



## OS EMULSIFICANTES DE GRAU ALIMENTÍCIO

*Além da sua função principal, que é produzir e estabilizar emulsões, os emulsificantes alimentícios contribuem em numerosos outros papéis funcionais.*

**E** mulsão é um sistema heterogêneo que consiste em um líquido imiscível, completamente difuso em outro, na forma de gotículas, com diâmetro superior a 0,1 micra. A formação de uma emulsão, portanto, requer energia para manter as gotículas dispersadas na fase contínua. Deduz-se, no entanto, que isso é termodinamicamente desfavorável e, por esse motivo, tal processo mostra estabilidade mínima, que pode ser aumentada pela adição de agentes tensoativos de superfície. Os emulsificantes são aditivos de grande importância na indústria de alimentos, tendo várias aplicações, como por exemplo, melhorar a textura e vida de prateleira de produtos contendo amido, pela formação de complexos com

os componentes destes; modificar as propriedades reológicas da farinha de trigo, pela interação com o glúten; melhorar a consistência e textura de produtos à base de gorduras, pelo controle de polimorfismo e da estrutura cristalina das gorduras, além de promover a solubilização de aromas. Exemplos de alimentos processados, que são emulsões, incluem creme de leite, manteiga, margarina, maionese, molhos para salada, salsicha, linguiça, sorvetes, bolos, chocolate, recheios e produtos instantâneos.

Segundo a legislação vigente (Portaria nº 540 de 1997), emulsionante/emulsificante é a substância que torna possível a formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento.

Os emulsificantes de grau alimentício são geralmente ésteres compostos de um final hidrófilo (água) e um final lipofílico (gordura). Em geral, o final lipofílico é composto pelos ácidos esteárico, palmítico, oléico ou linoléico, ou pela combinação destes ácidos graxos. O final hidrofílico é geralmente composto por grupos hidroxil ou carboxil. O ponto de fusão dos vários ésteres dentro de cada família é determinado pelo ponto de fusão do ácido graxo usado no preparo do emulsificante.

Quando os ácidos esteárico e palmítico são dominantes, o éster será sólido e a fusão relativamente alta; quando os ácidos oléico e linoléico são dominantes, o éster terá baixa fusão e poderá ser líquido em temperatura

ambiente. Os ácidos graxos presentes em um emulsificante podem ser obtidos da gordura, óleo ou de uma fonte ácida gordurosa. Todas as gorduras e óleos são triglicerídios e os ácidos graxos podem ser obtidos dos triglicerídeos por processo hidrolítico, seguido de destilação fracionária. Geralmente, as gorduras e óleos, naturais ou completamente hidrogenados, são divididos para obtenção dos ácidos graxos.

O ácido oléico puro pode ser obtido do cártamo e da semente de girassol. Também pode ser obtido de um óleo especialmente purificado de árvores pínneas. O ácido esteárico comercial pode ser de três tipos: uma mistura de aproximadamente 90% de ácido esteárico e 10% de ácido palmítico, uma mistura de aproximadamente 70% de ácido esteárico e 30% de ácido palmítico, ou uma mistura de aproximadamente 50% de ácido palmítico e 50% de ácido esteárico; todos são conhecidos como ácido esteárico. Geralmente, são usadas gorduras e óleos parcialmente hidrogenados para o preparo de emulsificantes do tipo plástico.

A indústria de alimentos é considerada a maior consumidora de emulsificantes.

Alguns alimentos, como chocolate e manteiga de amendoim, por exemplo, são de fato dispersões de partículas sólidas em uma fase contínua gordurosa ou oleosa. A viscosidade do chocolate é controlada pela adição de lecitina de soja ou ricinoleato de poliglicerol (PGPR). A separação do óleo na manteiga de amendoim é prevenida pelo uso de um monoglicerídeo ou de uma gordura com alto ponto de fusão. Em alguns casos, o efeito

secundário pode ser mais importante do que a formação da emulsão; em panificação, por exemplo, o fortalecimento da massa e o retardamento do envelhecimento são considerações vitais para os fabricantes.

Uma prática comum na indústria alimentícia é usar dois ou três componentes emulsificantes na forma de *blends*, para alcançar funcionalidades múltiplas. Em uma emulsão de bolo, por exemplo, a aeração para



#### EXEMPLOS DA UTILIZAÇÃO DE EMULSIFICANTES EM ALIMENTOS INDUSTRIALIZADO

| Produto                   | Efeito  |
|---------------------------|---|
| Margarina                 | Estabilização da emulsão A/O.   |
| Maionese                  | Estabilização da emulsão O/A.   |
| Sorvete                   | Estabilização da emulsão O/A.   |
| Salsicha                  | Prevenção da separação da gordura.  |
| Pães/derivados            | Melhorias da estrutura da casca, do volume e da inibição da retrogradação do amido. |
| Chocolate                 | Inibição da aglomeração da gordura.   |
| Pós instantâneos          | Solubilização.  |
| Extrato de especiarias    | Solubilização.  |
| Preparo de multivitaminas | Solubilização de vitaminas lipossolúveis/hidrossolúveis.                            |

produzir alto volume, a estabilização da espuma, a maciez e retenção de umidade, são alcançadas usando uma mistura de emulsificantes. Um método estatístico útil para otimizar os *blends* de emulsificantes é a técnica de experimentação fatorial total, que utiliza um nível zero, ou baixo, de cada emulsificante e um nível mais alto de cada emulsificante. A vantagem principal desta técnica é que irá detectar dois ou três fatores de interações que não são incomuns em sistemas alimentícios complexos.

