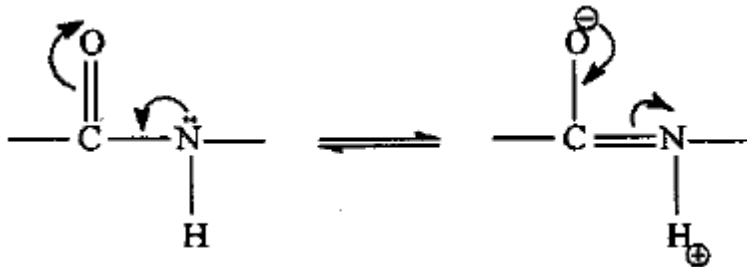
Se han descrito cuatro niveles en la estructura de las proteínas:

1. **Primaria.** Se refiere a la secuencia en que están unidos los aminoácidos, formando cadenas lineales.
2. **Secundaria.** Es la disposición espacial de las cadenas, en un plano, puede ser ordenada (helicoidal o en lámina) o desordenada (al azar). En una misma proteína se pueden encontrar secciones ordenadas y al azar.
3. **Terciaria.** Es la disposición tridimensional que se logra cuando la cadena polipeptídica líneal, con segmentos de diferentes estructuras secundarias, se pliega sobre si misma.
4. **Cuaternaria.** Sólo se presenta en proteínas constituidas por mas de una cadena polipeptídica, para formar dimeros, trimeros, tetrámeros, etc. Los complejos cuaternarios se conocen como oligómeros.

A la secuencia en la cual están acomodados los aminoácidos en una cadena peptídica se le denomina **estructura primaria**. El número de aminoácidos puede ir de dos hasta varios miles.



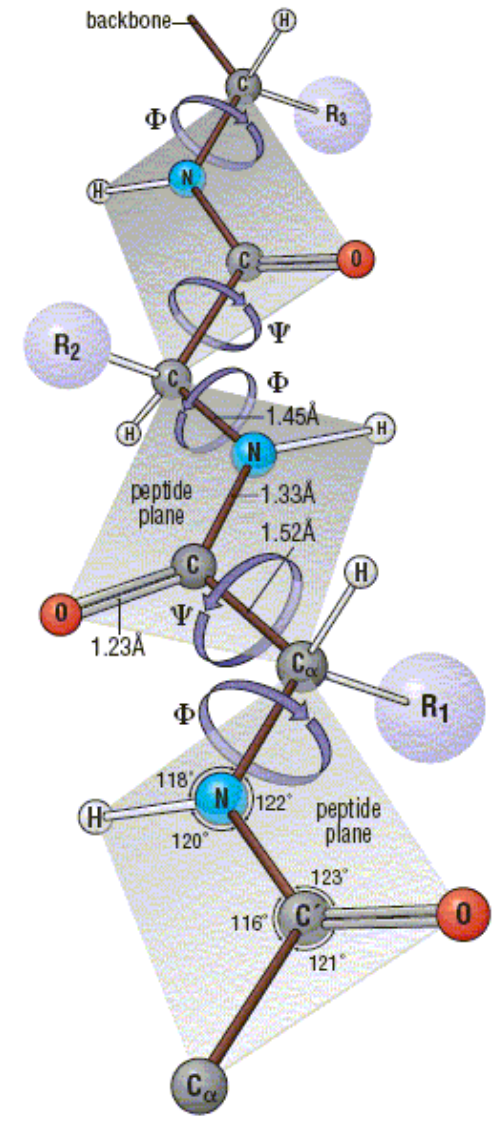
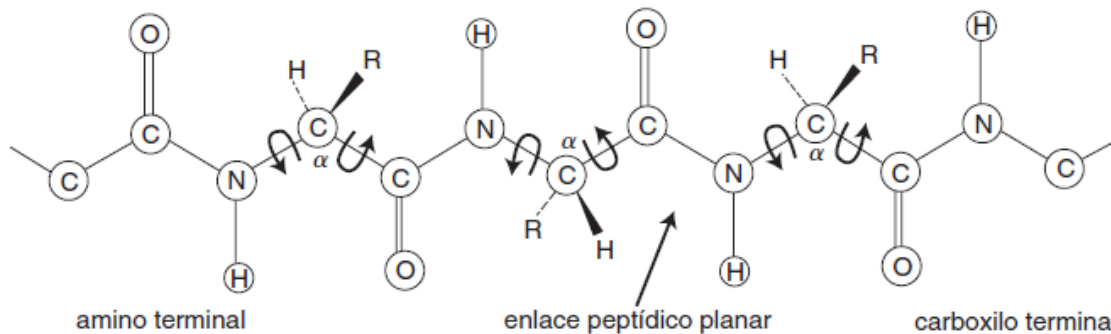
El enlace peptídico es planar debido a la resonancia entre el carbonilo y el enlace C-N

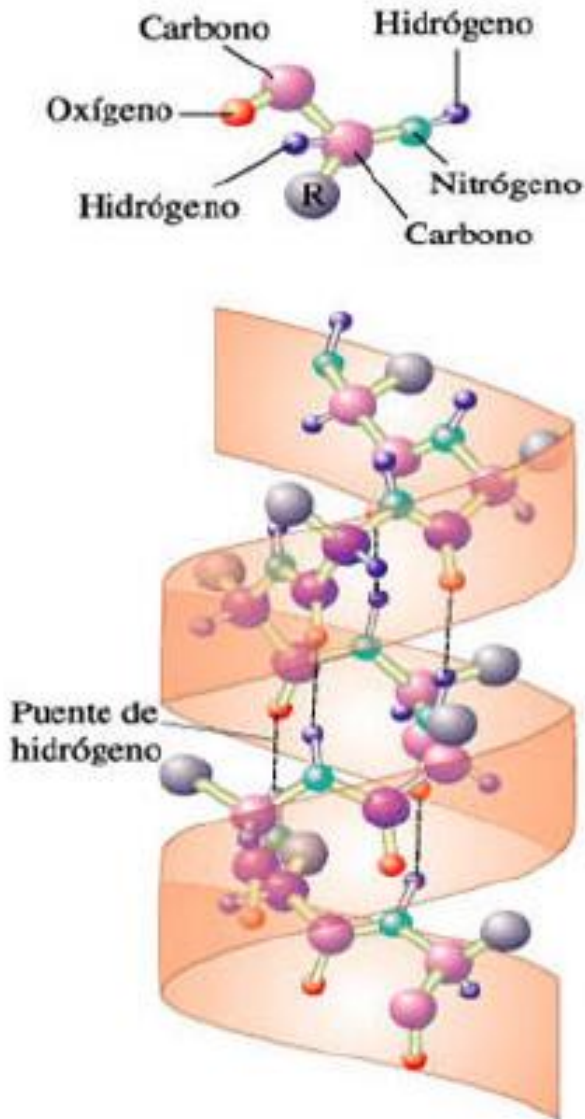


La rotación alrededor del enlace peptídico y el volumen de las cadenas laterales de los aminoácidos permiten la formación de estructuras ordenadas o no de las cadenas polipeptídicas, que se conocen como **estructura secundaria**.

Las ordenadas pueden ser:

- Helicoidal       $\alpha$ -Hélice  
(Hélice de colágena)
- Láminar         $\beta$ -Plegada





$\alpha$ -Hélice es la estructura ordenada mas abundante y la mas estable.

En cada rotación participan 3.6 residuos y las cadenas laterales se extienden perpendicularmente a la hélice.

Las hélices están estabilizadas por puentes de hidrógeno entre el N-H del enlace peptídico y el C=O que se encuentra a 4 enlaces en la cadena y se encuentran orientados paralelos al eje.

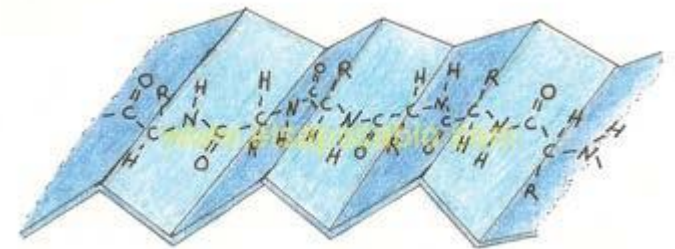
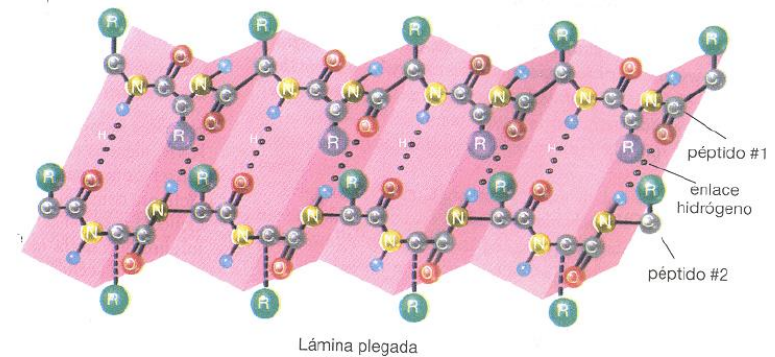
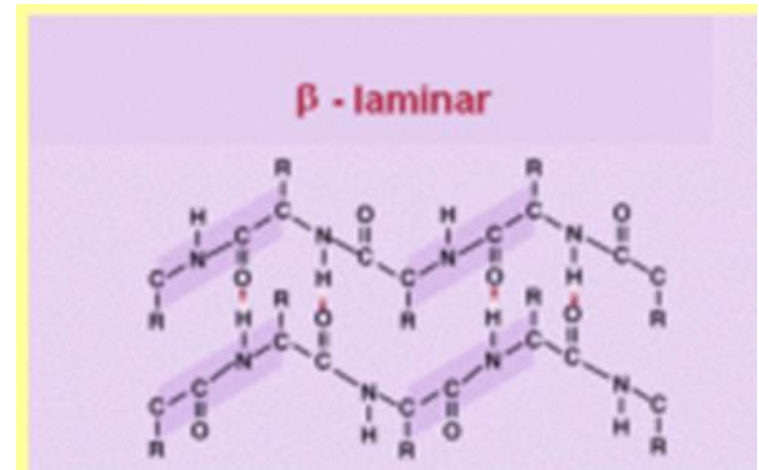
La hélice mas estable gira hacia la derecha.



En la estructura  **$\beta$ -plegada** los grupos C=O y N-H del enlace peptídico se encuentran orientados en forma perpendicular a la dirección de la cadena, por lo que sólo pueden formar puentes de hidrógeno entre diferentes cadenas o segmentos de la misma, con 5-15 aminoácidos.

Las cadenas laterales de los aminoácidos se encuentran en forma perpendicular a la cadena, hacia arriba o hacia abajo del plano.

Los segmentos ricos en aminoácidos hidrofóbicos y voluminosos tienden a formar estructuras  $\beta$ -plegada.



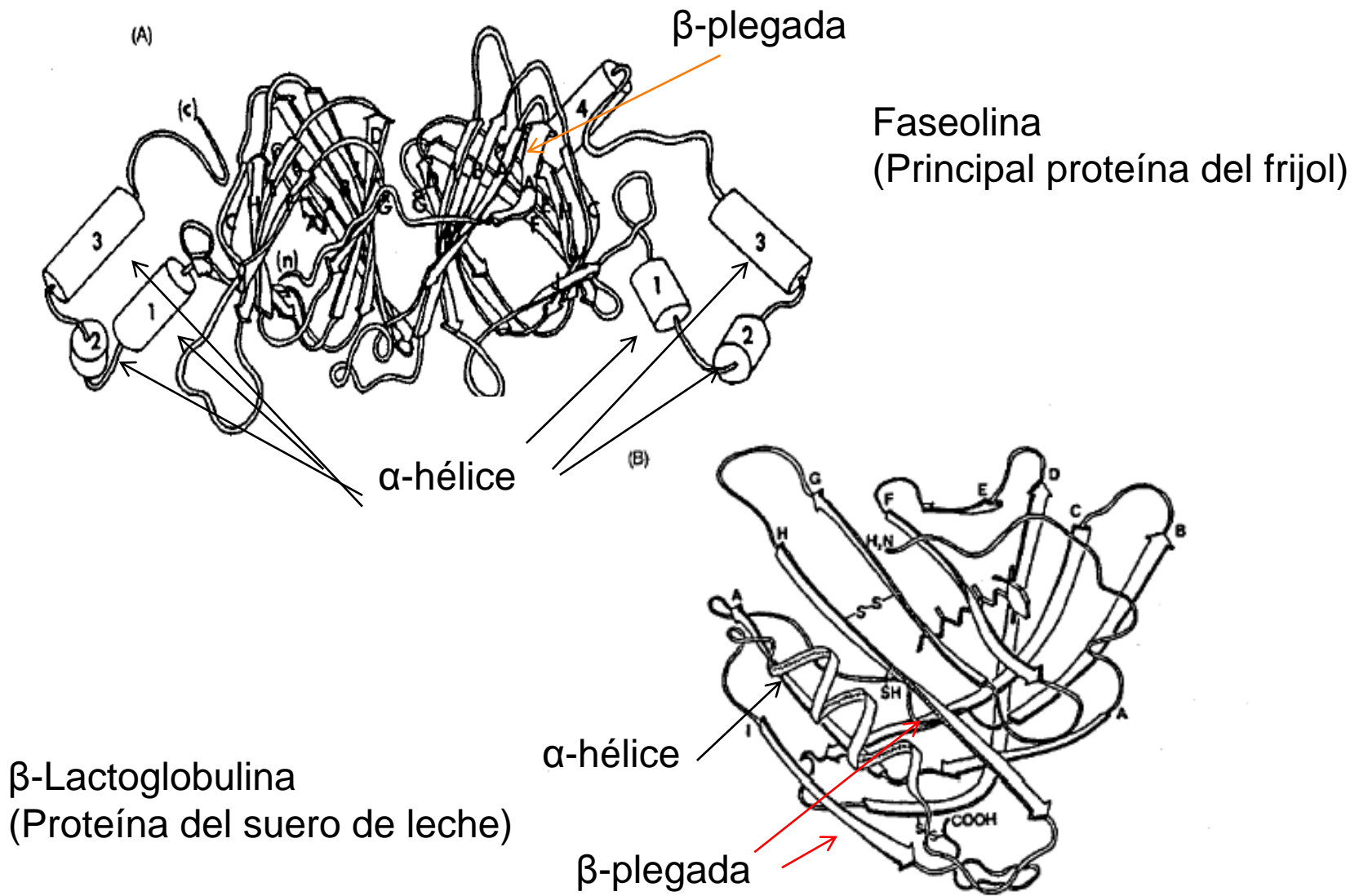
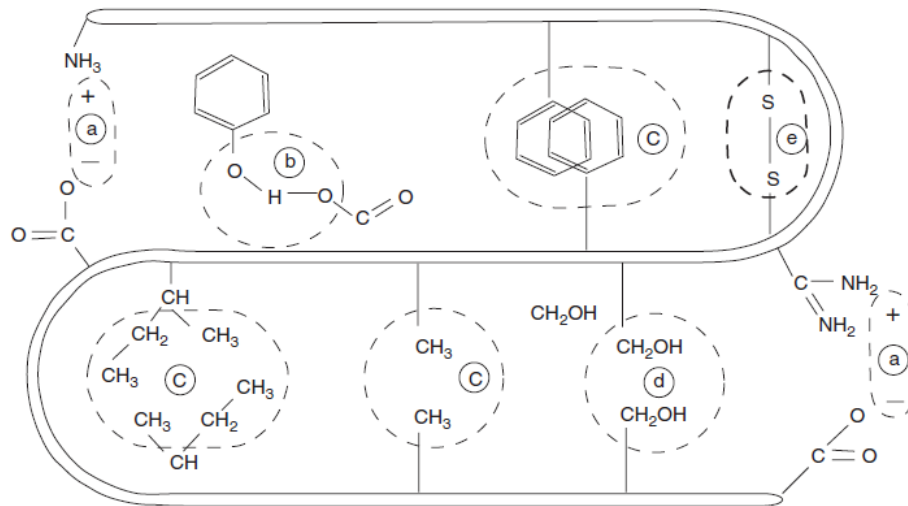
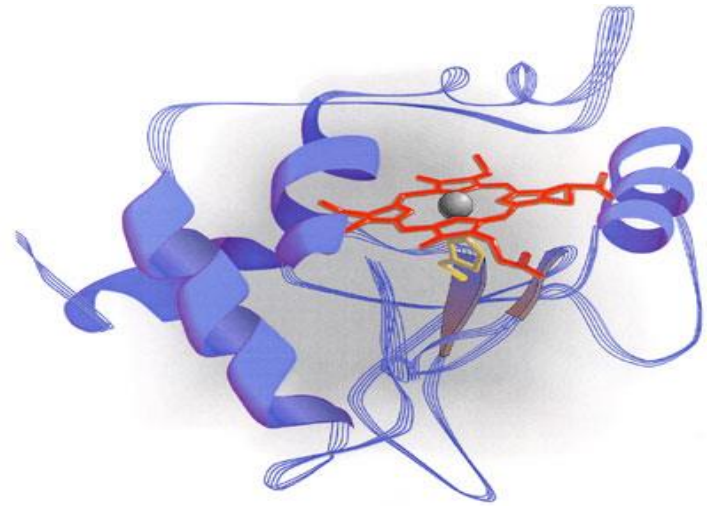


FIGURA 7 Estructuras terciarias de (A) faseolina y (B)  $\beta$ -lactoglobulina. Las flechas indican cadenas peptídicas de láminas  $\beta$  y los cilindros hélices  $\alpha$ . (De las Refs. 62a y 85, respectivamente).



