

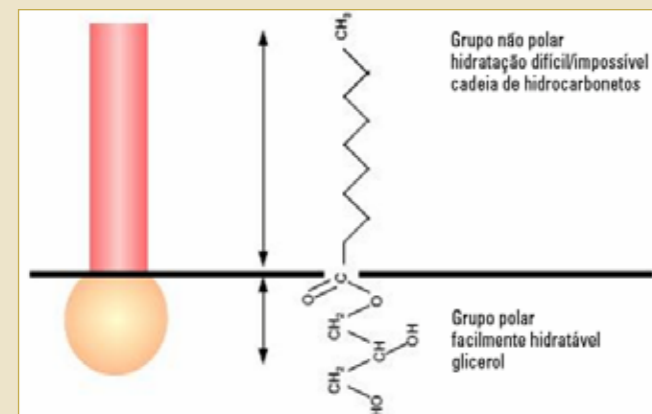
EMULSIFICANTES

Os emulsificantes são utilizados para manter uma dispersão uniforme de um líquido em outro, estando entre os mais utilizados tipos de aditivos alimentícios. Além da sua função principal, que é produzir e estabilizar emulsões, os emulsificantes alimentícios contribuem em numerosos outros papéis funcionais.

OS EMULSIFICANTES: DEFINIÇÃO

Todos os emulsificantes apresentam uma característica comum, que é o fato de serem moléculas anfifílicas (veja Figura 1), ou seja, a mesma molécula possui uma porção polar, solúvel em água, também chamada de porção hidrofílica, e uma porção apolar, insolúvel em água, também chamada de lipofílica ou hidrofóbica.

FIGURA 1 - CARACTERÍSTICA AMFIFÍLICA DO EMULSIFICANTE



Tais sistemas possuem uma estabilidade mínima, a qual pode ser aumentada por aditivos surfactantes, sólidos finamente divididos, etc., que atuam reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e prevenindo a coalescência das partículas através da formação de barreiras estéricas e eletrostáticas. Exemplos de alimentos processados, que são emulsões, incluem creme de leite, manteiga, margarina, maionese, molhos para salada, salsicha, linguça, sorvetes, bolos, chocolate, recheios e produtos instantâneos. O leite e a gema de ovo são considerados emulsões naturais. Outras aplicações para os emulsificantes incluem 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

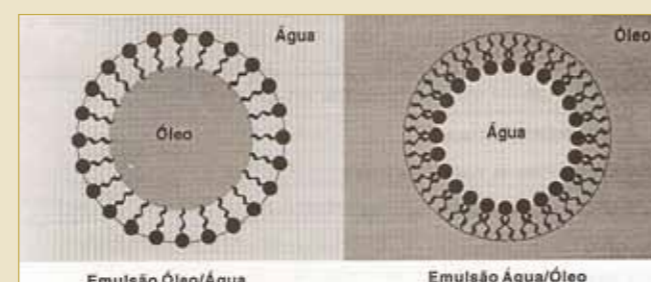
polimorfismo e da estrutura cristalina das gorduras; além de promover a solubilização de aromas.

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.

Estabilizante é a substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento. Portanto, todo emulsificante é um estabilizante, mas nem todo estabilizante é um emulsificante.

Os emulsificantes são classificados de acordo com a distribuição de suas fases. A Figura 2 demonstra graficamente as fases da emulsão.

FIGURA 2 - FASES DA EMULSÃO



Os emulsificantes possuem um grupo terminal polar que age mutuamente com as moléculas de água e um grupo hidrofóbico que interage com a fase lipídica. A porção hidrofóbica da molécula é geralmente uma cadeia alquila longa, enquanto a hidrofílica consiste em um grupo dissociável ou grupos hidroxilados. Além de reduzirem a tensão superficial como agentes estabilizantes para emulsão, espuma e suspensão, os emulsificantes são importantes modificadores da textura (interação com amido e proteína), resultando em modificações das propriedades físicas do alimento.

Os alimentos (industrializados ou não) necessitam de emulsificantes, visto que, além da água, contêm três outros componentes principais: proteína, carboidrato e

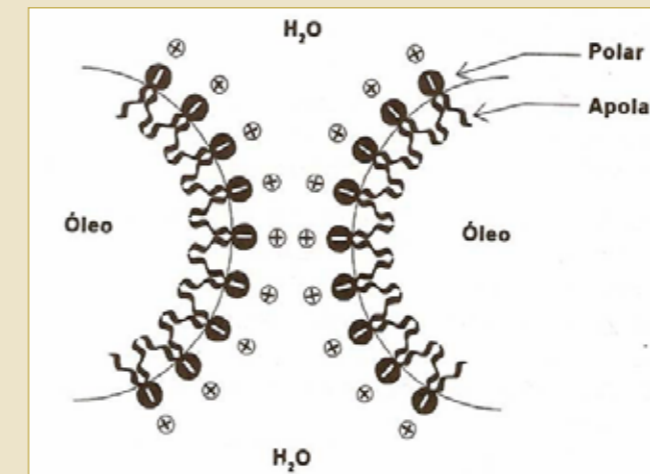
gordura. Todos os organismos vivos possuem seu próprio sistema emulsificante. Alguns são extraídos (naturais) para uso em alimentos industrializados, outros imitam o emulsificante natural.