Os emulsificantes de molécula pequena (por exemplo, monoglicerídeos) podem apresentar seu efeito deslocando parcial ou totalmente



as proteínas, de uma interface óleo/água. Esta substituição é favorecida entropicamente pela diferença em tamanho e mobilidade das espécies. A interação direta de emulsificantes e proteínas pode ser visualizada pelas ligações eletrostáticas e pontes de hidrogênio, embora seja difícil observar em um sistema que contenha quantidades apreciáveis de óleo.

Os fornecedores de emulsificantes dispõem geralmente de equipes de técnicos especializados para apoiar os clientes em seus esforços de desenvolvimento de produtos. Seus conhecimentos e experiências na seleção de emulsificantes para obter-se determinadas respostas funcionais é uma valiosa fonte inicial de informação. Porém, os processadores de alimentos muitas vezes querem desenvolver produtos únicos, sem equivalentes no mercado. Neste caso, o fornecedor pode ter alguma idéia geral quanto à seleção do emulsificante; adaptações serão necessárias em função dos requisitos críticos desejados para o produto final, os quais definirão os critérios de elaboração do próprio emulsificante.

O conceito de planejamento estatístico de experimentos é uma ferramenta muito útil para otimizar emulsificantes alimentícios e suas concentrações. Por exemplo, a experimentação fatorial total pode ser usada para determinar os níveis de três emulsificantes para obter um produto de performance ótima. A metodologia de superfície de resposta (RSM) e os conceitos de fatoriais fracionários são também técnicas muito úteis, porque reduzem o número de experiências necessárias para se obter as concentrações ótimas. Porém, como efeitos sinérgicos e antisinérgicos são frequentemente observados entre os emulsificantes, deve-se tomar cuidado no planejamento e realização dos experimentos para que a interação dos dois fatores não se confunda.

## CLASSIFICAÇÃO E FORMULAÇÕES

Existem várias famílias de emulsificantes de grau alimentício, os quais podem ser classificados em mono- e diglicerídeos, monoésteres de propilenoglicol, ésteres lactilados, ésteres

de poliglicerol, ésteres de sorbitano, ésteres etoxilados, ésteres succinilatos, ésteres de mono- e diglicerídeos acetilados, ésteres de mono- e diglicerídeo fosfatados e ésteres de sacarose.

### Mono e diglicerídeos

Os mono e diglicerídeos são emulsificantes de grau alimentício amplamente usados. Podem ser ésteres sólidos de alto ponto de fusão, ésteres líquidos em temperatura ambiente, ou ésteres do tipo plástico. Existe uma variedade de mono e diglicerídeos comercialmente disponíveis atualmente. Geralmente são designados como 40%  $\alpha$ -monoglicerídeos, 50%  $\alpha$ -monoglicerídeos, e 90% monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são geralmente constituídos por vários componentes, os quais estão presentes em diferentes quantidades nos ésteres comercialmente disponíveis.

Os mono e diglicerídeos podem ser preparados por processo de interesterificação com glicerina e triglicerídeo, ou por esterificação direta com ácidos graxos. No segundo caso, ou seja, no processo de esterificação direta com ácidos graxos, ocorre a formação de água, a qual é removida durante as etapas do processo de esterificação.

Geralmente, os catalisadores usados nestes processos são o hidróxido de sódio ou a cal hidratada (hidróxido de cálcio); as temperaturas envolvidas são de 200°C a 250°C. As proporções de cada um dos produtos - glicerina livre, monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo - são puramente dependentes da razão molar (número de moles de uma substância química em uma equação) de glicerina e óleo ou de glicerina e ácido graxo usados. A composição geral pode ser aproximada usando uma distribuição casual de grupos hidroxil livre e grupos de ácido graxos. Os vários grupos de ácidos graxos do óleo ou do ácido graxo também são assumidos casualmente na distribuição do produto final.

Quando a proporção desejada de óleo ou ácido graxo e glicerina for



escolhida para render o conteúdo de monoglicerídeo desejado, vários tipos diferentes de composições de monoglicerídeos ainda estão potencialmente disponíveis. Por exemplo, se uma composição de 40% de monoglicerídeos é desejada, então: o catalisador pode ser neutralizado, geralmente através de ácido fosfórico; o catalisador não pode ser neutralizado; a mistura da reação pode ser esfriada a uma determinada temperatura e a glicerina, que é insolúvel na composição final, removida por processo de decantação; e o excesso de glicerina livre pode ser removida através de destilação a vácuo. Um preparado de 40% de monoglicerídeo por processo de decantação pode conter aproximadamente 4% de glicerina livre, enquanto que um preparado de 40% de monoglicerídeo por processo de remoção a vácuo contém, tipicamente, menos de 1% de glicerina livre. A remoção de 40% de monoglicerídeo terá, tipicamente, 46% de monoglicerídeo, 43% de diglicerídeo, 10% de triglicerídeo e 1% de glicerina. Da mesma forma, 50% de monoglicerídeo pode ser preparado através de decantação de glicerina insolúvel ou por processo de remoção a vácuo. O processo de remoção de 50% de monoglicerídeo conterá, tipicamente, 55% de monoglicerídeo, 38% de diglicerídeo, 5% de triglicerídeo e 2% de glicerina livre.