En la **estructura terciaria**, aparecen varios tipos de enlaces que permiten estabilizar la forma en el espacio, como:

- Puentes disulfuro
- Puentes de hidrógeno.
- Interacciones electrostáticas
- Interacciones hidrofóbicas

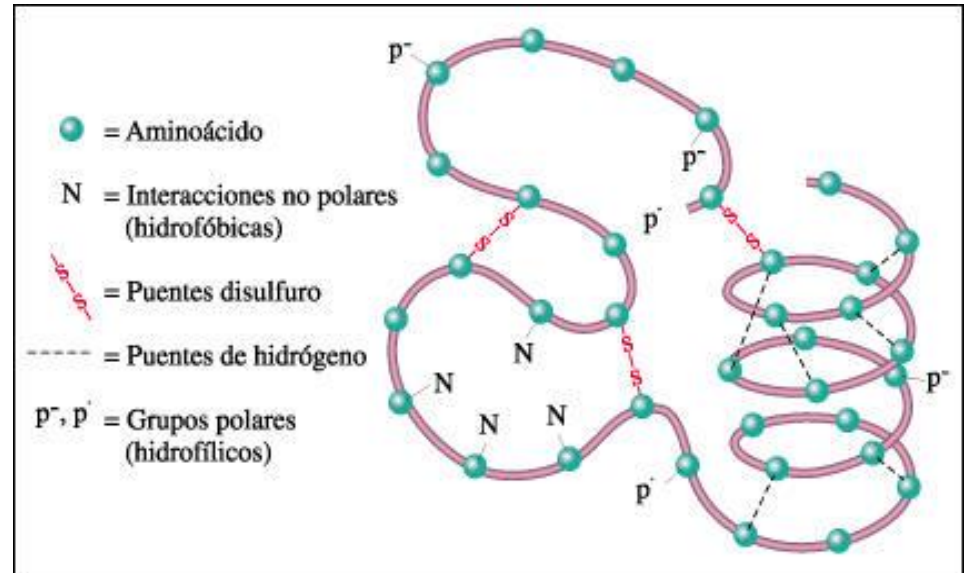


Se distinguen **dos tipos de estructura terciaria**:

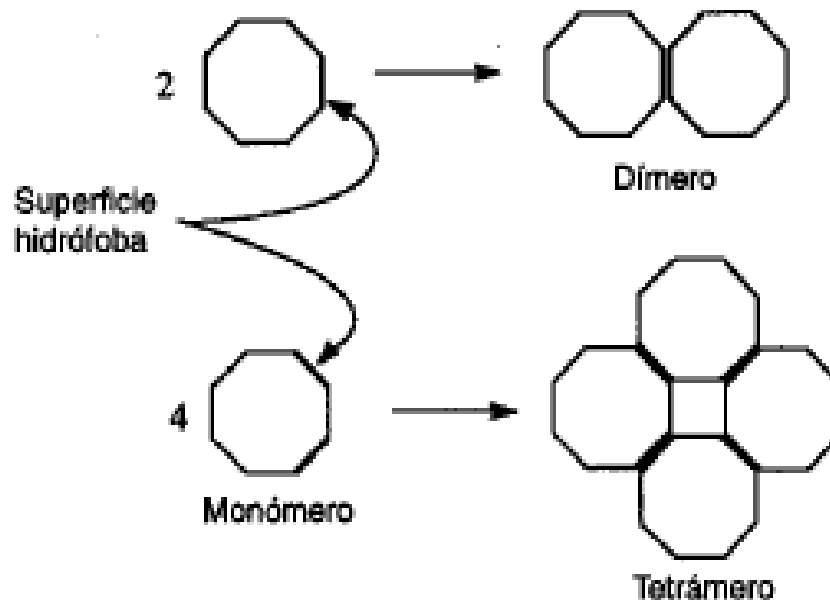
- **Fibrosas.** En general son mas largas que anchas. Ejemplos: el colágeno, la queratina del cabello y la fibroína de la seda. Las estructuras secundarias pueden mantener su ordenamiento sin grandes modificaciones, tan sólo introduciendo ligeras torsiones longitudinales, como en las hebras de una cuerda.
- **Globular.** Son las más frecuentes, no existe una dimensión que predomine y su forma es cercana a la de una esfera. Hay regiones con estructuras al azar, hélice y lámina y estructuras supersecundarias. Ejemplos: mioglobina y albúminas.

En las proteínas **globulares:**

- Las **cadena** **apolares** se orientan hacia el **interior de la molécula** y forman un núcleo compacto hidrofóbico.
- Las **cadena** **polares** se localizan en la **superficie** y permiten que la proteína permanezca en disolución.



**Estructura cuaternaria.** Esta formada de la unión, mediante enlaces débiles (no covalentes) de varias cadenas polipeptídicas con estructura terciaria, para formar un complejo proteico. Cada una de las cadenas polipeptídicas recibe el nombre de **protómero** y la proteína completa **oligómero**.

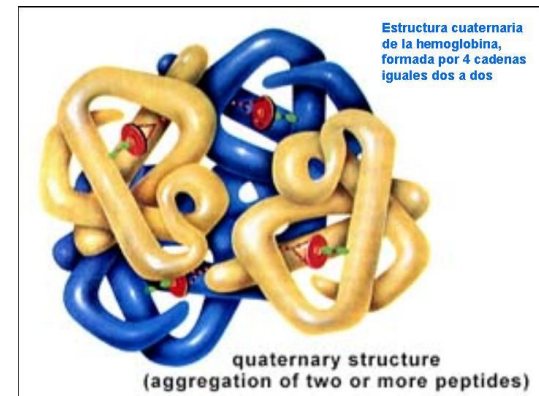


**FIGURA 8** Representación esquemática de la formación de dímeros y oligómeros de proteínas.

Los protómeros pueden ser idénticos y el oligomero será homogéneo o pueden ser distintos y será heterogéneo.

La  $\beta$ -lactoglobulina es un dímero a pH 5-8 y un octámero (8 unidades) a pH 3-5 y es monómero a pH superior a 8. En todos los casos el monómero es idéntico.

La hemoglobina es un tetrámero formado por dos cadenas distintas ( $\alpha$  y  $\beta$ ).



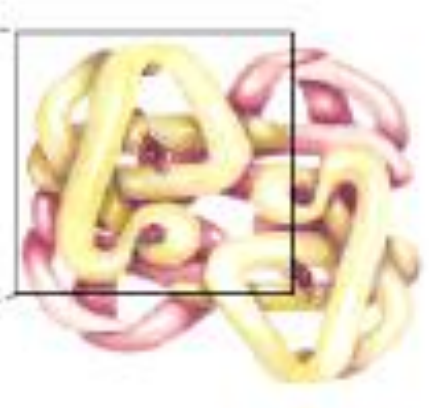
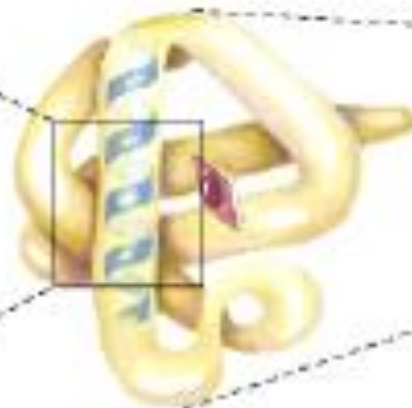
# Estructuras de la proteínas

Primaria

Secundaria

Terciaria

Cuaternaria



Residuos  
de  
aminoácidos

hélice

cadena  
polipeptídica

subunidades  
ensambladas

# Clasificación de las proteínas.

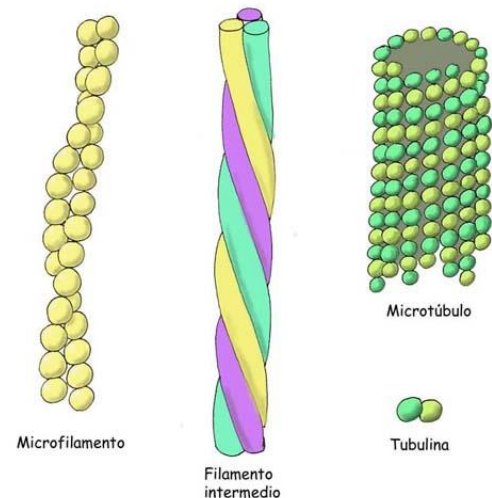
## 1) Morfología

### Proteínas fibrosas:

Insolubles en agua, formas moleculares alargadas, con número variado de cadenas polipeptídicas que constituyen fibras resistentes, con cierto grado de elasticidad, fragilidad o ductilidad.

### Proteínas globulares:

Tienden a ser más solubles en agua, debido a que su superficie es polar. Sin embargo, pueden presentar mayor solubilidad en otros disolventes como soluciones salinas, ácidos o bases diluidas o alcohol.



## 2) Composición

- Proteínas simples u Homoproteínas compuestas sólo por aminoácidos.
- Proteínas conjugadas contienen moléculas diferentes a los aminoácidos, a las cuales se denomina grupos prostéticos.

Que pueden ser::

- **Glicoproteínas.** Poseen en su estructura azúcares.

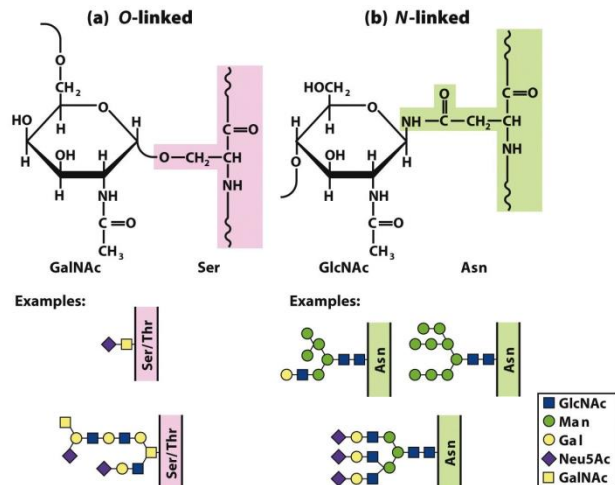


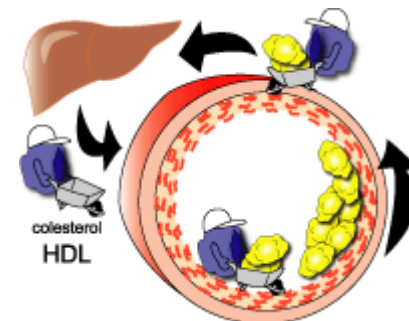
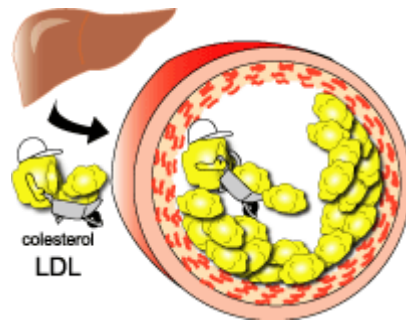
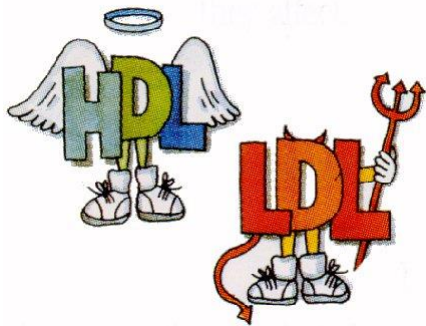
Figure 7-29  
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition  
© 2008 W. H. Freeman and Company

Generalmente están en las membranas celulares y su función es de reconocimiento delular.

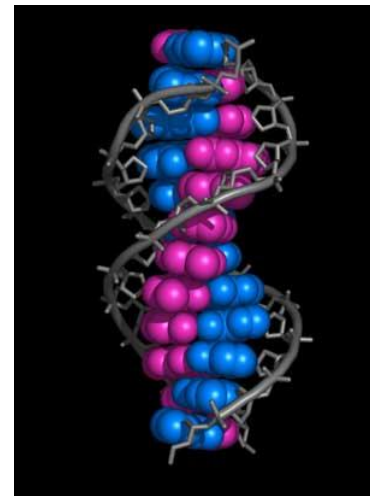
En muchos alimentos son las causantes de las alergias.



- **Lipoproteínas:** Proteínas conjugadas con lípidos. Forman parte de las membranas celulares, son responsables del transporte de glicéridos y colesterol en la sangre y funcionan como emulsificantes. También hay lipoproteínas en las micelas de grasa de la leche y en la yema de huevo.

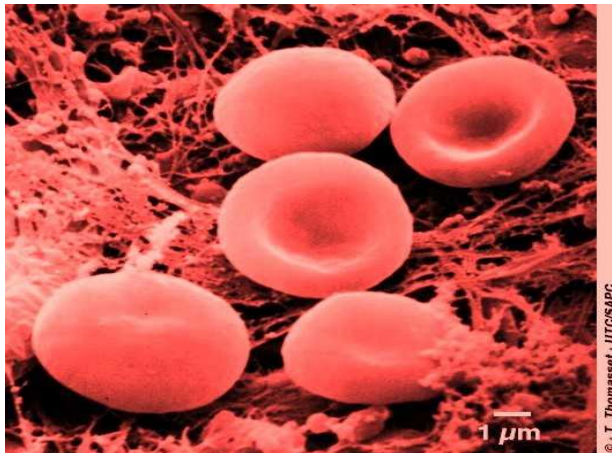
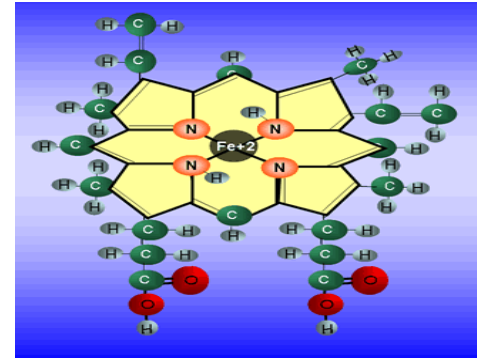


- **Nucleoproteínas:** Unidas a un ácido nucleico. Se encuentran en el núcleo de las células formando parte del material genético con el DNA y en el citoplasma con el RNA.



•**Metaloproteínas:** Contienen uno o más iones metálicos. Las más ampliamente conocidas son la mioglobina y la hemoglobina. En ambas el Fe se encuentra coordinado en el grupo hemo, que es un tetrapirrol.