Os emulsificantes para alimentos são ésteres de ácidos graxos de origem animal ou vegetal e alcoóis polivalentes, como glicerol, propilenoglicol, sorbitol, sacarose, etc. Podem ser adicionalmente esterificados com ácidos orgânicos, como ácido láctico, tartárico, succínico, cítrico, etc.

Os emulsificantes pertencem à classe de compostos caracterizados por sua natureza anfifílica, apresentado em sua estrutura química, segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, espacialmente separados. Em função dessas características, os emulsificantes reduzem a tensão superficial na interface das fases imiscíveis, permitindo, portanto, que elas se misturem, formando a emulsão.

São diferenciados também pela carga. Sendo os emulsificantes iônicos, são responsáveis por estabilizarem emulsões do tipo óleo/água. Na interface, os grupos alquila interagem com as gotículas de óleo, enquanto os grupos finais carregados se projetam para a fase aquosa. O envolvimento de íons contrários forma uma camada dupla, que previne a agregação das gotículas do óleo (veja Figura 3).

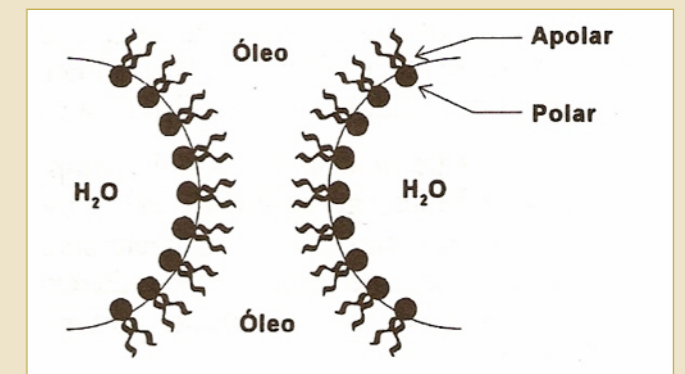
FIGURA 3 - ATIVIDADE DO EMULSIFICANTE IÔNICO (EMULSÃO O/A)



Os emulsificantes não iônicos são orientados na superfície das gotículas do óleo com a proporção polar projetada para a fase aquosa (veja Figura 4).

A coalescência das gotículas de água na emulsão água/óleo primeiramente requer que as moléculas de água rompam as camadas duplas da região hidrofóbica da molécula do emulsificante. E isso somente é possível quando suficiente energia é aplicada para romper as interações hidrofóbicas do emulsificante. O aumento da temperatura afeta negativamente a estabilidade da emulsão, o que é feito quando se quer destruí-la, conjuntamente com a agitação. Uma outra forma de diminuir a estabilidade da

FIGURA 4 - ATIVIDADE DO EMULSIFICANTE NÃO IÔNICO (EMULSÃO A/O)



emulsão seria adicionar-lhe íons, pois estes lhe provocam o colapso da camada eletrostática dupla, ou a hidrólise, para destruir o emulsificante.

A indústria de alimentos é considerada a maior consumidora de emulsificantes. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de utilização de emulsificantes.

| TABELA 1 - EXEMPLOS DA UTILIZAÇÃO DE EMULSIFICANTES EM ALIMENTOS INDUSTRIALIZADOS | |
|---|---|
| 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. |

OS PRINCIPAIS EMULSIFICANTES

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 oléicos e linoléicos 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 triglicerídeos 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 pinhas. 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.

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.

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% α -monoglicerídeos, 50% α -monoglicerídeos, e 90% monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são geralmente constituídos por vários componentes, os quais estão presentes em diferentes quantidades nos ésteres comercialmente disponíveis.

Geralmente, os catalisadores usados nestes processos são o hidróxido de sódio ou 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.

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: (a) o catalisador pode ser neutralizado, geralmente através de ácido fosfórico; (b) o catalisador não pode ser neutralizado, (c) 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 (d) o excesso de glicerina

livre pode ser removida dos produtos 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 conterà, tipicamente, 55% 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*.

Como mencionado anteriormente, 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 - órgão governamental norte-americano).

Já o propilenoglicol ou 1,2-propanodiol é usado para preparo de uma variedade 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.

Os catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio ou de cálcio, são usados no processo de interesterificação. Geralmente, o excesso de propilenoglicol e de glicerina formado durante a reação são retirados 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 comerciais 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 auto condensação 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 contêm 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.

O ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropanóico, é um ácido bifuncional. 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 auto condensação não pode ser evitada, e todos os emulsificantes de ácido láctico contêm misturas de éster de monômero, dímero e trímero.

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 fortuito e vários poligliceróis diferentes são produzidos.



A extensão da polimerização é seguida pelo índice refrativo, viscosidade ou valor do hidroxil. Quando o valor teórico do hidroxil para um diglicerol é obtido, o poliglicerol pode ser chamado de diglicerol. Quando o valor do hidroxil para um triglicerol é obtido, o poliglicerol pode ser chamado de triglicerol, e assim por diante.