Em alta temperatura e muito baixa

pressão, os monoglicerídeos podem ser destilados e, assim, serem concentrados e purificados. Esse processo é conhecido como “destilação molecular”. Tipicamente, uma mistura de 40% de monoglicerídeo é sujeita a destilação molecular para render monoglicerídeos com 90% de pureza. A porção não destilada é reciclada pelo processo de interesterificação adicional para render outra composição de 40% de monoglicerídeo para uso como *feedstock*.

Os triglicerídeos não hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, ou os ácidos graxos saturados ou insaturados, podem ser usados para o preparo de misturas de monoglicerídeos sólidas, plásticas ou líquidas.

Os mono e diglicerídeos geralmente são reconhecidos como seguros (GRAS) pela FDA (*Food and Drug Administration*).

### Monoésteres de propilenoglicol

O propilenoglicol ou 1,2-propandiol é usado para preparo de uma variedade de emulsificantes de grau alimentício. Já o 1,3-propanodiol não é permitido no preparo de emulsificantes de grau alimentício. Existem dois métodos para preparo de monoésteres de propilenoglicol de grau alimentício: interesterificação de propilenoglicol com triglicerídeos e interesterificação direta com ácidos graxos. Ao contrário

dos mono e diglicerídeos, ambos os procedimentos não rendem as mesmas composições. Quando é usado o processo de interesterificação, a composição final contém mono, di e triglicerídeos, além de mono e diésteres de propilenoglicol.

No processo de interesterificação são usados catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio ou a cal hidratada (hidróxido de cálcio). Geralmente, o excesso de propilenoglicol e de glicerina formado durante a reação é retirado por processo de destilação a vácuo. O catalisador básico é neutralizado antes do processo de destilação para prevenir desproporcionalidade dos produtos; geralmente, é usado 85% de ácido fosfórico. A composição do produto final é controlada pela razão molar de propilenoglicol para triglicerídeo no início da reação da mistura. As concentrações finais aproximadas de monoéster de propilenoglicol e monoglicerídeo podem ser determinadas pela distribuição casual que ocorre durante o processo da reação.

Controlando a razão molar de propilenoglicol para triglicerídeo, podem ser obtidos conteúdos de monoéster de propilenoglicol que variam de aproximadamente 13% a 70%. Geralmente, as composições comerciais contêm 50% a 70% de monoéster de propilenoglicol.



Produtos comerciais contendo monoéster de propilenoglicol acima de 90% são produzidos através do processo de destilação molecular, semelhante à destilação empregada para produção de monoglicerídeos. No caso do monoéster de propilenoglicol, uma mistura de interesterificação que contém alta concentração de monoéster de propilenoglicol é usada como *feedstock* para o processo de destilação. Pequenas quantidades de monoglicerídeos destilados podem codestilar com o monoéster de propilenoglicol.

A esterificação direta de propilenoglicol com ácidos graxos rende uma mistura de propilenoglicol livre, monoéster de propilenoglicol, e diéster de propilenoglicol.

O propilenoglicol residual é geralmente removido por processo a vácuo. A quantidade de monoéster de propilenoglicol em composições comercialmente disponíveis preparadas por esterificação direta de propilenoglicol com ácidos graxos varia de 45% a 70%. Um catalisador básico, como o hidróxido de sódio ou cal hidratada, é geralmente usado durante a etapa de esterificação para evitar a formação de ésteres de dipropilenoglicol. O catalisador básico é neutralizado com ácido, normalmente 85% de ácido fosfórico, antes da etapa de remoção a vácuo para evitar desproporcionalidade do monoéster.

O uso de um ácido forte como catalisador durante a etapa de interesterificação direta, torna distinta a possibilidade de autocondensação do propilenoglicol para dímero ou trímero, seguido por esterificação do dímero ou trímero existente. Assim, esterificações com catalisadores ácidos podem conter monoésteres de dipropilenoglicol e de tripropilenoglicol. Estes ésteres não são permitidos pela FDA como aditivos diretos de alimentos.

Os regulamentos da FDA para monoéster de propilenoglicol permitem o uso de todos os óleos e ácidos graxos comestíveis. Porém, a maioria dos monoésteres de propilenoglicol comercialmente disponíveis contém

porcentagens muito altas de ácido palmítico e ácido esteárico, que são ácidos graxos saturados. Poucos monoésteres de propilenoglicol não saturados estão disponíveis no mercado atualmente.

## Ésteres lactilatos

O ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropanóico, é um ácido bifuncional. Os ésteres de ácidos graxos podem ser preparados através da reação com o grupo hidroxil ou com o grupo de ácidos graxos. O ácido láctico também pode auto reagir para formar cadeias de polímeros (dímero, trímero etc.), os quais também podem reagir com partes ácidas gordurosas.

Esta reação de autocondensação não pode ser evitada e todos os emulsificantes de ácido láctico contêm misturas de éster de monômero, dímero e trímero.

## Ésteres de poliglicerol

Os ésteres de poliglicerol estão comercialmente disponíveis na indústria alimentícia há mais de 25 anos, mas já eram conhecidos por outras indústrias há muito mais tempo. Os alcoóis de poliglicerol são preparados, frequentemente, pela polimerização de glicerina com um catalisador alcalino a temperaturas elevadas. A polimerização é um processo casual e vários poligliceróis diferentes são produzidos.

A extensão da polimerização é seguida pelo índice refrativo, viscosidade ou valor do hidroxil.