Muchas metaloproteínas son enzimas que catalizan reacciones de oxidoreducción y el metal (Cu, Zn, Co, Mn) participa en la reacción.



Algunas de las funciones de las metaloproteínas son el almacenamiento y transporte de los metales u otros compuestos como Oxígeno y Dióxido de carbono.

### 3) Solubilidad

La solubilidad también es considerada una propiedad funcional de las proteínas y las globulares, principalmente, se pueden clasificar en

- **Albúminas**
- Fácilmente solubles en agua, que coagulan con el calor y precipitan con las soluciones salinas saturadas.
- Lactoalbúmina, albúmina del suero, ovoalbúmina (clara huevo).



- **Globulinas:**

- Escasamente solubles en agua pura, pero solubles en soluciones salinas diluidas (cloruro de sodio).

- Ej.: Seroglobulinas (sangre), Ovoglobulina, inmunoglobulinas

- **Glutelinas:**

- Solubles en ácidos y bases diluidos, insolubles en solventes neutros. Ej.: Glutenina del trigo.

- **Prolaminas:**

- Solubles en alcohol del 70 al 80%, insolubles en agua, alcohol absoluto y otros solventes neutros,

- Ej.: Zeína (maíz) y Gliadina (trigo).



## 4) Función biológica

Por su función las proteínas pueden ser clasificadas como:

- Estructurales. Actina y miosina de los tejidos de la carne.
- Transporte. Mioglobina y hemoglobina en el transporte de gases.
- Defensa. Inmunoglobulinas.
- Hormonales. Insulina.
- Factores de crecimiento
- Catalíticas o enzimas.
- Contráctiles. Tejido muscular.
- Receptoras.
- Transferencia de electrones. Citocromos.

**Estabilidad  
conformacional**

**Adaptabilidad de  
proteínas**

**Dependerá de:**

**La diferencia de energía libre  
entre estados**

**“nativo y desnaturalizado”**

# Mecanismo de desnaturalización proteica:

**Definición:** un proceso o secuencia de procesos



Nativo:

- Bajo ciertas condiciones de pH y temperatura cada polipéptido asume una conformación específica.
- Corresponde a:
  - Una estructura termodinámicamente estable y
  - Un sistema organizado con mínima energía libre.

La conformación nativa esta relacionada con la:

Polaridad

Hidrofobicidad

Impedimento estérico.

Estado nativo es termodinámicamente más estable

Cambios en entorno:

(pH, fuerza iónica, temperatura, composición, disolvente, etc.)

- Provocan que la molécula asuma nueva estructura (adaptabilidad conformacional).
- Cambios en estructura **cuaternaria, terciaria y secundaria** sin afectar la estructura primaria.
- Dependiendo de las condiciones las proteínas asumen algunos "estados desnaturalizados".

Nativo  Desnaturalizado



# Consideraciones termodinámicas.

El plegamiento de una proteína depende de muchos factores:

- **Intrínsecos:** estructura primaria, presencia de puentes disulfuro, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas.
- **Extrínsecos:** polaridad del medio, fuerza iónica, pH, temperatura, presencia de otros compuestos.

La estructura de una proteína nunca es estática, está sujeta a un equilibrio donde intervienen estos factores.

# Proceso de desnaturalización de Proteínas,

Difícil conocer por complejidad de interacciones de fuerzas que están involucradas en la determinación de la estructura de la proteína.

Sin embargo, se han elaborado algunos modelos para tratar de describir este proceso:

Un modelo basado en esta idea es el modelo del

**Estado de glóbulo fundido** (= *molten globule state*):

- Propone pérdida casi inmediata de la estructura **cuaternaria y terciaria** pero conservando la estructura **secundaria**, que se pierde gradualmente en cada etapa metaestable.

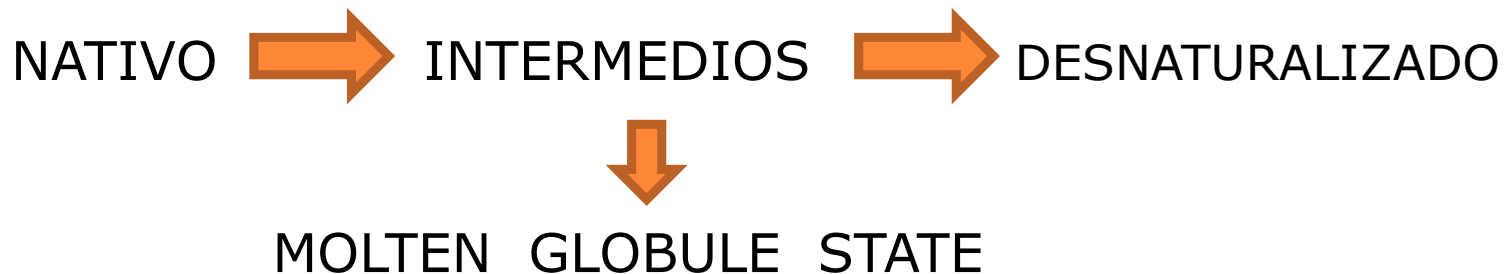
# Mecanismo de desnaturalización:

## Desnaturalización de proteínas

- **Proceso cooperativo.**
- Fenómeno de transición de dos estados:

a) Desdoblamiento parcial (pocas rupturas de interacciones)

b) Desdoblamiento total (generación de interacciones netas)



# Modelo para explicar desnaturalización

Proceso de desnaturalización difícil de conocer:

- Complejas interacciones de fuerzas involucradas en determinar la estructura de la proteína.

Modelo de glóbulo fundido (***molten globule state***):

- Modelo basado en esta idea, propone:
  - Estructura **terciaria y cuaternaria**:
    - Pérdida casi inmediata
  - Estructura **secundaria**,
    - Conservada, que se pierde gradualmente en cada etapa metaestable.

# Mediante este modelo es posible explicar:

- Pérdida de función de Enzimas:
  - No súbita, sino de forma paulatina.
- Procesos de renaturalización.
  - Proteína puede regresar del mismo modo a forma nativa, especialmente si no se desnaturalizó excesivamente, es decir, si permaneció en alguna de las etapas metaestables.
  - Parte de la estructura que se conservó puede actuar como "molde" sobre el cual se reorganiza la parte desnaturalizada.

# Dependiendo de proteína y condiciones de tiempo y temperatura, desnaturalización es parcial o total

## Disociación reversible:

Pérdida de estabilidad de estructura cuaternaria (primer paso de desnaturalización, puede o no recuperar sus propiedades funcionales).

## Desnaturalización irreversible:

Perdida en la estabilidad de estructura cuaternaria y terciaria (perdida total de sus características y propiedades funcionales).



# DESNATURALIZACION DE PROTEÍNAS

## ❖ Factores físicos

Temperatura: calor y frío  
Presiones hidrostáticas

## ❖ Factores químicos

Ácidos y álcalis (pH)  
Disolventes orgánicos  
Detergentes  
Sales

---

Physical	Heat	Native protein partially unfolded by heat to form a network. Ordered matrix, by aggregation of the molecules.
	High pressure	Pressure (200–500 MPa) induces hydrophobic interactions and disulphide bonds between protein molecules, resulting in a rearrangement gel structure.
Chemical	Ion	After initial heating and salt addition, electrostatic repulsion or charges are shielded, forming a gel. Disruption of secondary structure induces a hydrophobic effect.
	Urea	Urea promotes intermolecular thiol-disulphide oxidation of thiol groups, resulting in a network formation.
	Acid	Slow pH reduction allows denaturation to form clusters or aggregates. These fractal clusters may be considered as the building blocks of the gel
	Enzymatic	Enzyme catalyses cross-linking between protein glutamine residues to form a gel structure.

---



# Calor

## **VARIABLES:**

- Temperatura,
  - Velocidad y tiempo de calentamiento.
- 
- Todo alimento procesado pasa por alguna etapa de tratamiento térmico.
  - Aumenta energía cinética de toda la proteína.
  - Se debilitan interacciones electrostáticas más débiles (iónicas), se pierde este importante soporte.

# Calor

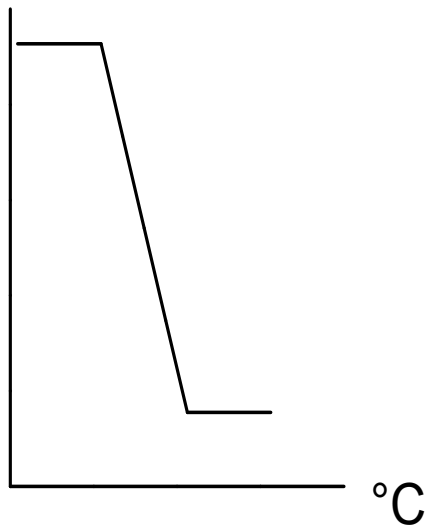
- Desestabilización de interacciones no covalentes:
  1. Puentes de Hidrogeno en interior de proteína, interacciones electrostáticas y Van der Waals (**exotérmicas**). Perdida de estabilidad a altas temperaturas y viceversa.
  2. Hidrofóbicas: estables a altas temperaturas 60 – 70°C y poco estables a bajas temperaturas. (**endotérmicas**).

# Perfiles de desnaturalización térmica:

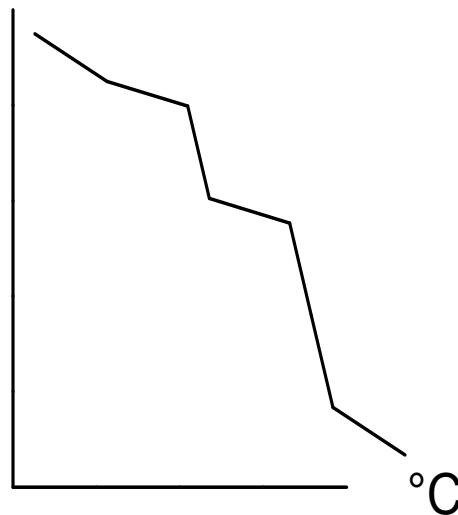
**A.** Cambio **brusco** al pasar temperatura crítica (temperatura de desnaturalización o *molting point*)

**B.** Cambio **gradual** de las propiedades

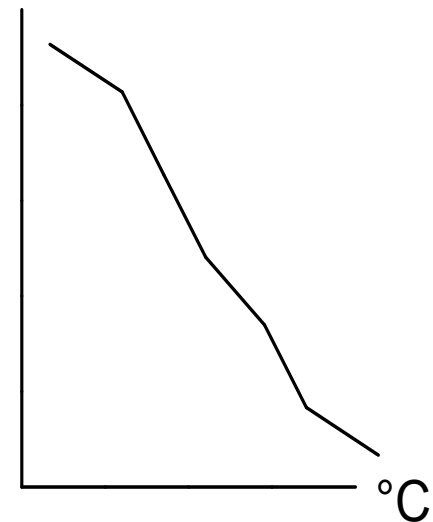
**C.** Pérdida **progresiva** con cambios bruscos ocasionales



[A]



[B]



[C]

## **Posibles consecuencias de tratamiento térmico:**

- Pérdida estructura terciaria y/o cuaternaria
  - afecta actividad de enzimas.
- Pérdida de solubilidad,
  - provoca floculación de proteína (agregación y precipitación)

## **Características estructurales que protegen a proteína de desnaturalización térmica:**

### **Tamaño:**

- Proteínas pequeñas más resistentes que grandes

### **Puentes disulfuro:**

- Interacciones covalentes
- Poco afectados por incremento de temperatura)  
confieren rigidez a la estructura de la proteína)

### **Hidrofobicidad:**

- Proteínas con más residuos hidrofóbicos (Phe, Val, Ala, Thr)
  - más estables a cambios de temperatura que otras ricas en aminoácidos polares o iónicos.

### **Fuerzas iónicas**

- son de muy corto alcance
- se debilitan al aumentar temperatura.

## Contenido de agua:

Agua interviene en desnaturalización una vez iniciada:

- al perder estructura nativa, se producen "grietas" a través de las cuales el agua penetra al interior de proteína.
- Proteínas deshidratadas
  - Mas resistentes a desnaturalización térmica
  - Tienen estructuras más estáticas
  - Movilidad de segmentos polipeptídicos mas restringidos

# **Factores químicos**

- **Ácidos y álcalis (pH)**
- **Disolventes Orgánicos**
- **Detergentes**
- **Sales**

# pH

- Modifica:
  - Temperatura de desnaturalización
  - Propiedades funcionales tales como:
    - Gelificación
    - Espumado
    - Emulsificación.
- Proteínas estables en ciertos rangos de pH
- A pH extremadamente altos o bajos ocurre:  
**Desnaturalización**
- A pH isoeléctrico:
  - Falta de fuerzas repulsión inhibe desdoblamiento de proteínas.



Punto isoeléctrico, pH al cual :

- Suma de cargas positivas igual a cargas negativas
- Interacciones iónicas a nivel mínimo
- Frecuentemente a la menor solubilidad de proteína

A pH lejanos de punto isoeléctrico:

- Fuerzas de repulsión son inducidas por carga neta de la proteína, produce:

### **desdoblamiento o desnaturalización**

Una exposición prolongada de proteínas a pH altos inhibe la formación de agregados.

# Disolventes orgánicos

- Afectan estabilidad de:

- Interacciones hidrofóbicas,
- Puentes de H
- Interacciones electrostáticas.

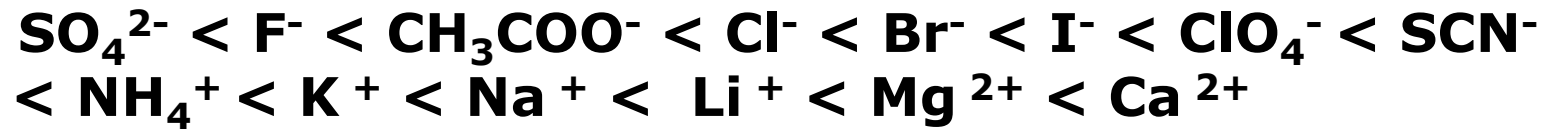
- EFECTOS:

- Cadenas laterales son mas solubles
- Se debilitan las interacciones hidrofóbicas.
- Efecto neto depende de magnitud del cambio sobre las interacciones polares/no polares.
  
- Se favorecen las interacciones entre grupos de carga opuesta y aumentan la repulsión entre grupos con la misma carga

# Iones metálicos

- pH y fuerza iónica de una solución,
  - Determina la carga neta de una proteína y su susceptibilidad a la desnaturalización térmica.
- Concentración y/o la fuerza iónica de la sal.
  - $[M] < 0.5$  proteínas tienen mayor estabilidad
  - $[M] > 1$  altas concentraciones de sales neutras, disminuye solubilidad de proteína, tiende a precipitar.

- Los metales alcalinoterreos (Mg, Ca) mas reactivos que sodio y potasio.
- Cu, Fe, Hg y Ag reaccionan fácilmente con proteínas.
- Serie Hofmeister



- Iones a la izquierda promueven insolubiliuzación, agregación y estabilización de la conformación nativa.
- Iones a la derecha promueven desplegamiento, disociación y solubilización.

# Azúcares y polioles

Estudios DSC en:

$\beta$ -lactoglobulina, BSA, y conalbúmina  
incremento en T desnaturalización en presencia de glucosa y sacarosa (mayor incremento con glucosa).

Hay incremento de estabilidad:

- Azúcar estabiliza a proteína parcialmente desnaturalizada, Inhibiendo agregación.

Incremento estabilidad brindado por azúcares y polioles depende:

- Tipo y concentración del poliol
- Naturaleza de la proteína.

La T de desnaturalización de la  $\beta$ -lactoglobulina:

- Con sacarosa, glucosa y glicerol aumenta con concentración
- Con etilenglicol disminuye.