Em geral, não se separaram os vários poligliceróis da mistura da reação, que contém uma distribuição de poligliceróis usada para preparar éster de poliglicerol. Em graus inferiores de polimerização, concentrações baixas de poligliceróis estão presentes; graus mais elevados de polimerização, concentrações mais altas de poligliceróis estão presentes.

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. Esta 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 mono-triglicerol, 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 éster de poliglicerol e, inclusive, decaglicerol.

Somente um éster de sorbitano é atualmente 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 palmitato 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.

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 monoestearato 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 polioxietileno de sorbitano, por exemplo. Polioxietileno 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 polioxietileno é um grupo hidrófilo. Com a introdução do grupo polioxietileno, 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.

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 realizada 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 permite 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”.

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. Neste caso, a triacetina é interesterificada com uma mistura satisfatória de gorduras comestíveis ou óleos e glicerina.

Neste 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%.

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,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 micro emulsão” ou “processo de emulsão transparente”. Neste processo é utilizado propilenoglicol comestível como solvente e reagente. No processo de micro emulsão, 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 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. Porém, 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 emulsificadores de grau alimentício.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os emulsificantes alimentícios mais utilizados.

EMULSIFICANTES NATURAIS

O mercado de emulsificantes naturais é dominado pela lecitina, 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 comer-

| Emulsificante | 21 CFR N° | Funcionalidade | Aplicações típicas |
|---|-----------|---|--|
| Lecitina | 184.1400 | Co-emulsificante, redutor de viscosidade. | Margarinas, produtos de chocolate. |
| Monoglicérides | 184.1505 | Emulsificante, agente de aeração, estabilizador de cristalização. | Margarinas, amendoim, estabilizante de manteiga. |
| Ácido éster diacetiltartárico de monoglicérides | 184.1101 | Emulsificante, formador de filme. | Assados, confeitaria, derivados de leite. |
| Sal monossódico de monoglicérides fosfatados | 184.1521 | Emulsificante, lubrificante. | Derivados de leite, doces. |

| Emulsificante | 21 CFR N° | Funcionalidades | Aplicações típicas |
|--------------------------------------|-----------|---|---|
| Monoglicérides lactilados | 172.850 | Emulsificante, plastificante, surfactante. | Produtos assados. |
| Monoglicérides Acetilados | 172.828 | Formador de filme, impede a umidade. | Frutas, nozes, pizza. |
| Monoglicérides Succinilados | 172.830 | Emulsificante, reforça a massa. | Pães. |
| Monoglicérides Etoxilados | 172.834 | Emulsificante, estabilizante. | Bolos, sobremesas congeladas. |
| Monoestearato de Sorbitano | 172.842 | Emulsificante, agente de reidratação. | Confeitaria, fermento, bolos. |
| Polisorbatos | 172.836 | Emulsificante, solubilizante, agente de umidade. | Molhos de salada, gelatinas, sorvetes. |
| | 172.838 | | |
| | 172.840 | | |
| Ésteres de poliglicerol | 172.854 | Emulsificante, agente de aeração. | Óleos de salada, pasta de amendoim, recheios. |
| Ésteres de sacarose de ácidos graxos | 172.859 | Emulsificante, texturizante, formador de filme. | Produtos assados, frutas, confeitaria. |
| Cálcio e sódio estearol lactilado | 172.844 | Emulsificante, condicionador de massa, agente de umidade. | Pães, recheios, batatas desidratadas. |
| | 172.846 | | |
| Ésteres de propileno glycol | 172.858 | Emulsificante, agente de aeração. | Mistura para bolos. |

cialmente 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%), triglicérides (35%) e glicolipídios (10%), carboidratos, pigmentos, carotenóides e outros micro compostos. 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 (BHL = 14-15).

A lecitina tem sido aplicada em alimentos devido às suas propriedades emulsificantes e também relacionadas à molhabilidade, e dispersibilidade. 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 co-emulsificante com lecitinas sintéticas, evitando os salpicos durante a fritura. A lecitina é útil também nos spreads de gordura reduzida, ajudando no desenvolvimento do sabor.

FUNÇÃO DOS EMULSIFICANTES NOS ALIMENTOS

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

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 monoglicérideo 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 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, monoglicérideos) 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.

EMULSIFICANTES AGENTES AERANTES EM BOLO

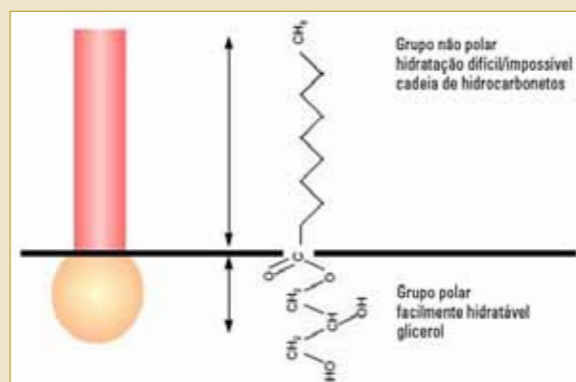
INTRODUÇÃO

Segundo a legislação vigente (Portaria nº 540 de 1997), emulsificante/emulsificante é a substância que torna possível a formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento. Da mesma forma, estabilizante é a substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento. Portanto, todo emulsificante é um estabilizante, mas nem todo estabilizante é um emulsificante. Todos os emulsificantes apresentam uma característica comum, que é o fato de serem moléculas anfifílicas (veja Figura 1), ou seja, a mesma molécula possui uma porção polar, solúvel em água, também chamada de porção hidrofílica, e uma porção apolar, insolúvel em água, também chamada de lipofílica ou hidrofóbica.