O éster de poliglicerol pode ser preparado por esterificação direta do poliglicerol com ácidos graxos ou por interesterificação com triglicerídeos. Quando o processo com ácido graxo for usado, o peso molecular teórico do poliglicerol é usado com o peso molecular dos ácidos graxos para calcular o débito da reação. Geralmente, se baixos graus de esterificação são usados, o produto da reação é neutralizado.

O poliol livre é separado e o emulsificante é filtrado e embalado.

Se graus mais altos de esterificação são usados, nenhum poliol é retirado e o produto, neutralizado ou não, é filtrado e embalado.

Se o processo de interesterificação é usado, a glicerina ou óleo adicional são introduzidos na mistura da reação. Essa glicerina adicional modifica a distribuição do poliol no produto final, comparada à distribuição do poliol no poliglicerol inicial. Mono e diglicerídeos adicionais serão produzidos, comparado ao processo de esterificação direta; a distribuição de ésteres de ácidos graxos será diferente se o processo de esterificação direta for usado. Ésteres preparados pelo processo de interesterificação são identificados pelo poliol inicialmente usado.

É óbvio que, até mesmo, se um único ácido graxo for usado para produção de éster de poliglicerol, o número de composições possíveis será muito numeroso e complexo. Se várias misturas de ácidos graxos forem usadas, o éster de poliglicerol será mais complexo. Assim, um monoestearato de triglicerol de éster de poliglicerol é uma mistura de éster de estearato e de palmitato com glicerina, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, hexaglicerol, heptaglicerol, octaglicerol, monaglicerol e decaglicerol, enquanto um triestearato de decaglicerol é uma mistura de éster de estearato e de palmitato do mesmo poliglicerol, mas em proporções diferentes.

Uma extensa gama de ésteres de poliglicerol é comercialmente disponível, desde ésteres líquidos, como o dioleato de hexaglicerol, ésteres plásticos, como o monotriglicerol, até ésteres sólidos, como o decaestearato de decaglicerol.

A regulamentação da FDA permite o uso de óleos não láuricos comestíveis, hidrogenados ou não, e derivados de ácidos graxos comestíveis, assim como ácido oléico, para preparo de ésteres de poliglicerol e, inclusive, decaglicerol.



## Ésteres de sorbitano

Atualmente, somente um éster de sorbitano é aprovado pela FDA como aditivo alimentício direto nos Estados Unidos: o monoestearato de sorbitano. Geralmente, o processo usado para produção de éster de sorbitano é a esterificação direta de ácido graxo de sorbitol com ácido esteárico. Geralmente, o ácido esteárico usado é uma mistura 50:50 dos ácidos esteárico e palmítico.

O sorbitano é um mono anidro do sorbitol e da sorbide (ou isosorbide); é um dianidro do sorbitol. O monoestearato de sorbitano comercial é o éster de estearato, o éster de palmítico da mistura de aproximadamente 1% a 12% de sorbitol, 65% a 72% de sorbitano e 16% a 32% de isosorbide. A quantidade de sorbitano é bastante constante, mas a quantidade linear de sorbitol e isosorbide pode variar conforme o fabricante.

O uso de um catalisador ácido durante a esterificação do sorbitol promove a ciclização do sorbitol para formas mono e dianidro. O uso de um catalisador básico na reação de esterificação promove formações de cor. Cada um dos fornecedores comerciais possui sua própria mistura de catalisadores, ácidos e básicos, para gerar éster de sorbitano de acordo com as especificações da FDA quanto ao número hidroxil, número de saponificação e número ácido, minimizando a degradação de cor do produto. O peróxido de hidrogênio pode ser usado para reduzir a cor do monoestearato de sorbitano.

## Ésteres etoxilados

Quatro ésteres etoxilados de ácidos graxos têm homologação da FDA para uso como aditivo alimentício direto. São eles, o monoestearato de sorbitano etoxilado, o monooleato de sorbitano etoxilado, o triestearato de sorbitano etoxilado e o mono e diglicerídeo saturado etoxilado. O éster básico que foi etoxilado é o mo-

noestearato de sorbitano, o monooleato de sorbitano, o triestearato de sorbitano e 28% de monoglicerídeo, respectivamente. Para cada um destes ésteres a mesma reação básica é envolvida, ou seja, a reação de um grupo hidroxil com óxido de etileno.

Um catalisador básico, como o hidróxido de potássio, é usado durante o processo de etoxilação. Os ésteres etoxilados são altamente complexos em sua composição e os atuais componentes dos etoxilados de sorbitano ou ésteres de monoglicerídeos não estão definidos.

Outro nome dado ao componente etoxilado é monoestearato polioxi-etileno de sorbitano, por exemplo. O polioxi-etileno se refere a cadeia polimérica do óxido de etileno e indica que foram reagidos aproximadamente 20 moles de óxido de etileno. Outros nomes mais comuns para este produto são polisorbato 60 para monoestearato de sorbitano etoxilado, polisorbato 80 para oleato, polisorbato 65 para triestearato e polisorbato 60 para monoglicerídeo saturado.

O grupo polioxi-etileno é um grupo hidrófilo. Com a introdução do grupo polioxi-etileno, o éster de ácido graxo inicial é formado de forma mais hidrófila e a composição final apresenta excelente solubilidade e dispersabilidade em água. O ponto de fusão de cada um dos ésteres iniciais é diminuído e os ésteres etoxilados são líquidos ou pastas macias à temperatura ambiente.