Etilenglicol:

- Poliol
- Baja la constante dieléctrica del medio
- Interactúa con cadenas no polares (disminuye estabilidad térmica)

# Modificadores de proteína

## Urea y clorhidrato de guanidina

Producen desnaturalización de proteína sin necesidad de calor

- Solo a muy altas concentraciones
- Causan formación de agregados)

### EFFECTOS:

- Enlace preferencial de urea con proteína desnaturalizada.
- Solubilización de residuos de aminoácidos hidrofóbicos
- Formación de enlaces H
- Competencia con el agua.

## **Detergentes aniónicos:**

- SDS
  - Disminuye estabilidad térmica de conalbúmina y albúmina.
  - Incrementa estabilidad de  $\beta$ -lactoglobulina (hasta 7 °C) a bajas Concentraciones.
- EFECTOS:
  - Enlace preferencial a proteína desnaturalizada.
  - Modifica estructura de proteína de forma irreversible.



# **Métodos de medición de desnaturalización térmica y coagulación**

- Solubilidad
- UV y Espectrofotometría de fluorescencia
- Espectroscopia de infrarrojo
- Electroforesis
- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Microscopía electrónica

# ¿Que es una Propiedad Funcional?

Propiedades físicas y químicas

- que derivan del comportamiento de proteínas en sistemas alimenticios
- durante procesado, almacenamiento, preparación y consumo.

Cualquier propiedad fisicoquímica de los biopolímeros que afecta y modifica las características de los alimentos contribuyendo a su calidad final.

# Funciones de las proteínas

- Solubilidad
- Viscosidad
- Fijación Retención de agua
- Gelificación
- Cohesión-adhesión
- Elasticidad
- Formación de Emulsiones
- Formación de Espumas
- Fijación de grasa y sabores



- *PROPIEDADES DE HIDRATACIÓN  
DEPENDIENTES DE LAS INTERACCIONES:  
PROTEÍNA – AGUA*

Solubilidad  
Viscosidad  
Hinchamiento  
Adsorción  
Sorción y  
Retención de agua

- *PROPIEDADES DEPENDIENTES  
DE LAS INTERACCIONES  
PROTEÍNA – PROTEÍNA*

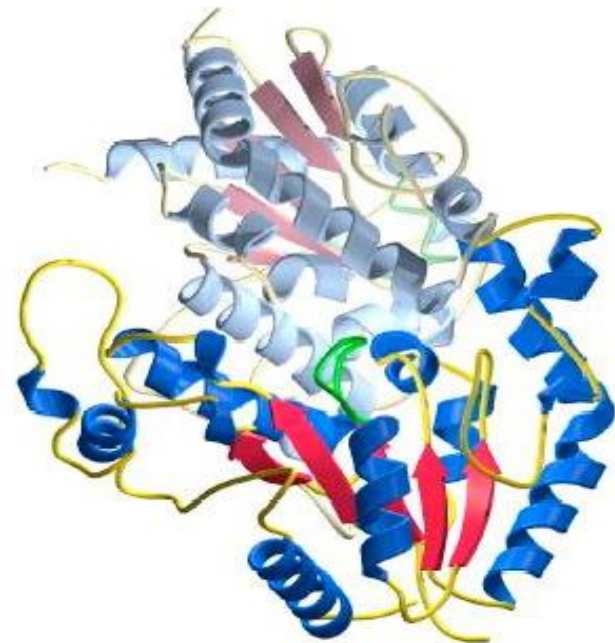
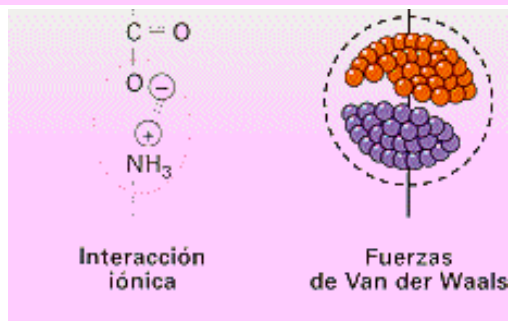
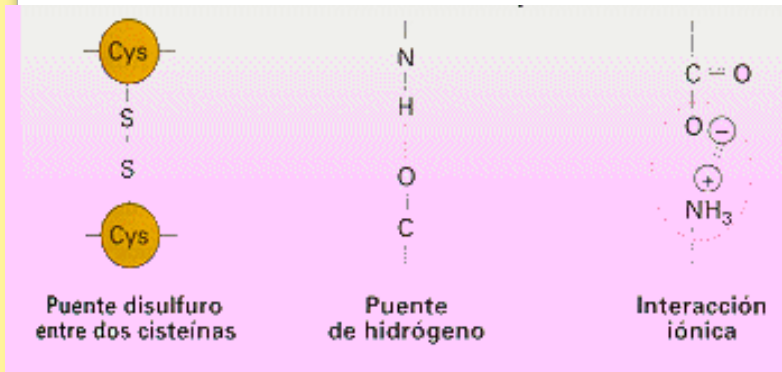
Precipitación  
Gelificación

- *PROPIEDADES DE SUPERFICIE*

Propiedades  
emulsionantes  
Propiedades espumantes

# Propiedades fisicoquímicas que gobiernan la funcionalidad de las proteínas

- Tamaño
- Forma
- Composición
- Secuencia de aminoácidos
- Carga neta
- Capacidad de interacción con otros componentes
- Grado de flexibilidad-rigidez
- Distribución de cargas
- Hidrofobicidad
- Estructura secundaria, terciaria y cuaternaria



# Hidratación de proteínas


- Se mide en: g agua/g proteína
- Relacionada con la composición de aminoácidos
- La Capacidad de Hidratación se mide con la fórmula:

$$a = f_C + 0.4f_P + 0.2f_N$$

donde:

$$a = g_{\text{agua}} / g_{\text{proteína}}$$

$f_C, f_P, f_N$  = fracciones de residuos de aminoácidos cargados, polares y no polares.

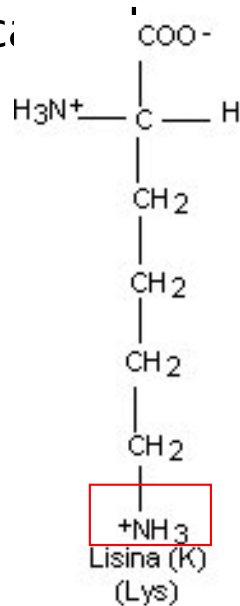
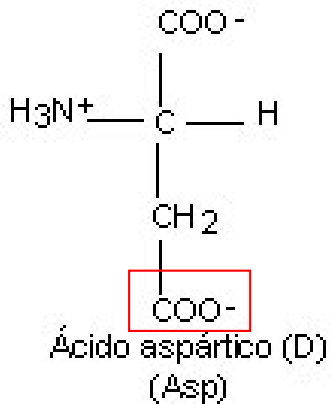


Aminoácidos más cargados tienen mayor capacidad de hidratación

# Interacciones agua-proteína

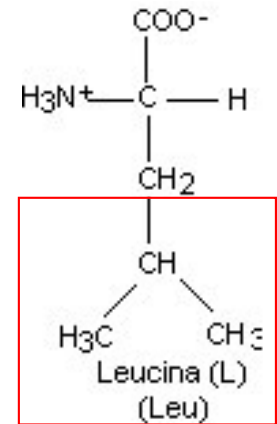
## Ion-dipolo

Unión a grupos carboxilatos



## Dipolo inducido-dipolo

Restos no polares

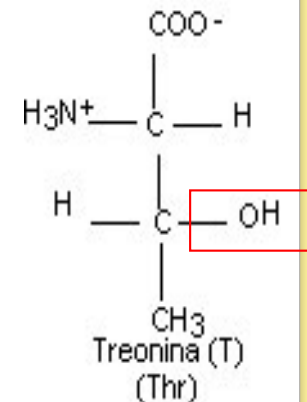
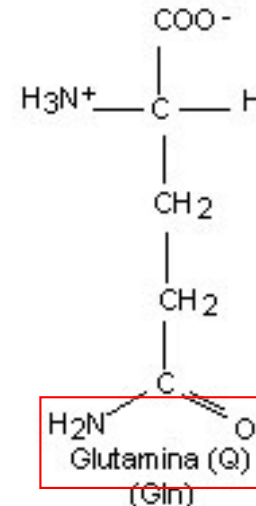
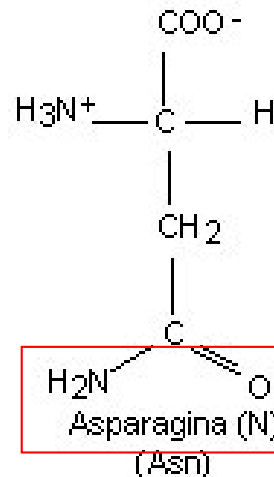


## Dipolo-dipolo

Grupos peptídicos del esqueleto.

Grupos amida de Asn y Gln.

Grupos OH.



# Propiedades dependientes de interacciones agua-proteína

- Dispersabilidad
- Gelificación
- Coagulación
- Emulsión
- Formación de espuma
- Viscosidad
- Hinchamiento
- Humectabilidad
- Capacidad de retención de agua (CRA).



# Fijación de agua

- Aumenta a bajas [ sales ].
- Disminuye a altas temperaturas.

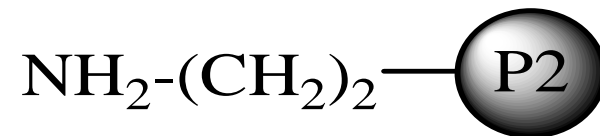
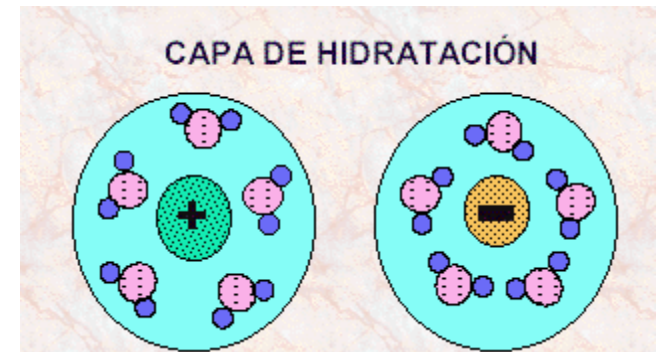
## Aplicaciones

- Jugosidad y blandura de carnes picadas
- Textura de productos panaderos
- Geles alimenticios.



# Factores que afectan la fijación de agua

- pH
- Sales
- Fuerza iónica
- Temperatura
- Conformación proteica
- Máxima CRA a pH 9
- Restos lisilo reducen CRA



Restos lisilo

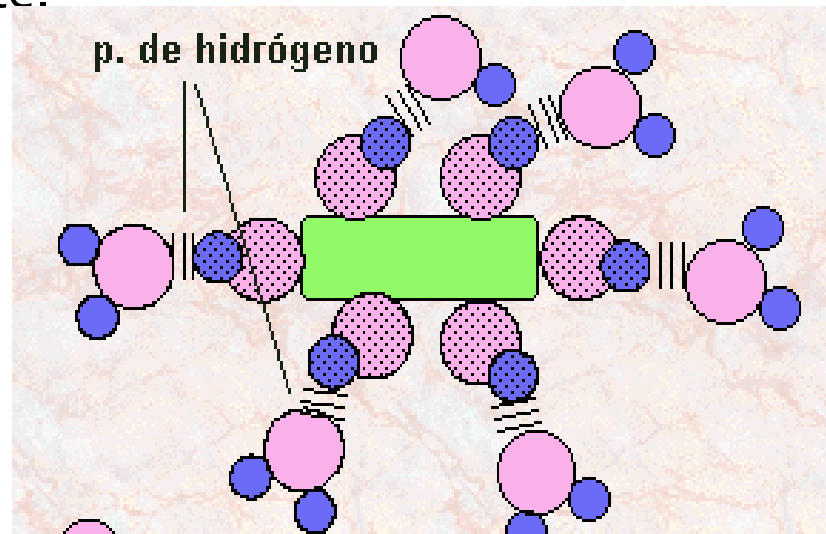
# Solubilidad

Manifestación termodinámica del equilibrio entre interacciones del tipo:

- proteína-proteína.
- proteína-disolvente.

## Factores

- Fuerza iónica
- pH
- Temperatura
- Solventes orgánicos.



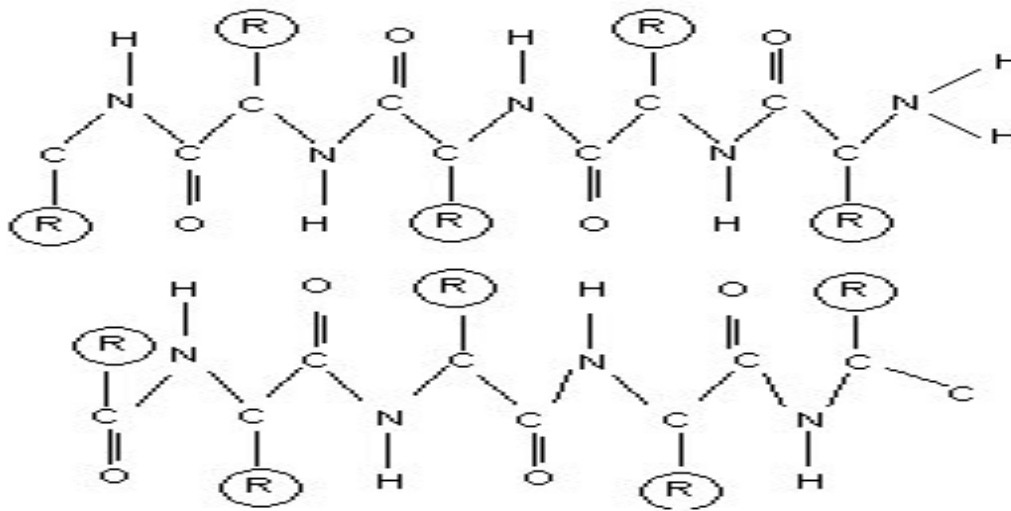
# Efectos de la solubilidad

## Interacciones iónicas

- Aumenta interacciones proteína-agua
- Aumentan solubilidad

## Interacciones hidrofóbicas

- Disminuyen solubilidad
- Aumentan interacciones proteína-proteína

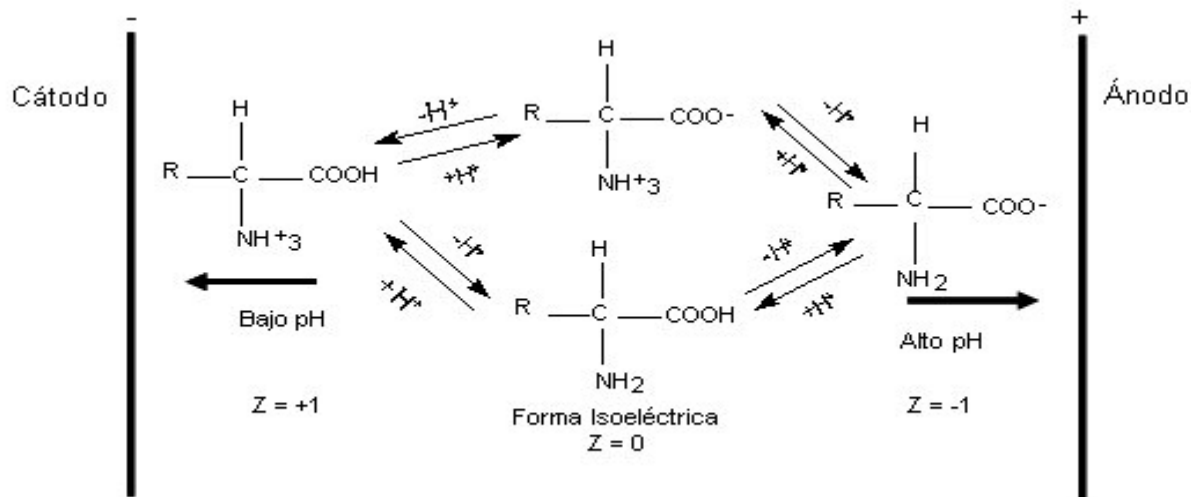


## Clasificación de proteínas en base a su solubilidad

- Albúminas → Solubles en agua a pH = 6
- Globulinas → Solubles en soluciones salinas a pH = 7
- Glutelinas → Solubles en
  - soluciones ácidas a pH = 2 y
  - alcalinas a pH= 12
- Prolaminas → Solubles en EtOH al 70%

# Propiedades interfaciales

- Relacionadas con anfifilia de proteínas.
- Adaptabilidad a cambios del entorno.