Em alimentos, as emulsões apresentam duas fases: óleo e água. Se a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa, a emulsão é do tipo óleo em água (O/A), por exemplo o leite. No caso do inverso, a emulsão é do tipo água em óleo (A/O), e um exemplo é a manteiga. Um terceiro componente ou combinação de diversos componentes é requerido para conferir estabilidade a emulsão. São os agentes ativos de superfície, denominados emulsificantes.



FIGURA 1 - CARACTERÍSTICA AMPIFÍLICA DO EMULSIFICANTE



A grande maioria dos emulsificantes utilizados pelas indústrias de alimentos são compostos anfifílicos de peso molecular médio, razão pela qual o emulsificante é absorvido na interface entre óleo e a água, reduzindo a tensão superficial e a energia necessária à formação da emulsão. Isto se deve à orientação das moléculas que possuem propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas na interface.

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. O leite e a gema de ovo são considerados emulsões naturais. Outras aplicações para os emulsificantes incluem 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.

Um dos efeitos mais conhecidos dos emulsificantes é a sua aplicação em bolos, o qual tem 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 protéico também atua na formação e estabilização da espuma, juntamente com as moléculas do emulsificante.

PRINCIPAIS EMULSIFICANTES UTILIZADOS EM BOLOS

Os emulsificantes aplicados a linha de bolos apresentam diferentes níveis

| TABELA 1 - EMULSIFICANTES UTILIZADOS EM BOLOS | | | |
|--|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| EMULSIFICANTES | Estabilização de Emulsões | Formação de Complexos com Amido | Aeração / Estabilização da Espuma |
| Monodiglicerídeos Destilados (Saturados) | BOM | ÓTIMO | ÓTIMO na forma alfa cristalina |
| PGMS (Monoestearato de Propilenoglicol) | FRACO | FRACO | ÓTIMO "alfa-tending" |
| PGE (Ésteres de Poliglicerol) | ÓTIMO | REGULAR | BOM "alfa-tending" |
| Polisorbato 60 | BOM | FRACO | BOM |
| Lactato de Mono e Diglicerídeos | BOM | REGULAR | ÓTIMO "alfa-tending" |
| Ésteres de Ácido Acético de Mono e Diglicerídeos | FRACO | FRACO | ÓTIMO "alfa-tending" |

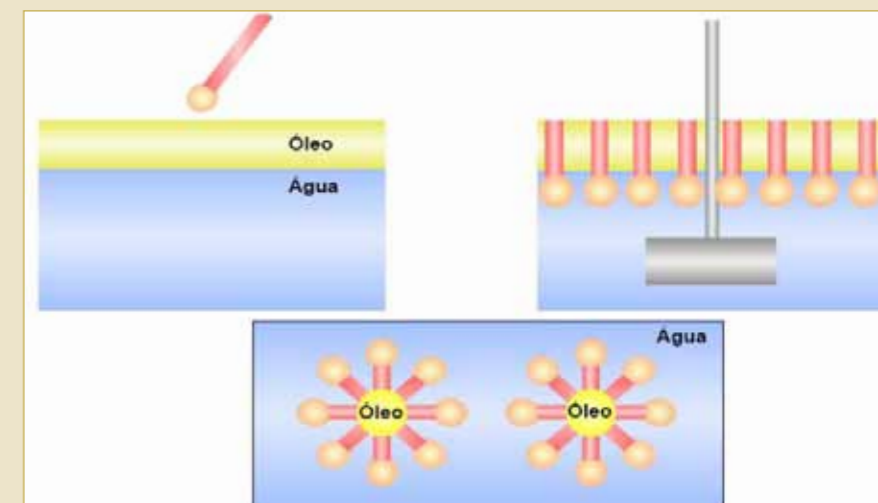
de eficiência com relação as suas propriedades de estabilização de emulsões, formação de complexos com amido e aeração/estabilização da espuma. Os monoglicerídeos destilados, por exemplo, são bons em estabilização de emulsões, ótimos na formação de complexos com amido e ótimos em aeração. Por outro lado, o monoestearato de propilenoglicol é ótimo em aeração, mas muito pouco efetivo na formação de complexos com amido e estabilização de emulsões. Em função disso, normalmente são utilizadas combinações de diferentes emulsificantes, a fim de se garantir que todos os efeitos desejados sejam obtidos. É importante observar que os monoglicerídeos destilados somente são efetivos em aeração quando utilizados em sua forma alfa-cristalina. A forma alfa-cristalina dos monoglicerídeos destilados pode ser obtida pela sua

hidratação e combinação com outros emulsificantes de tendência alfa, sob condições controladas. A Tabela 1 apresenta os emulsificantes mais comumente utilizados em bolos.