O uso de ésteres etoxilados em produtos alimentícios é regulamentado pela FDA.

## Ésteres succinilatos

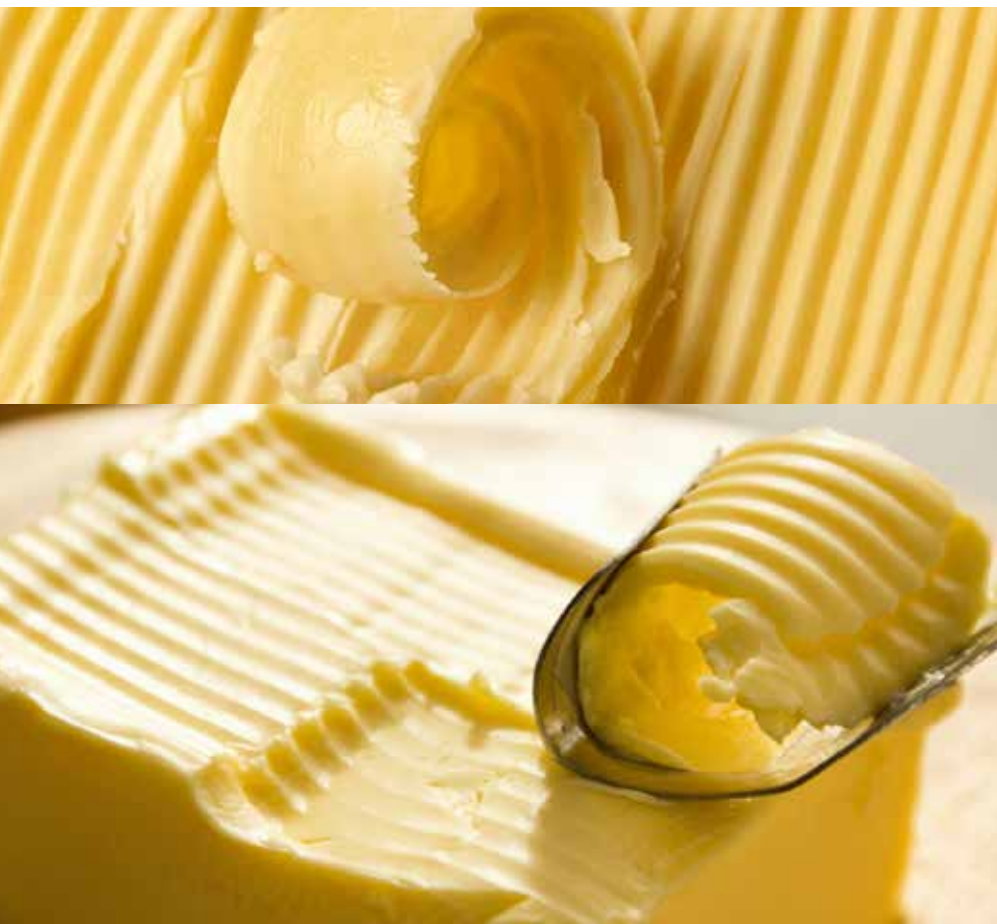
Os ésteres succinilatos de monoglicerídeos e ésteres de propilenoglicol são permitidos como aditivos alimentícios diretos. A etapa essencial na preparação dos ésteres succinilatos é a reação do grupo hidroxil com o anidrido succínico.

A reação de succinilação é realiza-

da sob condições anidras, com ou sem um catalisador, como o carbonato de potássio, pela reação de um monoglicerídeo destilado ou monoéster de propilenoglicol destilado com anidrido succínico, sob ponto de fusão do éster ácido graxo e do anidrido succínico. A manipulação do controle do anidrido succínico deve ser cuidadosa, por ser este um material irritante e sensível à umidade. Geralmente, é utilizada uma temperatura de reação de aproximadamente 110°C.

Se um catalisador for usado, este geralmente não é removido, permanecendo na composição final. Deve-se evitar a reação do grupo carboxil do grupo ácido succinil com outro grupo hidroxil disponível para formação de materiais polímeros. Esta reação de condensação polímera ocorre mais facilmente na presença de um catalisador e a temperaturas acima de 170°C. Na determinação da extensão de conclusão da reação de succinilação, um solvente sem álcool deve ser usado para determinação do número ácido. Se um solvente, como o álcool etílico, for usado, este reagirá com o anidrido succínico, de forma semelhante ao monoglicerídeo, gerando uma falsa indicação da perfeição da reação. Sendo possível reagir 2 moles de anidrido succínico com 1 mole de monoglicerídeo, os resultados mais funcionais serão obtidos aproximadamente entre 0,75 a 1,1 mole de anidrido succínico por mole de monoéster destilado, monoglicerídeo ou monoéster de propilenoglicol.

Os atuais regulamentos da FDA para monoglicerídeos succinilatos permitem o uso de qualquer óleo ou ácido graxo comestível como fonte intermediária de monoglicerídeo. Porém, existem restrições quanto ao conteúdo de ácido succínico e ponto de fusão da composição final. Existem também restrições quanto ao uso de monoglicerídeos de succinil em produtos alimentícios. Em contrapartida, somente óleos saturados comestíveis, predominantemente



C16 e C18, de cadeia curta podem ser usados na preparação de monoéster de propilenoglicol intermediário. O emulsificante pode ser usado em muitas aplicações através de “Boas Práticas de Fabricação”.