- Diferencia con tensoactivos:

Las proteínas forman una película viscoelástica en la interfase que confieren resistencia al almacenamiento y manipulación.

# Formación de Emulsiones

- La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos.



## Capacidad emulgente

- Volumen (mL) de aceite que puede ser emulsionado por gramo de proteína antes de invertir la fase o/w o w/o.
- Estabilidad de la emulsión.



## Factores que afectan la capacidad emulgente

- **Intrínsecos:** pH, temperatura, fuerza iónica, tensoactivos, azúcares, tipo de proteínas, PF de la fase grasa usada.
- **Extrínsecos:** Equipo, energía y tiempo, velocidad de cizalla.





# Propiedades espumantes

- Las espumas están formadas por una fase continua acuosa y una fase dispersa gaseosa (aire).

## Factores que afectan la propiedad espumante

- pH
- Concentración de sales
- Azúcares
- Lípidos
- Concentración proteica
- Tensión interfacial
- Energía libre interfacial



- La textura y sensación bucal de estos alimentos derivan de:
  - Finas burbujas de aire dispersas
  - Permiten formación de espuma (estabilizada por las proteínas)



# Viscosidad y Gelificación

## Gelificación

- **Gel:** Fase intermedia entre un sólido y un líquido.
- **Gelificación de una proteína:** transformación del estado "sol" al estado "gel".



## Viscosidad

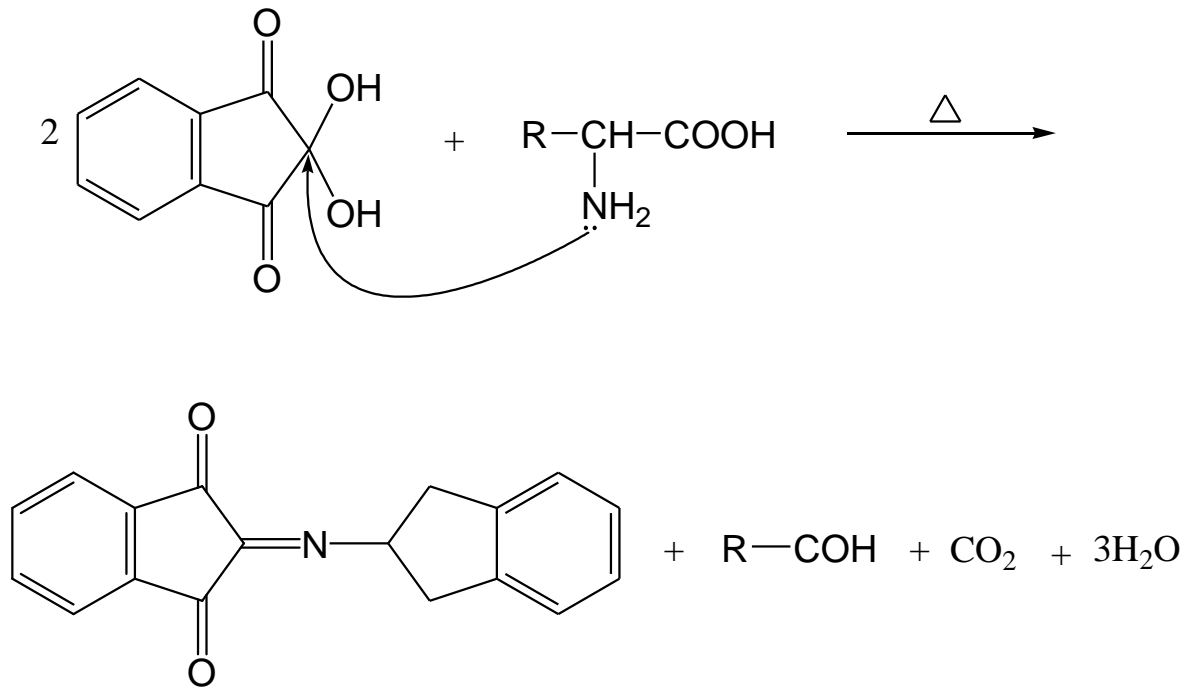
- Resistencia al flujo al someter una disolución a la acción de una fuerza de cizalla ( $F/A$ ) que depende directamente de la velocidad de deformación.



# REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN

Reacciones que identifican los grupos N-terminal de péptidos y proteínas

Reacción con ninhidrina



Calentamiento → Complejo color azul ó violeta ( $\lambda=570$  nm)  
Prolina → Color amarillo ( $\lambda=440$  nm)

# MODIFICACIONES DE PROTEÍNAS DURANTE EL PROCESADO Y ALMACENAMIENTO

(ALTERACIONES EN EL VALOR NUTRITIVO Y EFECTOS TÓXICOS)

1. Desnaturalización por tratamientos térmicos intensidad moderada.
2. Pérdidas de aminoácidos durante fraccionamiento proteico\*.
3. Destrucción de aminoácidos\*.
4. Degradación alcalina.
5. Interacciones proteína-proteína.
  - 5.1 Tratamientos a pH alcalino
  - 5.2 Formación de isopéptidos

6. Interacciones entre proteínas y agentes oxidantes.
7. Interacciones entre proteínas con compuestos carbonilo, carbohidratos y aldehídos.
8. Reacciones con Productos de la oxidación de lípidos.
9. Radiólisis.
10. Interacciones de proteínas con otros constituyentes de los alimentos, con contaminantes y aditivos\*.

# 1. Desnaturalización por tratamientos térmicos de intensidad moderada

Las proteínas son modificadas por:

## Procesos:

- Autoclave,
- Extrusión,
- Esterilización,
- Horneado,
- Tratamiento culinario.

## Efectos:

- Desnaturalización de los factores antinutritivos de naturaleza protéica y de toxinas.

## Toxinas ó factores antinutritivos de naturaleza proteica termolábiles

*a) Toxina botulínica* (Inactivada fácilmente a 100°C)

*b) Inhibidores de tripsina.*

- Presentes en leguminosas (soja, cacahuates, habas)
- Producen pérdida de tioaminoácidos.

*c) Inhibidores de quimotripsina*

*d) Fitoheماغلutininas (lectinas)*

- Presentes en leguminosas
- Son proteínas termolábiles
- Disminución de valor nutritivo de proteínas nativas
- Dificultad en absorción de aminoácidos
- Aglutinan eritrocitos



## 4. Degradación Alcalina

### – Tratamientos usados en la industria de alimentos

- Pelado de frutas y verduras
- Solubilización y texturización de proteínas
- Manufactura de caseinato
- Gelatina
- Envolturas de embutidos
- Tortillas de maíz

### Cambios Químicos:

- Hidrólisis
- $\beta$ -Eliminación
- Racemización de aminoácidos

# Hidrólisis del enlace Peptídico

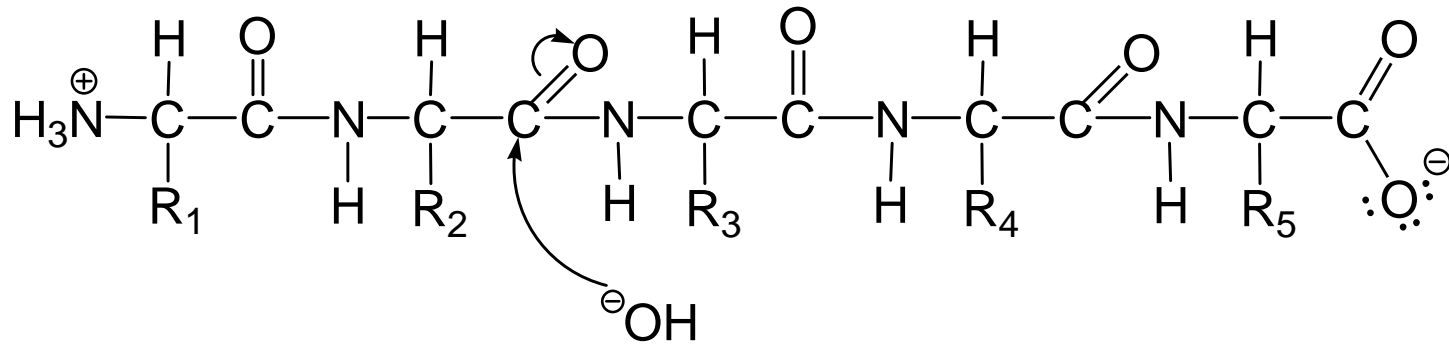
- Ácido
- Básico

# Hidrólisis Alcalina

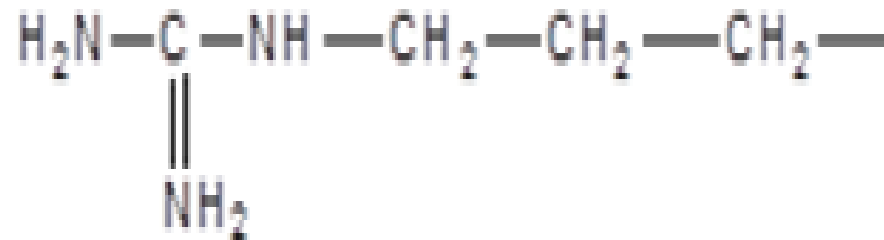


Residuo amino-terminal

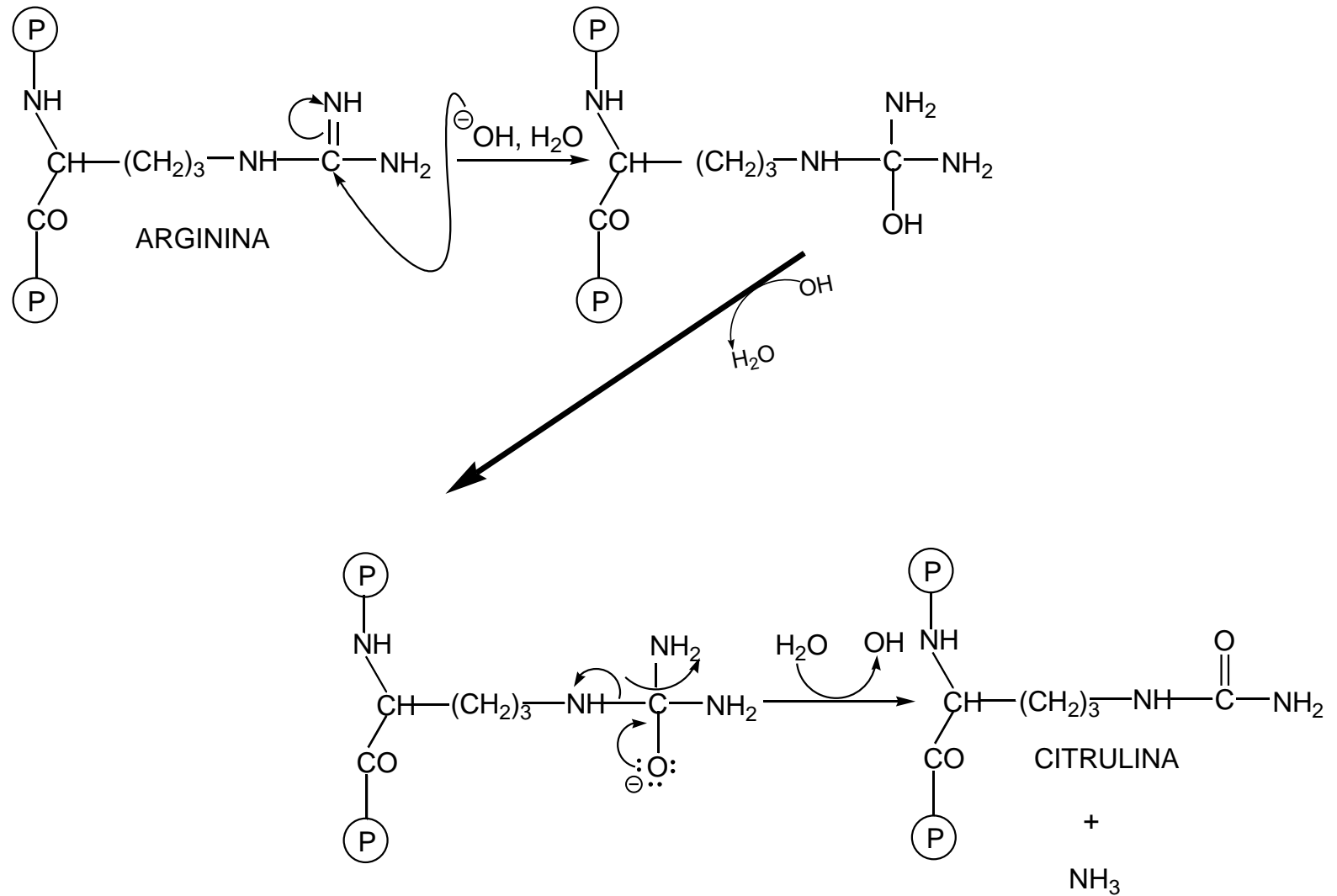
Residuo carbonilo-terminal



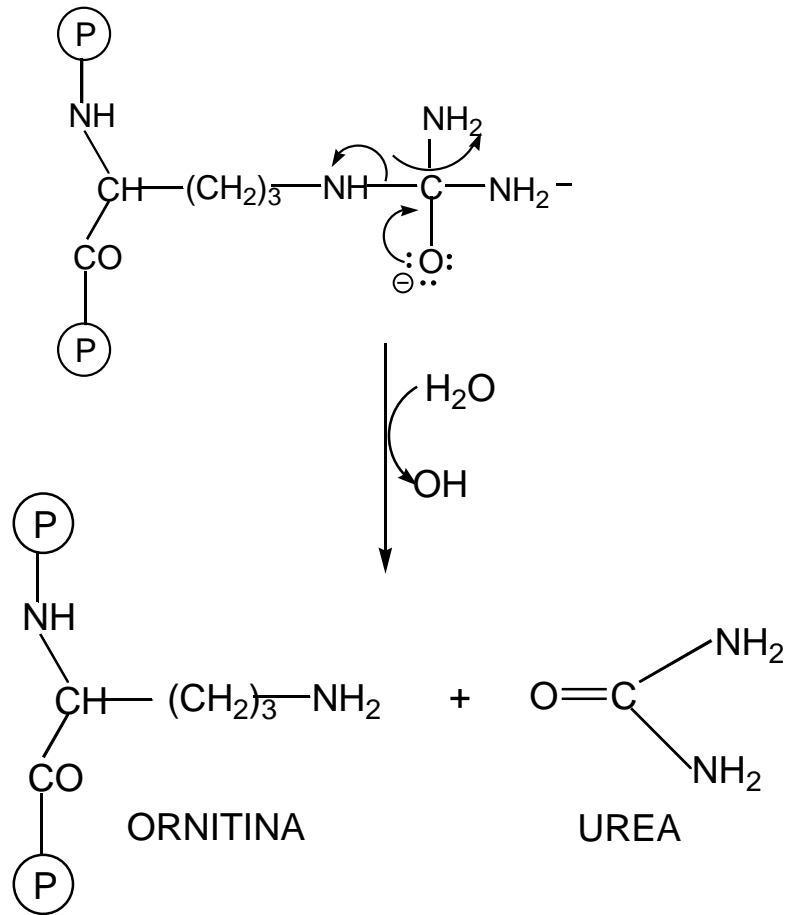
# Hidrólisis en condiciones alcalinas de Arginina