MECANISMO DE AÇÃO DOS EMULSIFICANTES EM BOLOS

A estrutura de uma massa de bolo que contém gordura pode ser definida como uma combinação de dois sistemas que envolvem interfaces: uma emulsão e uma espuma. Pode-se afirmar que a massa de bolo é na realidade uma emulsão aerada. A emulsão em bolos é do tipo óleo em água e é constituída por uma fase interna, descontínua, formada pelos glóbulos de gordura, e uma fase externa, contínua, formada pela água, farinha, açúcar e demais ingredientes, conforme mostra a Figura 2.

FIGURA 2 - ETAPAS DA ESTABILIZAÇÃO DE UMA EMULSÃO ALIMENTÍCIA CONTENDO ÁGUA EM ÓLEO QUANDO ADICIONADO UM EMULSIFICANTE



Fonte: Emulsificantes para Panificação, 2004.

A espuma, por sua vez, é formada por bolhas de ar, que constituem a fase descontínua, distribuídas na mesma fase contínua aquosa. O gás carbônico formado pelo fermento químico e que é responsável pelo crescimento da massa, não é capaz de formar bolhas espontaneamente. Por isso, a utilização eficiente do gás carbônico depende da prévia existência de bolhas de ar na massa, que servirão como sítios para a expansão gasosa. Assim, a incorporação de ar na massa, durante o batimento, constitui aspecto fundamental para a obtenção de bolos de boa qualidade, com bom volume e estrutura de miolo homogênea.

As propriedades funcionais dos emulsificantes envolvidas na fabricação de bolos são: a emulsificação, que garante a distribuição uniforme da gordura na massa, na forma de pequenas partículas; a aeração, que é a propriedade responsável por maior volume dos bolos, devido à formação e estabilização da espuma; e, finalmente, a formação de complexos com amido, que prolonga a maciez, pela redução da retrogradação do amido.

Quando adicionamos emulsificantes a uma massa de bolo, estes rapidamente se posicionam com sua porção apolar voltada para o interior dos glóbulos de gordura, e com sua porção polar voltada para a fase aquosa da massa. Este posicionamento das moléculas do emulsificante é responsável pela redução da tensão interfacial existente entre a gordura e a fase aquosa, facilitando a distribuição da gordura na massa, ou seja, emulsificando a gordura na forma de partículas pequenas e homogêneas.

PRINCIPAIS FORMAS DE INCORPORAÇÃO DE EMULSIFICANTES

Nos bolos ou misturas para bolos, os emulsificantes podem ser incorporados puros, na forma de géis ou pastas e através de gorduras especiais ou na forma de “blends” em pó.

Quando se trata da incorporação dos emulsificantes em sua forma pura, o primeiro aspecto a ser considerado é o fato de que raramente um único emulsificante apresenta resultados satisfatórios, e por isso, é necessário utilizar uma combinação de diferentes emulsificantes a fim de que se obtenha um certo efeito sinérgico. Primeiramente, deve-se considerar a necessidade de os emulsificantes serem incorporados à massa de bolo ou mistura para bolo de uma forma que favoreça sua homogeneização. Assim, a fim de garantir a homogeneidade da mistura, torna-se necessária a fusão dos emulsificantes e, se possível, sua prévia incorporação à gordura, o que resulta em duas operações adicionais no processamento. Outro aspecto importante a ser considerado é que os emulsificantes devem ser utilizados em sua forma “ativa”. Conforme já citado, os monoglicerídeos na forma sólida não são ativos para aeração, havendo a necessidade de uma operação adicional para obtenção do gel na forma alfa-cristalina. Esta dificuldade na utilização dos emulsificantes puros levou ao desenvolvimento de formas alternativas para a incorporação de emulsificantes. Assim, surgiram os produtos conhecidos como géis ou pastas, que são obtidos pela hidratação de monoglicerídeos em combinação com outros emulsificantes de tendência alfa. Estes produtos podem conter também açúcar, sorbitol, propileno glicol, glicerol e agentes conservantes.

As gorduras especiais são gorduras vegetais hidrogenadas, ou gorduras em pó, que, durante seu processo de fabricação, recebem a adição de emulsificantes em dosagens adequadas para a fabricação de bolos. As gorduras especiais, também chamadas de gorduras emulsificadas ou aditivadas, são utilizadas em dosagens que variam de 7 a 12 % em misturas para bolos. A utilização de gorduras especiais na fabricação de misturas para bolos

requer cuidados para evitar a formação de grumos, especialmente se a dosagem de gordura for elevada. Já as gorduras em pó são facilmente incorporadas nas misturas de bolos, o que leva a uma eficiente homogeneização do produto, apresentando além de outras vantagens um aumento na vida útil do produto.