## Monoglicerídeos acetilados

Outro aditivo de grau alimentício formado pela reação de um anidrido ácido com um grupo hidroxil é o monoglicerídeo acetilado. O monoglicerídeo inicial pode ser saturado ou insaturado e é molecularmente do tipo destilado. É permitido o uso de um catalisador de grau não alimentício ou de um catalisador de grau alimentício na reação de acetilação. O ácido acético e qualquer excesso de anidrido acético ou triacetina formado são afastados através de destilação a vácuo. Considerando que o anidrido acético é mono funcional, não há nenhum perigo nos polímeros que são formados.

Os monoglicerídeos acetilados também podem ser formados pelo processo de interesterificação. Nesse caso, a triacetina é interesterificada com uma mistura satisfatória de gorduras comestíveis ou óleos e glicerina. Nesse caso, a composição final da mistura pode ser calculada usando uma distribuição casual. A mistura final da reação é separada por meio de remoção a vapor e destilação molecular. Qualquer triacetina não reagente é afastada pelo processo de remoção a vácuo, sendo o monoglicerídeo acetilado desejado, concentrado pelo processo de destilação molecular.

Na reação direta de acetilação, o grupo hidroxil hidrófilo é substituído por um grupo acetil lipofílico.

No processo de interesterificação, ambas as composições, completa e parcialmente esterificada, também podem ser formadas, dependendo da quantidade de glicerina usada.

O regulamento da FDA especifica que a composição final tenha um valor de Reichert-Meissl de 75 para 200 e um valor ácido número 6. O número de Reichert-Meissl determina a quantidade de ácidos graxos de cadeia curta na composição final, e é uma medida do grau de acetilação. O grau de acetilação em monoglicerídeos acetilados comercialmente disponíveis varia de 50% a 90%.

## Ésteres de sacarose

A mais nova família de emulsificantes que obteve aprovação da FDA para uso como aditivo alimentício direto é o éster de sacarose.

Os ésteres de sacarose permitidos como aditivos são o mono, di e triésteres. O regulamento da FDA não relaciona o éster de sacarose completamente esterificado, obtido pela substituição de gorduras e óleos não absorvidos. Estes ésteres são uma mistura de octa, hepta e hexaésteres de sacarose.

O principal método de preparo de monoésteres de sacarose é através do processo de interesterificação entre sacarose e metil ésteres de ácidos graxos.

A sacarose e o metil éster de ácidos graxos são muito insolúveis um ao outro. Além disso, a sacarose escurece e carmeliza em temperaturas de 150°C. Esta insolubilidade e escurecimento da sacarose conduz ao uso de solventes orgânicos, como o N-dimetilformamido (DMF) ou o dimetilsulfóxido (DMSO) e pressão reduzida na preparação da sacarose mono, di e triéster. O uso do dimetilsulfóxido como solvente foi permitido em 1987.

Outro processo de interesterificação para preparo de monoésteres de sacarose sob vácuo é conhecido como “processo de microemulsão” ou “processo de emulsão transparente”. Nesse processo é utilizado propilenoglicol comestível como solvente e reagente. No processo de microemulsão, uma quantidade muito alta

de sal de potássio ou de sódio de ácido carboxílico é usada para produzir um tamanho de partícula de emulsão menor do que  $\frac{1}{4}$  do comprimento da onda de luz, em contraste com outras emulsões nas quais os tamanhos da partícula são maiores do que o comprimento da onda de luz. A partícula é tão pequena que a emulsão parece transparente.

O uso de alta quantidade de sal metálico metal salgado dos ácidos graxos e a não reação da sacarose, conduzem a uma difícil purificação e procedimentos de separação. Em geral, solventes como o acetato de etilo, metiletilcetona ou isobutanol, são usados durante o processo de purificação.

A FDA especifica a quantidade destes solventes que podem estar presentes na composição final do éster de sacarose.

De forma geral, a produção de monoéster de sacarose é um processo complicado, comparado à produção dos outros emulsificantes de grau alimentício.

## LECITINA - EMULSIFICANTE NATURAL

A lecitina é um emulsificante natural, o que representa uma variedade de fontes, formatos e funcionalidades. Tecnicamente pode ser obtida da gema do ovo e de diversas fontes de óleos vegetais. A fonte mais comum é a soja (com percentual de 2% a 3% de lecitina) em virtude de sua disponibilidade e propriedades emulsificantes.

Estima-se que 95% da lecitina seja produzida comercialmente a partir da soja. Outras fontes comerciais incluem o óleo de palma, o óleo de canola e o óleo de girassol, bem como leite e ovos.

A lecitina é formada por uma mescla de fosfolipídios (50%), triglicerídeos (35%) e glicolipídios (10%), carboidratos, pigmentos, carotenóides e outros microcompostos. As propriedades tensoativas da lecitina são

provenientes da estrutura molecular dos fosfolipídios, componentes ativos da lecitina. Estes são formados por uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica.

Os fosfolipídios são constituídos de três componentes em proporções quase iguais: fosfatidilcolina (PC) com propriedades emulsificantes do tipo O/A, fosfatidiletanolamina (PE), e fosfatidiletanosinol (PI), com propriedades emulsificantes do tipo A/O. Portanto, este antagonismo faz com que a mescla tenha propriedades emulsificantes relativamente limitadas. Na obtenção de emulsões



mais estáveis, a lecitina deve ser utilizada em combinação com outros emulsificantes, ou ainda modificada química ou enzimaticamente. Os princípios químicos da modificação da lecitina, baseiam-se na remoção ou transformação da fosfatidiletanolamina. O fracionamento alcoólico é baseado na diferença de solubilidade.