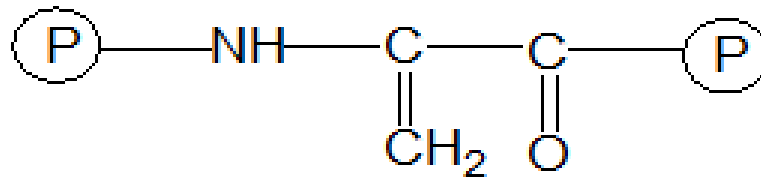
# Hidrólisis de Arginina formación de Citrulina



# Hidrólisis de Arginina formación de Ornitina

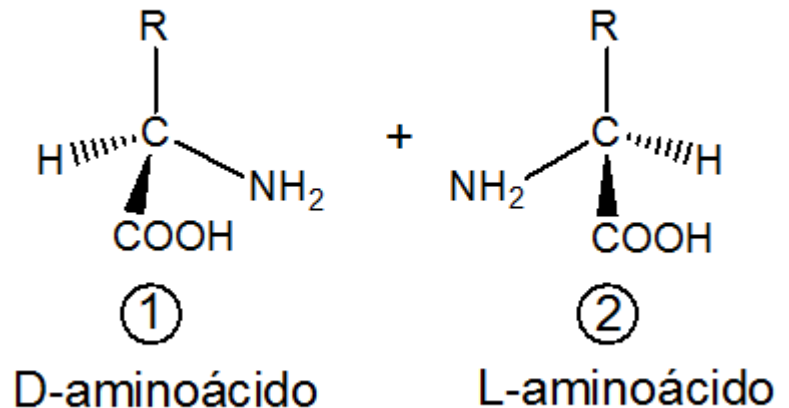


- DHA (Dehidroalanina)

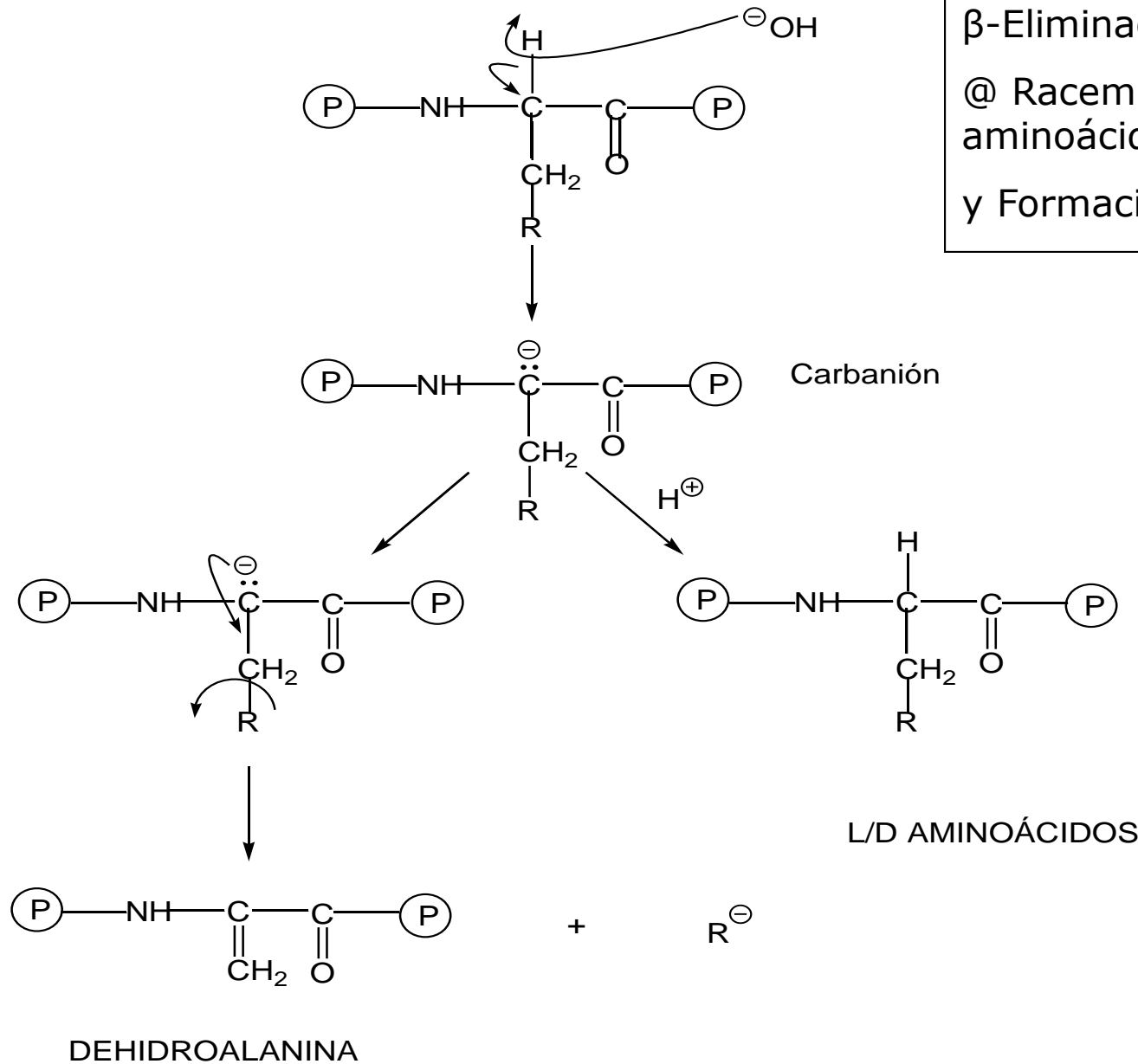


DEHIDROALANINA

- Racemización



$\beta$ -Eliminación  
@ Racemización de  
aminoácidos  
y Formación de DHA





## **5. Interacciones Proteína-Proteína**

Enlaces cruzados producen disminución de valor nutritivo

Formación de enlaces cruzados covalentes:

- Intramoleculares
- Intermoleculares

### **5.1 Tratamiento térmico a pH alcalino**

DHA y formación de:

- Lisoalanina
- Lantionina
- Ornitoalanina



▪ Posible toxicidad de la lisinoalanina, por sí misma ha mostrado daño en hígado de rata, pero no cuando forma parte del complejo proteínico.

• Formación de enlaces entrecruzados, inhibida por:

❖ Amoniaco

❖ Cisteína,

❖ Glucosa,

❖ Bisulfito de sodio;

❖ Acetilación y succinilación de la lisina.

▪ Formación de DHA en Proteínas es reducido por

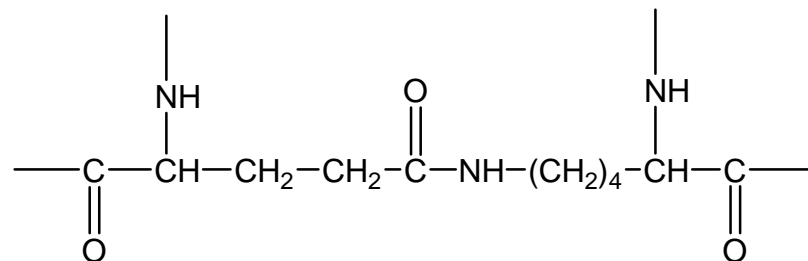
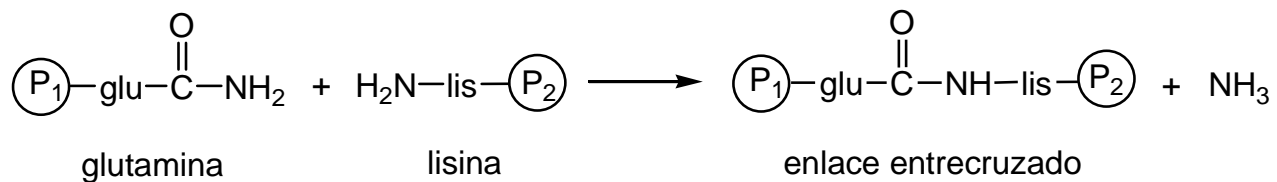
– Cisteína

– Bisulfito sódico

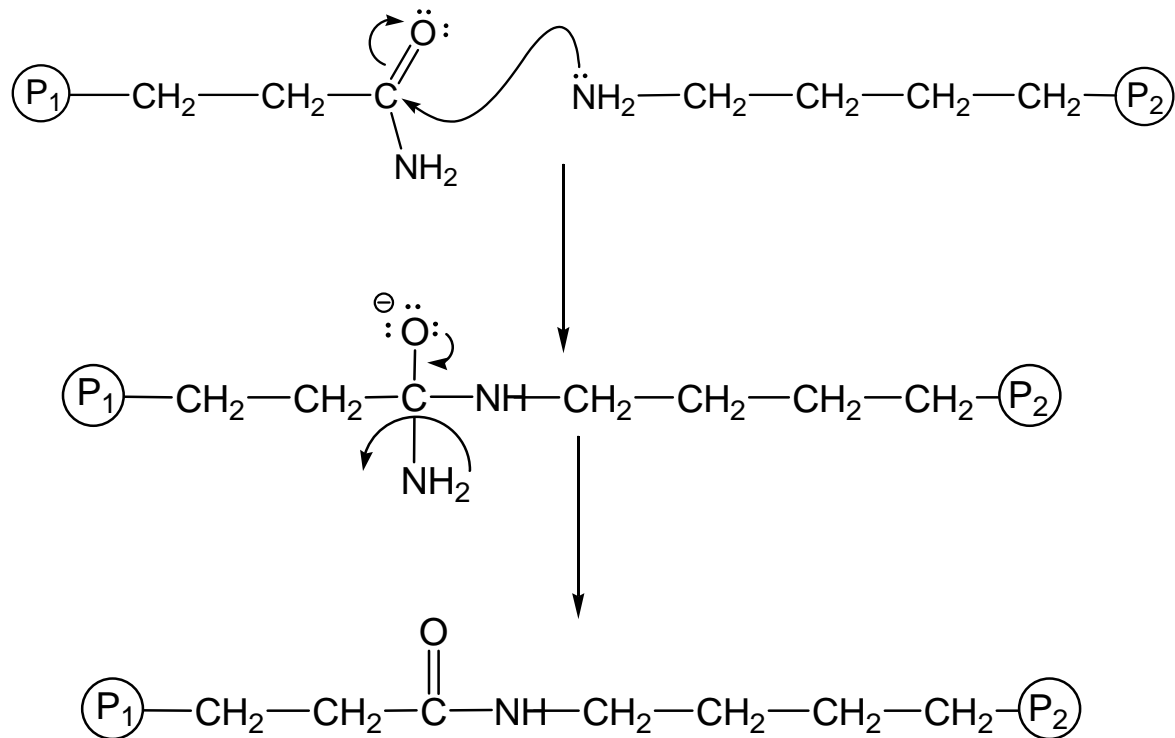
– Hiposulfito de sodio

## 5.2 Formación de isopeptidos

- Condiciones
- Calentamientos prolongados >10 hrs
- Alta temperatura >100°C
- Enlaces entrecruzados entre el grupo ε-amino de la lisina con el grupo carbonilo del aspártico o glutámico (asparagina o glutamina).
- Formación de enlaces cruzados covalentes isopeptídicos (ε~N~(γ~Glutamil)lisilo y (ε~N~(β~aspartil)lisilo).



- Descenso en la digestibilidad del nitrógeno, el coeficiente de eficacia proteica y el valor biológico de la proteína.
- Reducción de la disponibilidad de otros aminoácidos, aparte de la lisina.



## 6. Interacciones entre las Proteínas y los agentes oxidantes

- Agentes oxidantes pueden modificar los restos de aminoácidos de las proteínas.

Algunos usos de los agentes oxidantes en la industria alimentaria:

### Peróxido de Hidrógeno

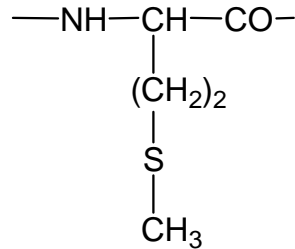
- Acciones bactericidas (esterilización "en frío").
- Capacidad decolorante (concentrados proteicos, harinas, cereales, etc.).
- Detoxicación de triturados.
- Descascarillado de semillas.

### Hipoclorito de sodio

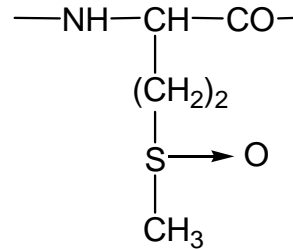
- Bactericida.
- Eliminación toxinas.

## 6.1 Oxidación de metionina

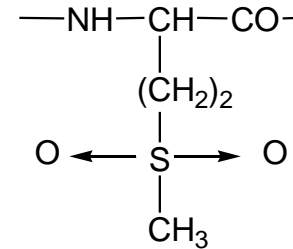
- Ácido perfórmico la oxida formando metioinsulfona
- Hipoclorito de sodio a metioninsulfóxido
- Metioninsulfóxido en caseína disminuye PER y NPU.



Resto de metionina



Resto de metioninsulfóxido

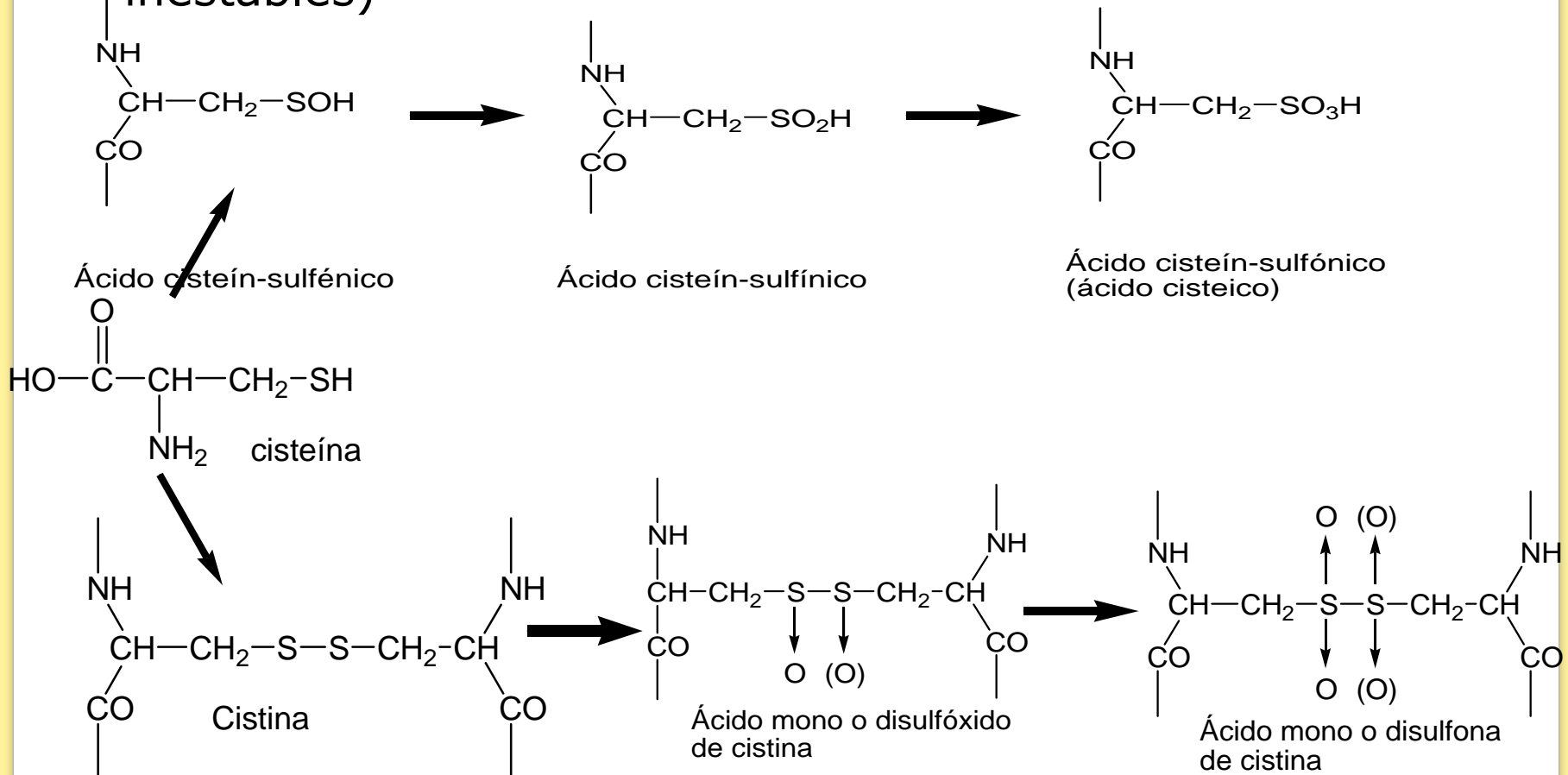


Resto de metioninsulfona

- EFECTOS:
  - La metioninsulfona tiene cierto grado de toxicidad.
  - La Metionina puede ser sustituida por el sulfóxido de metionina, eficacia depende de la configuración D ó L

## 6.2 Oxidación de cisteína y cistina

- Se forman mono y disulfóxidos de L-cistina, ácido cisteinsulfónico.
- Los derivados pueden sustituir a la L-cisteína (muy inestables)





## 6.3 Oxidación del triptófano

Con perácidos forma  $\beta$ -oxiindolilalanina y N-formilquinurenina.