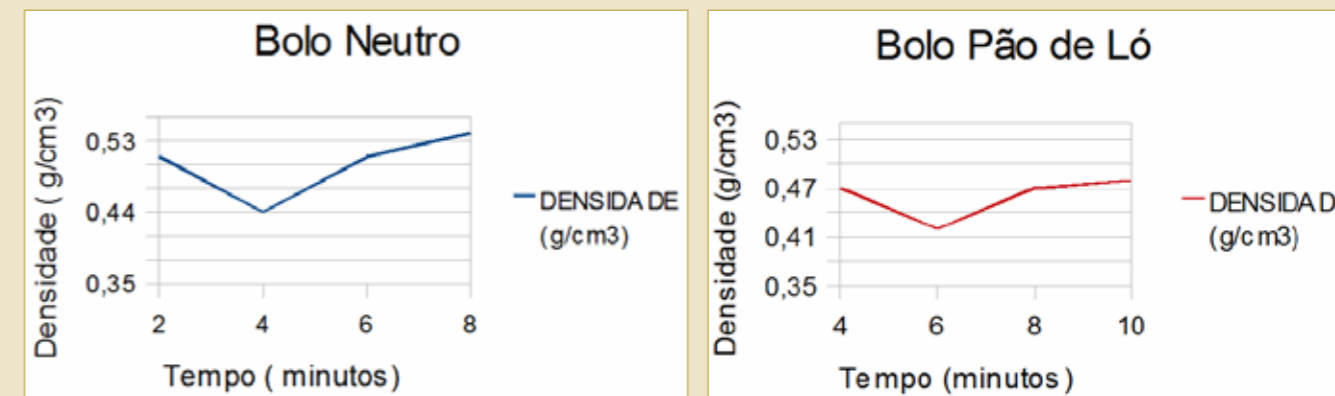
Por último, temos os “blends” em pó que são produtos obtidos por processos de secagem. Os emulsificantes são incorporados em um veículo, composto por proteínas e carboidratos, por exemplo, amidos, caseína, soro de leite e maltodextrinas. A obtenção do produto em pó passa por diversas etapas. Inicialmente, as matérias primas são dissolvidas e emulsificadas; a seguir, através de uma operação de homogeneização, obtém-se uma emulsão de óleo em água muito fina e estável, com uma distribuição de partículas bem definida. O processo de secagem desta emulsão resulta em um pó facilmente dispersível, com excelentes propriedades de aeração e vida de prateleira de no mínimo um ano. Os “blends” em pó são bastante versáteis em sua composição, podendo ser adaptados a diferentes necessidades em termos de processamento e tipos de produtos finais. Além disso, são facilmente manuseados e incorporados em misturas e apresentam vida de prateleira longa.

PRINCIPAIS BENEFÍCIOS DOS EMULSIFICANTES

Os emulsificantes de bolo, especialmente os “blends” em pó apresentam inúmeros benefícios quando aplicados a linha de bolos como:

- Rápida resposta ao batimento.
- Proporciona excelente estabilidade ao produto final.
- Alta sinergia com os outros ingredientes como cacau, ovo em pó e gorduras.
- Tem uma característica estável nos diferentes tipos de misturas para bolo.
- Proporciona uma estrutura de miolo uniforme.

FIGURA 3 - COMPARAÇÃO DAS DENSIDADES EM RELAÇÃO AO TEMPO DE BATIMENTO.



- Crescimento rápido do bolo durante o cozimento, o evita o colapso da massa.

Existem dois tipos de produtos: os bolos do tipo “Pão de Ló”, que não contém gordura, e os chamados bolos “Neutros”, que contém gordura na formulação ou no preparo. Além da presença da gordura, outra diferença básica entre estas formulações é a densidade relativa da massa. Enquanto os bolos do tipo “Pão de Ló” apresentam densidades muito baixas, em torno de 0,35 a 0,45, os bolos do tipo “Neutro” são mais densos, com densidades girando em torno de 0,60 a 0,75. A Figura 3 apresenta uma comparação das densidades em relação ao tempo de batimento da massa dos bolos do tipo “Pão de Ló” e do tipo “Neutro”.

Embora em dosagens diferentes,

os ingredientes comuns em ambas as formulações são farinha de trigo, açúcar, amido, sal, fermento químico, água e ovos. Conforme já citado, a principal diferença entre as massas é o valor da densidade. O “Pão de Ló” é um produto de massa mais leve, devido à grande quantidade de amido e ao excesso de ovos, que atuam como um emulsificante natural. Já o bolo do tipo “Neutro” apresenta uma estrutura mais pesada e úmida, típica de massas que contém gordura e margarina.

Portanto, a escolha da melhor forma de incorporação e o tipo de emulsificantes aplicado em bolos deve ser estudada caso a caso, levando-se em conta o tipo de produto final desejado, o processamento, a facilidade de manuseio e finalmente, a relação custo/benefício.

A Candon Aditivos disponibiliza para o mercado os seguintes produtos na linha de bolos:

BIOCAKE - Gordura vegetal de palma em pó.

BIOCAKE 100 - Gordura vegetal de palma em pó emulsionada.

BIOSOFT 390 - Emulsificante em pó para bolos.

Bibliografia

ANVISA disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showActphp?id=88>> acesso em 25.04.2013.

ARAÚJO, J. Química de alimentos: teoria e prática. 2ª ed. Viçosa: editora UFV, 1995. 335p.

BOBBIO, P.A. BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. 2.ed. São Paulo: Varela, 1995. 151p.

EMULSIFICANTES EM PANIFICAÇÃO disponível em <<http://www.oxiteno.com.br/aplicacoes/mercados/doc/documento.asp?artigotecnico=1&segmento=0100&idioma=PO&r=.pdf>> acesso em 16.03.2013.

SANTOS, L.V. Emulsificantes - Modo e Utilização em Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - RS, 2008.