É possível obter lecitinas de diferentes composições em fosfolipídios e BHL. A fosfatidiletanolamina é mais solúvel em álcool, portanto, com etanol 90% é possível concentrar a PE e obter um produto com melhor propriedade

emulsificante O/A.

A lecitina tem sido aplicada em alimentos devido às suas propriedades emulsificantes e também relacionadas à molhabilidade e dispersibilidade. Nos chocolates melhora as propriedades de fluidez, diminui a viscosidade da massa, reduz a quantidade de manteiga de cacau, potencializa efeitos sinérgicos com poliglicerol poliricinolato (PGPR), e reduz o *fat bloom*.

Em biscoitos atua como emulsificante em produtos como crackers, biscoitos semiduros, etc.; ajuda a reduzir o tempo de mistura, reduz o

tempo de *shortening*, melhora o processamento de biscoitos moldados, reduz quebras e trincas, e aumenta o prazo de validade devido a propriedades antioxidantes.

Em margarinas, combinada com outros emulsificantes, a lecitina contribui para a estabilização A/O, evitando que espirrem durante a fritura e, também, atua como antioxidante.

Em produtos instantâneos, refrescos, leite em pó, cacau em pó, suplementos alimentares, sopas, etc., é típica a aplicação da lecitina via pulverização. As suas propriedades de molhabilidade diminuem a tensão



superficial, ajudando para que o produto entre em solução rapidamente, e de dispersibilidade, que reflete a velocidade com que o produto irá se dispersar em água sob agitação, viabilizam a instantaneidade dos produtos.

Muitos emulsificantes sintéticos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, mas a lecitina permanece em uso pela simples razão de que, em muitos casos, funciona melhor do que outras alternativas. Uma das principais aplicações da lecitina é na margarina, onde é comumente usada como um coemulsificante com lecitinas sintéticas, evitando os salpicos durante a fritura.

A lecitina é útil também nos spreads de gordura reduzida, ajudando no desenvolvimento do sabor.

## APLICAÇÕES ESPECÍFICAS

Como foi dito anteriormente, os emulsificantes são aditivos de grande importância na indústria de alimentos, tendo várias aplicações em diferentes tipos de produtos. Porém, em alguns produtos, os emulsificantes desempenham papel específico e de grande importância.

A indústria de panificação moderna vem utilizando, já há muitos anos, uma série de aditivos alimentares, que são incorporados às formulações visando melhor a qualidade dos produtos finais e também adequação aos processos de produção em larga escala.

Dentre os aditivos alimentares utilizados em panificação, os emulsificantes constituem um grupo extremamente importante, pois são responsáveis por uma série de benefícios, que vão desde a maior facilidade de manipulação das massas até incrementos em volume e vida de prateleira dos produtos finais.

A interação dos emulsificantes com as proteínas da farinha de trigo é outro benefício. Quando a farinha e a água são misturadas é obtida uma massa com propriedades de coesão,

extensibilidade e elasticidade. Essa massa é formada principalmente de água e proteínas. Essas proteínas são hidratadas quando se adiciona a água à farinha. A mistura fornece a energia e a movimentação necessárias para que as cadeias proteicas entrem em contato uma com as outras e estabeleçam ligações que formarão a estrutura de rede, que é o glúten.

A interação entre os emulsificantes e as proteínas formadoras do glúten é responsável por significativas melhoras na qualidade das massas e dos produtos de panificação. Dentre os muitos benefícios verificados com a utilização dos emulsificantes, pode-se citar a maior tolerância das massas à mistura e à fermentação, e maior volume do produto final.

A utilização de emulsificantes em bolos exemplifica um dos efeitos mais conhecidos dos emulsificantes, a propriedade de promover a aeração da massa, o que influencia de maneira direta o volume do bolo, em razão da formação e estabilização da espuma. Assim, a incorporação de ar na massa, durante o batimento, constitui um aspecto fundamental para a obtenção de bolos de boa qualidade, com bom volume e estrutura de miolo homogênea. Ao mesmo tempo em que se posicionam na interface entre a gordura e a fase aquosa, os emulsificantes também reduzem a tensão superficial entre a fase aquosa e o ar, permitindo maior e mais rápida incorporação de ar na massa.

Quando o ar é introduzido na massa durante o batimento, a proteína proveniente, principalmente, das claras de ovo sofre um desdobramento, de tal forma que sua porção lipofílica fica voltada para a fase gasosa, ou seja, para o interior das bolhas de ar, e sua porção hidrofílica permanece na fase aquosa. Este filme proteico também atua na formação e estabilização da espuma, juntamente com as moléculas do emulsificante. A presença do emulsificante na interface óleo-água auxilia indiretamente a aeração, porque os emulsificantes

impedem o contato da gordura com a proteína, o que poderia desestabilizar o filme proteico.

Além do menor volume, o bolo preparado sem emulsificantes apresenta, ainda, estrutura de miolo bastante heterogênea, com a presença de grumos em algumas regiões, ao contrário do bolo preparado com emulsificantes, que apresenta estrutura de miolo bem mais fechada e homogênea.

Também com relação à aparência externa, a diferença entre os dois bolos é significativa. A superfície do bolo preparado sem emulsificantes é rugosa, com diversas saliências, ao passo que a do bolo com emulsificantes é lisa e homogênea.