Con dimetilsulfóxido ó N-bromosuccinimida forma

- $\beta$ -oxiindolilalanina.

Con periodato sódico u ozono por fotooxidación forma:

- N-formilquinurenina,
- $\beta$ -carbolina,
- Hexahidropirrolindol,
- Quinazolina.

Con peróxido de hidrógeno forma quinurenina (cancerígena).

Los productos de degradación inhiben crecimiento de Fibroblastos

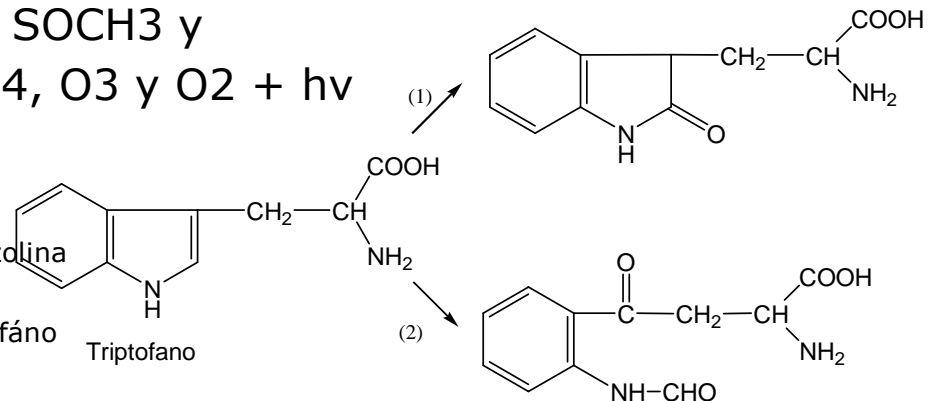
1.- En presencia de  $\text{RCOOOH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SOCH}_3$  y

2.- En presencia de  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_2 + h\nu$

### EFFECTOS:

Formación de  $\beta$ -carbolina, hexahidropirrolindol y quinazolina

Quinurenina y formilquinurenina no reemplazan a Triptofano



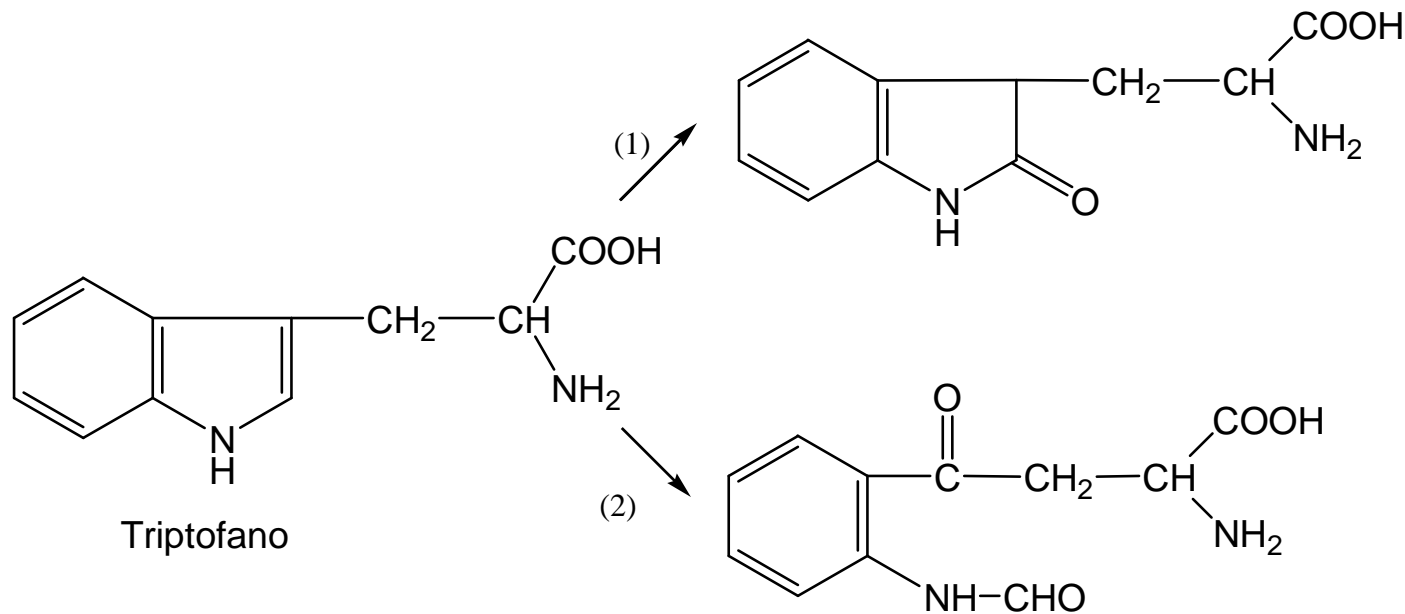
Velocidades oxidación diferentes: Metionina > Cisteína > Triptofano

## EFFECTOS:

Formación de  $\beta$ -carbolina, hexahidropirrolindol y quinazolina

Quinurenina y formilquinurenina no reemplazan a Triptofano

Velocidades oxidación diferentes: Metionina > Cisteína > Triptofano



# 7. Reacción con Compuestos Carbonilo

- **Compuestos carbonilo**

- Azúcares reductores
  - Productos reacciones de Maillard
- Productos de autooxidación
  - Monocarbonilos (Hexanal. Hexenal. Nonenal, Bases de Schiff)
  - Dicarbonilos (Glioxal, Malonaldehído, Entrecruzamientos)

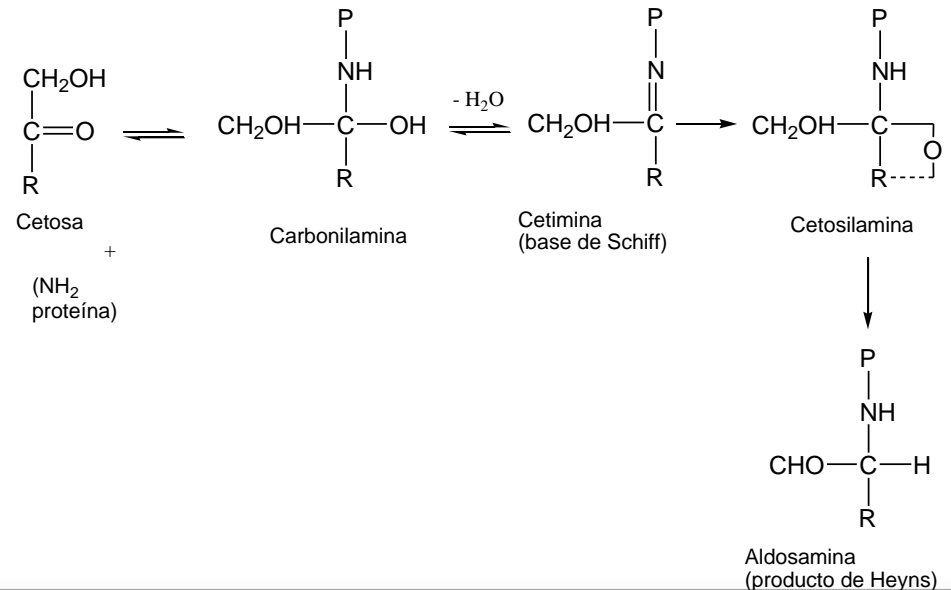
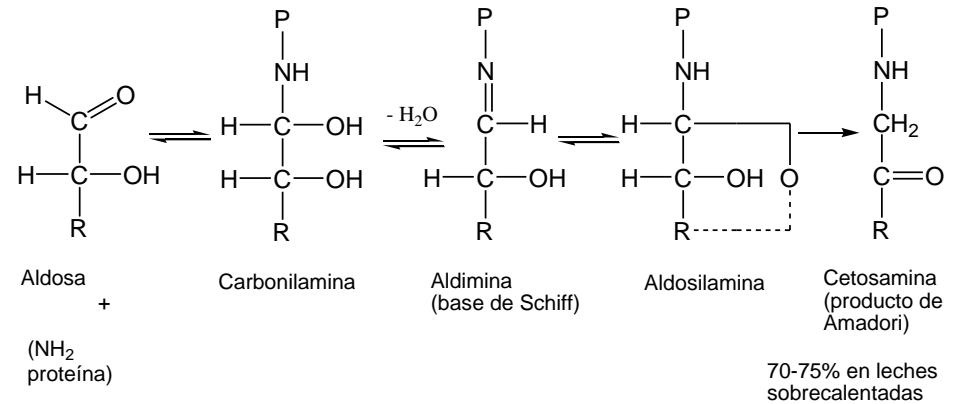
- **Reacciones**

- Formación de bases de Schiff (Grupos  $\epsilon$ -amino de las proteínas)
- Aldehídos bifuncionales (malonaldehído) producen enlaces intra o intermoleculares.

# 7.1 Interacciones entre proteínas y carbohidratos o aldehídos

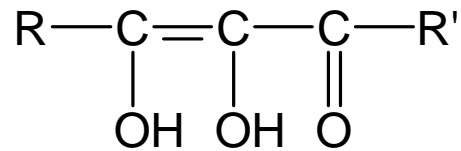
Produce pardeamiento enzimático o Reacción de Maillard.

- Reacción entre proteínas, carbohidratos reductores y compuestos carbonílicos.
- Durante la cocción, evaporación, deshidratación ó tratamiento térmico.
- Condensación de una amina y un carbohidrato reductor
- Formación de base de Schiff, formación de cetoaminas o aldosaaminas



## 7.2 Cetosaminas o aldosaminas

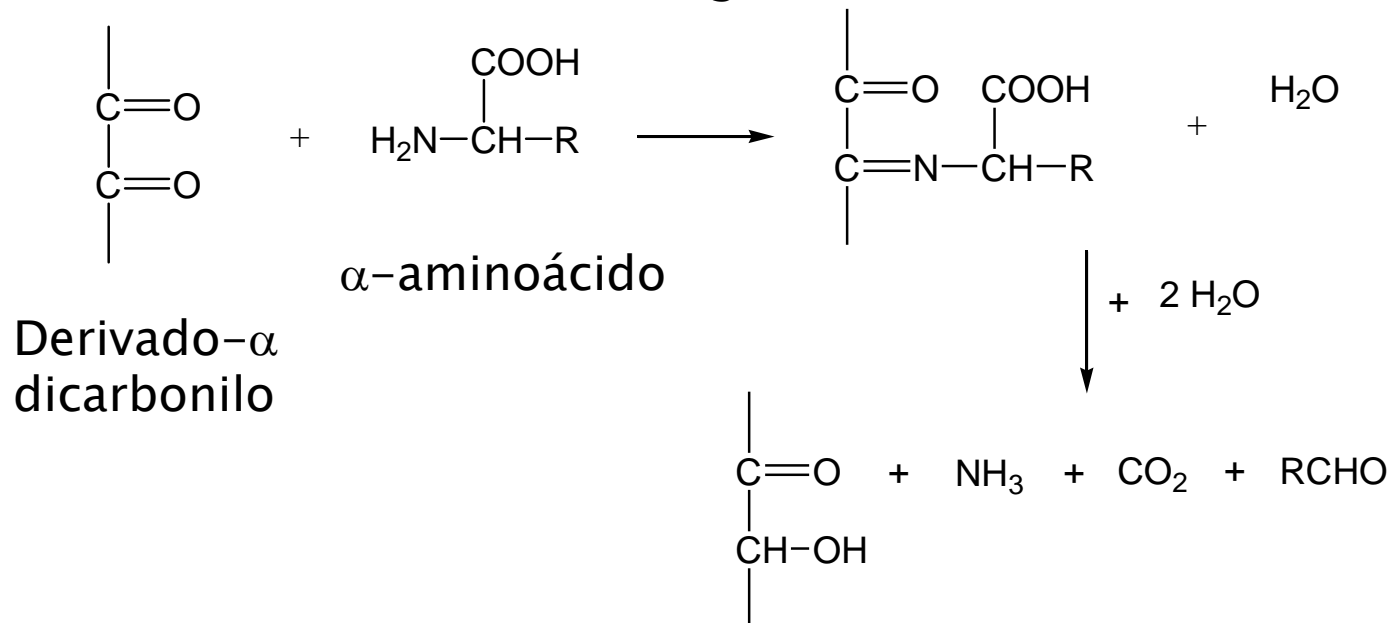
Se transforman en derivados no saturados, carbonilos o policarbonilos como la reductonas.



Reductona

### Los derivados no saturados

pueden reaccionar con aminas (Degradación de Strecker).



### 7.3 Policarbonilos

- Ruptura para formar compuestos volátiles,
  - polimerización a melanoidinas.
- 
- Pérdidas de lisina. Pérdidas en el valor nutritivo.
  - Producto de Amadori inhiben la absorción intestinal de aminoácidos esenciales.
  - Melanoidinas con enlaces covalentes destruyen la digestibilidad de proteínas.
  - Melanoidinas tienen propiedades mutagénicas.

## 8. Reacción con Productos de la Oxidación de Lípidos

### 8.1 Hidroperóxidos formados durante la oxidación de lípidos.

Cambios en estructura y propiedades funcionales de

- proteínas/aminoácidos.

Factores:

- Accesibilidad de aminoácidos reactivos sobre la superficie de la proteína y molécula de lípido.
- Interacciones hidrofóbicas.
- Enlace de hidrógeno.
- Iniciadores de radicales en el sistema.

Mecanismo incluye:

- Formación de radicales de proteína,
- Entrecruzamiento de los radicales con lípidos,
- Polimerización de lípidos-proteínas.

Aminoácidos con mayor susceptibilidad:

- Histidina
- Cisteína/cistina
- Metionina
- Lisina

Producen una gran variedad de productos.