USO DE ADITIVOS: EMULSIFICANTE E ESTABILIZANTE disponível em : <http://acd.ufrj.br/consumo/disciplinas/t_qb_kit_emulsao_e_estabilizacao.pdf> acesso em 16.03.2013.



Candon Aditivos para Alimentos Ltda.

www.candon.com.br

APLICAÇÃO DE ENZIMAS EM PRODUTOS PANIFICADOS NA PRODUÇÃO DE BIOEMULSIFICANTES “in SITU”

Vários compostos enzimáticos de origem animal (enzimas pancreáticas) e enzimas microbianas (fosfolipases) são reconhecidos agentes que exibem atividade emulsificante “in situ” e são utilizados como bioemulsificantes ou biosurfactantes naturais como alternativa aos produtos sintéticos. *Palavras chave: emulsificantes, bioemulsificantes, fosfolipases, panificação, textura.*

INTRODUÇÃO

Emulsificantes são ingredientes multifuncionais que, quando utilizados em produtos panificados, ajudam na mistura e emulsificação da massa, melhoram as propriedades da gordura, beneficiam a interação entre os componentes da farinha e demais ingredientes, melhorando o volume, textura, crocância da crosta ou maciez do miolo.

Emulsificantes são agentes modificadores da tensão superficial de misturas e promovem a estabilização das emulsões. O termo emulsificante e surfactante são utilizados de forma equivalente na literatura e incluem, também, agentes que promovem a interação entre amidos e proteínas.

Agem como lubrificantes de massa, emulsifica óleos e gorduras, possuem propriedades aerantes, umectantes, retardam a recristalização do amido, diminuem a pegajosidade, melhoram a textura, prolongam a vida

de prateleira e características sensoriais.

Historicamente gorduras de origem animal foram utilizadas em produtos panificados pela sua disponibilidade e plasticidade natural. Os óleos e gorduras vegetais hidrogenadas foram aos poucos ganhando espaço ao longo do século XX. Vários produtos com base lipídica passaram a ser oferecidos com propriedades funcionais bem melhoradas como sabor, odor e estabilidade oxidativa.

Gorduras emulsionadas foram introduzidas por volta de 1933 contendo mono e diglicerídeos que promovem uma melhor qualidade de pães de forma, massas folhadas, biscoitos, cremes e bolos.

Desde então nenhum produto panificado industrializado é produzido sem o auxílio desses aditivos que retêm a umidade, maciez e frescor.

DESAFIOS NA OBTENÇÃO DE PRODUTOS CLEAN LABEL

Nas últimas décadas, no entanto, passamos a observar que a adição, cada vez maior de emulsificantes, e outros aditivos sintéticos, não é bem vista pelos consumidores, cada vez mais bem informados e exigentes.

Os processadores de alimentos e bebidas têm se preocupado em oferecer produtos com rótulos mais limpos,

os chamados *clean label* e essa nova categoria cresce em ritmo acelerado, impulsionada pelo desejo do consumidor em manter um estilo de vida mais saudável, traduzido na busca por alternativas mais “naturais” aos tradicionais alimentos industrializados que encontramos nas gôndolas dos supermercados.

ENZIMAS NA PRODUÇÃO DE BIOEMULSIFICANTES

Enzimas são proteínas, polímeros de cadeia longa com aminoácidos sucessivamente ligados uns aos outros através de ligações peptídicas em uma sequência determinada geneticamente, que apresentam atividade catalítica.

A atividade catalítica de enzimas tem sido utilizada pelo homem há milhares de anos em processos, tais como fermentação do suco de uva para obtenção do vinho, fabricação de queijo e pão. As enzimas são obtidas de diferentes fontes: animais, vegetais e de microrganismos e são amplamente usadas no processamento de alimentos.

Várias enzimas de origem animal (enzimas pancreáticas) e enzimas microbianas (fosfolipases) são reconhecidas como agentes que promovem a formação de emulsificantes “in situ” e são utilizadas como bioemulsificantes ou biosurfactantes naturais como alternativa aos produtos sintéticos.

Uma dessas enzimas, por exemplo, é a fosfolipase que atua sobre os fosfolipídios de massas contendo gemas de ovos:

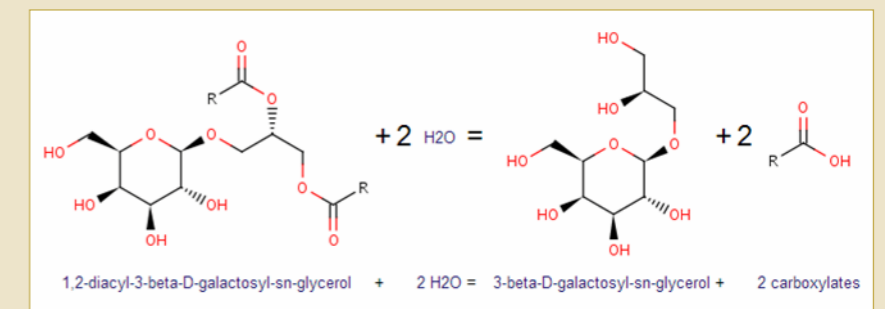
Fosfolipídios + fosfolipase \rightarrow lysosfosfolipídeos (emulsificante) + fosfolipase

O mesmo ocorrendo com os galactolipídeos obtendo-se galactomonoglicerídeos (Figura 1).