Outra importante aplicação dos emulsificantes é na fabricação de sorvetes, onde são vitais na formação de estruturas lipídicas apropriadas e para assegurar uma distribuição de ar necessária para garantir uma textura macia ao paladar, assim como boas características de derretimento. Isso é alcançado através de uma desestabilização promovida pelo emulsificante na emulsão de gordura, levando a um produto macio e seco, que derrete com a uniformidade e velocidade desejadas.

Como o sorvete apresenta propriedades tanto de uma emulsão (pequenas gotas em uma suspensão) como de uma espuma (ar em suspensão), a natureza e a qualidade dos emulsificantes empregados representam fatores importantes para o sucesso de uma formulação. Na indústria de sorvetes, picolés e sorbets, os emulsificantes são comumente aplicados em conjunto com os estabilizantes, que controlam a recristalização da água do produto e ajudam a fixar o sabor do sorvete, mesmo após mudanças de temperatura. A quantidade de emulsificantes em relação ao peso raramente excede 0,2%, pois índices acima deste número incorrem em produtos com defeitos de corpo e derretimento lento, a não ser em casos muito específicos.

# LOS EMULGENTES DE CALIDAD ALIMENTARIA

Los emulsionantes son aditivos de gran importancia en la industria de alimentos que tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, mejorar la textura y vida útil de productos satisfacci3n almid3n, por formaci3n de complejos con los componentes de estos; modificar las propiedades reol3gicas de la harina de trigo por la interacci3n como el gluten. Mejorar la textura y consistencia de los productos sobre la base de grasa, mediante el control del polimorfismo y la estructura cristalina de las grasas, adem3s de promover la solubilizaci3n de aromas. Ejemplos de alimentos procesados, que son emulsiones incluyen la crema agria, mantequilla, margarina, mayonesa, aderezos para ensaladas, salchichas, embutidos, helados, pasteles, chocolate, rellenos y productos instant3neos.

De acuerdo con la legislaci3n vigente (Decreto no. 540 De 1997), emulsionante es la sustancia que hace posible la formaci3n o el mantenimiento de una mezcla uniforme de dos o m3s fases no miscibles en el alimento.

Los emulgentes de grado alimenticio son generalmente 3steres compuestos hidr3filos de un final (agua) y un final muy lipof3licas (grasa). En general, el final muy lipof3licas se compone de 3cido este3rico, palm3tico, oleico o lino-leico, o por combinaci3n de estos 3cidos grasos. El extremo hidrof3lico se compone generalmente de grupos hidroxilo o carboxilo. El punto de fusi3n de diversos 3steres dentro de cada familia se determina por el punto de fusi3n de los 3cidos

grasos utilizados en la preparaci3n del emulsionante.

La industria alimentaria es considerado el mayor consumidor de emulsionantes.

Hay varias familias de emulsionantes de grado alimenticio, los que pueden ser clasificados como mono y diglicer3deos, mono3steres de propilenglicol, los 3steres lactilados, 3steres poliglicerol, 3steres de sorbit3n, 3steres etoxilados, 3steres succinilatos, 3steres de mono y diglicer3deos acetilado, 3steres de mono y diglicer3deo fosfato y los 3steres de sacarosa. La lecitina es un emulsionante natural, que representa a una variedad de fuentes, formatos y funcionalidades.

T3cnicamente se puede obtener de yema de huevo y diversas fuentes de aceites vegetales. La fuente m3s com3n es la soja (con el porcentaje de 2% a 3% lecitina) debido a su disponibilidad y propiedades emulsificantes.

Como se dijo anteriormente, los emulsionantes son aditivos de gran importancia en la industria alimentaria, el hecho de contar con varias aplicaciones en diferentes tipos de productos. Sin embargo, en algunos productos, los emulsionantes desempe3an papel espec3fico y de gran importancia.

Entre los aditivos alimentarios utilizados en panader3a, emulsionantes son muy importantes, ya que son responsables de una serie de beneficios, que van desde la mayor facilidad de manipulaci3n de las masas por incrementos en el volumen y vida 3til de los productos finales. La interacci3n de emulsionantes con prote3nas de la harina de trigo es otro beneficio. Cuando la harina y el agua se mezclan se obtiene una masa con las propiedades de la cohesi3n, la extensibilidad y elasticidad.

Esta masa se compone princi-

palmente por agua y prote3nas. Estas prote3nas son hidratado cuando se agrega agua a la harina. La mezcla proporciona la potencia y el manejo necesario para las cadenas de prote3nas entren en contacto con los dem3s y establecen enlaces que forman la estructura de la red, que es el gluten.

El uso de emulsionantes en pasteles es una de los efectos m3s conocidos de emulsionantes, la propiedad que se va a promover aireaci3n de la masa, que influyen directamente el volumen de la torta, por raz3n de la formaci3n y estabilizaci3n de la espuma.

Otra importante aplicaci3n de emulsionantes es en la fabricaci3n de helados, que son de vital importancia en la formaci3n de estructuras lip3dicas y adecuado para asegurar una distribuci3n de aire que se necesita para asegurar una textura suave al paladar, as3 como las buenas caracter3sticas de fusi3n. Esto se logra a trav3s de una desestabilizaci3n de emulsionar la emulsi3n de grasas, dando lugar a un producto suave y seco, que se funde con la uniformidad y la velocidad deseada.