## **Histidina**

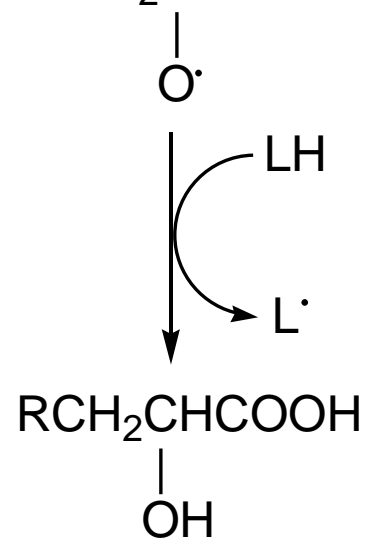
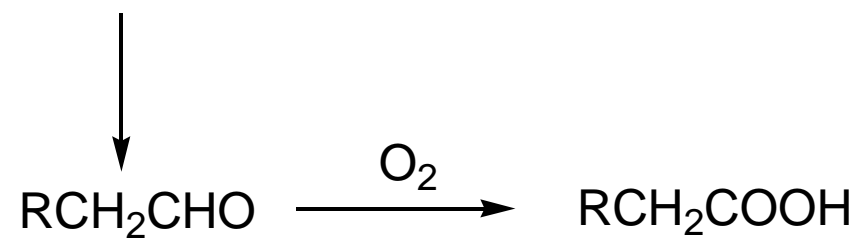
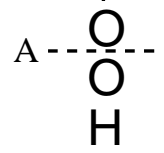
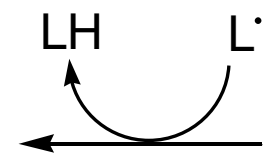
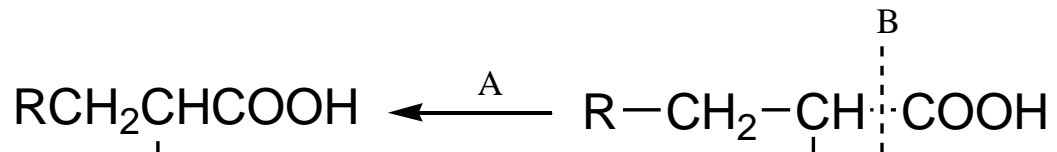
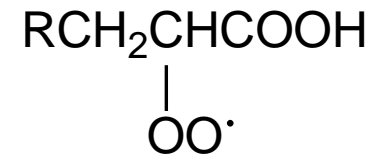
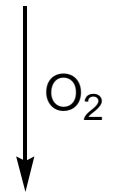
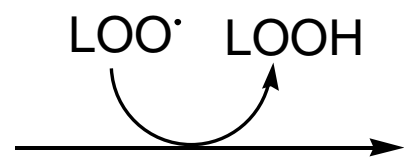
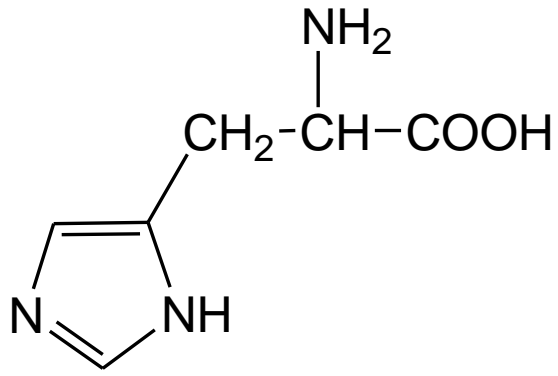
Genera Radicales libres con:

- Desaminación
- Descarboxilación

Para producir:

- Ácido láctico imidazol
- Ácido acético imidazol



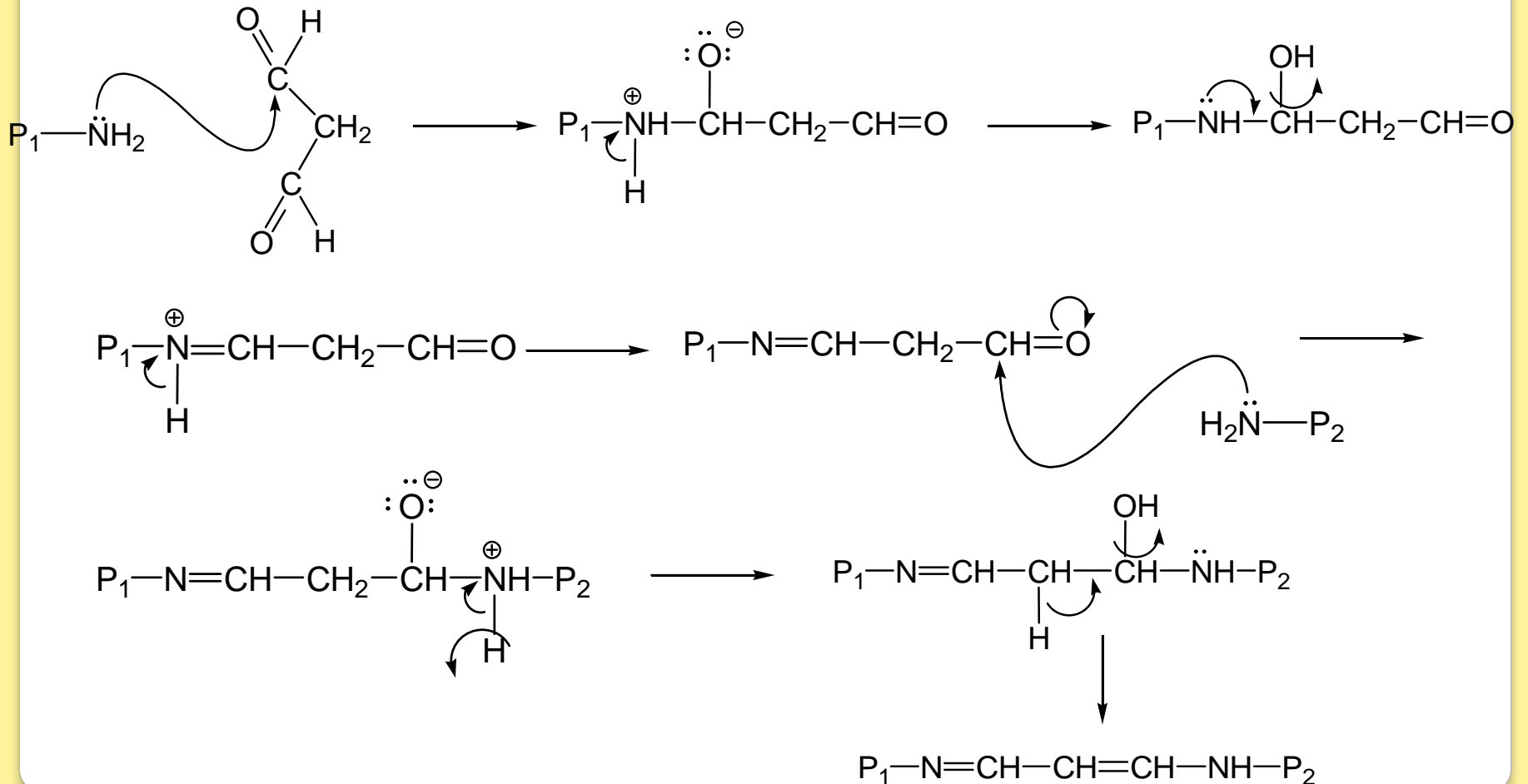


Ácido láctico imidazol

Ácido acético imidazol

## 8.2 Productos Carbonílicos

- Aldehídos (formaldehído y malonaldehído) forman enlaces covalentes con proteínas.



## 9. Radiólisis

Alimentos sometidos a:

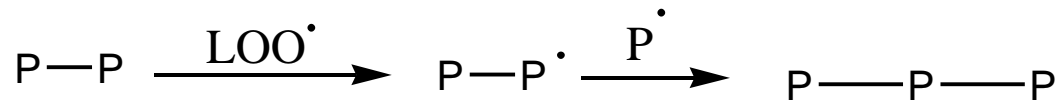
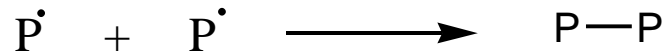
- Radiaciones  $\gamma$  o en presencia de lípidos en oxidación.
- Formación de enlaces cruzados inter o intramolecularmente.
- Ocorre vía radicales libres proteicos seguida de una polimerización.



Proteína  
nativa

Radical lipídico  
libre

Peróxido  
lipídico



# MODIFICACIÓN DE PROTEINAS

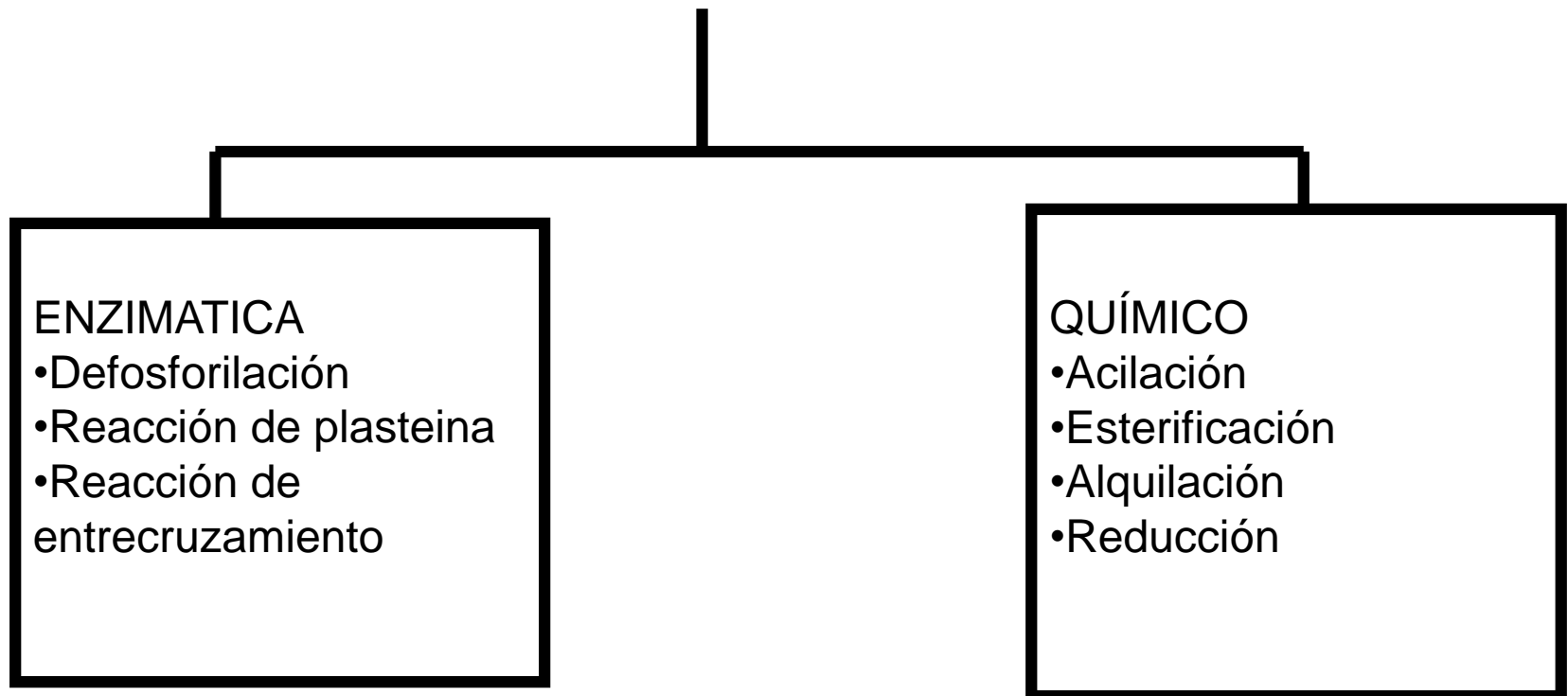
## MODIFICACIÓN

Alteración de la estructura proteínica para lograr cambios deseables en sus propiedades nutrimentales y funcionales

## OBJETIVOS:

- Mejorar las propiedades funcionales
- Mejorar el valor nutritivo
- Bloqueo de las reacciones de degradación
- Introducción de nuevas materias primas

# MODIFICACIÓN DE PROTEINAS



# PROTEÓLISIS LIMITADA

- Mejora la solubilidad de las proteínas
- Mejora la absorción de humedad y la capacidad de unir agua
- Disminuyen las propiedades emulsificantes con el incremento de la carga neta y con la disminución de la hidrofobicidad

# PROTEÓLISIS PROGRESIVA

- Liberación de péptidos amargos
- Relación entre la hidrofobicidad y el sabor amargo
- Los péptidos entre 1000-6000Da generan sabor amargo



# Contribución de los aminoácidos al sabor

- La calidad gustativa depende de la configuración

La serie D son mayoritariamente dulces

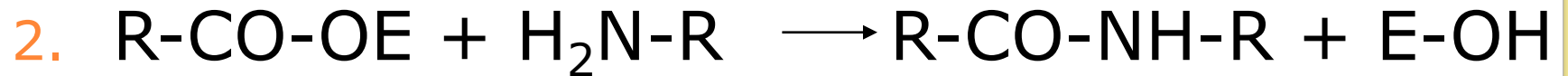
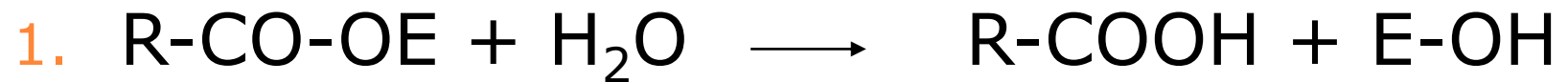
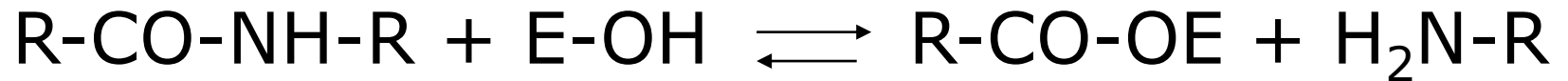


- La serie L son mayoritariamente amargos
- La intensidad gustativa de los aminoácidos esta dada por la hidrofobicidad de las cadenas laterales

# REACCIÓN DE LA PLASTEÍNA

- Creación enzimática de uniones peptídicas a partir de hidrolizados
- Formación de polipéptidos con un peso molecular alrededor de 3000Da
- Mejorar el valor biológico de las proteínas

# REACCIÓN DE LA PLASTEINA



# Modificaciones químicas específicas

- Acilación
- Acetilación
- Succinilación
- Carbamilación
- Guanidinación
- Amidación
- Esterificación
- Alquilación
- Oxidación
- Reducción

# Glicosilación

- Neoglicoproteínas  $\longrightarrow$  glicoproteínas  
Producidas químicamente por enlace  
covalente de mono u oligosacáridos

↑ Hidrofilicidad

# Métodos de glicocilación

- Alquilación reductiva
  1. Usada en caseína
  2. Condiciones alcalinas moderadas
  3. 37° C
- Carboimida
  1. Permite unir glucosamina, ácido glucónico
- Enzimática
  1. Transglutaminasa


# Fosforilación

- ↑ • Carga negativa
- Hidratación
  
- Oxidocloruro de fósforo
- Trimetafosfato de sodio
- Cinasas



# Acilación

- Anhidro acético, succínico, málico
- Grupos nucleofílicos
  1. Grupos amino
  2. Grupos fenólicos
  3. Grupos hidroxilo alifáticos
  4. Grupos sulfhidrilo
  5. Grupos imidazol

- 
- El punto isoeléctrico cambia a valores de pH mas bajos
  - Capacidad emulsificante
  - Estabilidad de la emulsión
  - Capacidad de espumado
  - Estabilidad
  - Cambio en las propiedades reológicas


# Desaminación

- La desaminación de residuos de glutamina y asparagina resulta en la liberación de grupos  $\text{-COOH}$  y en consecuencia en una mayor carga negativa e hidratación
- Pueden ser hidrolizados por catálisis ácida o básica

# Desamidación enzimática

- Proteasas (papaina, quimiotripsina, pronasa E)
- Desamidadsas
- Transglutaminasas
- Peptidoglutaminasas

# Proteínas desaminadas:

- 
- Solubilidad
  - Capacidad de unir agua
  - Capacidad de espumado
  - Capacidad de emulsificación

# Propiedades de gluten desaminado

- Mejor dispersión a pH bajo
- Mejor propiedad emulsificante
- Consistencia mas suave
- 10-20% de desaminacion genera:  
Mayor capacidad emulsificante y  
espumante

# Esterificación de grupos carboxilo



- Grupos aniónicos
- Punto isoeléctrico
- Estabilidad térmica de las micelas de caseína



# Entrecruzamiento de proteínas

- Transglutaminasa, peroxidasa y polifenoloxidasa
- Depende del # de residuos de lisina y glutamina en la superficie de la proteína
- Afecta las propiedades gelantes
- Disminuye el valor proteínico