Abaixo algumas das inúmeras propriedades que podemos esperar dos bioemulsificantes:

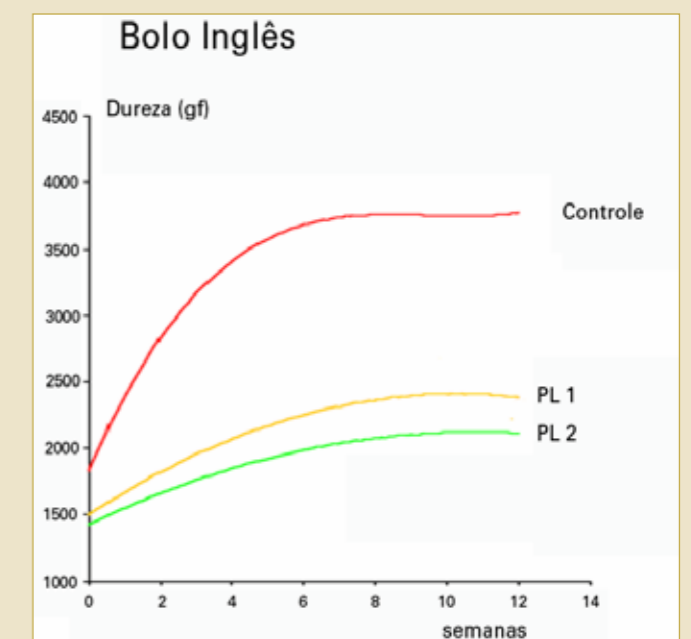
- 1 - Equilibram as variações na qualidade das farinhas.
- 2 - Melhoram a mistura e homogeneidade dos ingredientes.
- 3 - Possuem atividade e qualidade constante.
- 4 - Preservam o frescor e as características sensoriais.
- 5 - Aumentam a velocidade de transformação.
- 6 - Melhoram a estabilidade das massas.
- 7 - Promovem a aeração e o ganho de volume de pães e bolos.
- 8 - Ganho na absorção de água.
- 9 - Menor consumo de ovos e gorduras.
- 10 - Eliminam a utilização de emulsificantes sintéticos.
- 11 - Aumentam o rendimento do processo.
- 12 - Retardam o envelhecimento (aumento da vida de prateleira).

FIGURA 1 - REAÇÃO CATALISADA PELA GALACTOLIPASE



Os benefícios diretos da produção de emulsificantes “in situ” são muitos e começam apenas à ser explorados. Afinal as enzimas são consideradas coadjuvantes de tecnologia, pois em produtos panificados, são inativadas pelas altas temperaturas de forneamento não possuindo atividade residual ao final do processo.

FIGURA 2 - AÇÃO DE FOSFOLIPASES NO AUMENTO DA MACIEZ DE BOLOS



Mauricio Sergio Esteller e Rafael de Araújo Borges são P&D Inovação Industrial da Prozyn.



Prozyn Indústria e Comércio Ltda.

www.prozyn.com

GOMA ACÁCIA/ARÁBICA

Vastamente utilizada como emulsificante e estabilizante em aromas e turvadores, a goma acácia/arábica possui crescente demanda no mercado e disponibilidade sempre questionada devido a fatores climáticos e políticos nas regiões produtoras.

A goma acácia/arábica é extraída de duas espécies da árvore acácia (*Senegal* e *Seyal*), a partir da seiva exsudada dos vincos feitos nos troncos e caules.



Para emulsões e turvadores, produtos muito utilizados no mercado de bebidas e aromas, utiliza-se a goma acácia/arábica tipo I, também conhecida como *Senegal*, que é extraída principalmente do Sudão, Nigéria, Senegal e Somália. Essas regiões estão em permanente conflito militar e civil, o que impacta diretamente em falta de disponibilidade e constante oscilação dos preços, já que a violência impede que a seiva das árvores seja coletada pelos trabalhadores.

O outro tipo de goma acácia/arábica - *Seyal* - é direcionado principalmente para atuar como selante em drageados e agente de ligação para barras de cereais, mas também pode ser utilizado para encapsular aromas e evitar quebras de produtos panificados secos, como torradas.

A ATIC Gums, empresa norte-americana com 104 anos de existência e vasto conhecimento e portfólio em emulsificantes e estabilizantes, através da Vogler Ingredients disponibiliza ao mercado brasileiro duas soluções com apelo emulsificante baseadas em goma acácia/arábica:

Goma Acácia/Arábica Spray Dry: desenvolvida a partir da goma acácia/arábica *Senegal* e direcionada para emulsões e turvadores com até 20% de fase oleosa, pode ser utilizada também como estabilizante de espuma de cervejas e



agente clarificante em vinhos.

Com dosagens entre 5 e 30%, recomenda-se a utilização de 1,5 partes para cada parte de fase oleosa (óleo mas agente de peso).

É solúvel em água fria e larga estabilidade em relação ao pH, além de possuir alto teor de fibras e certificado Kosher.

Ticamulsion®: obtido a partir de tecnologia patenteada para melhor desempenho emulsificante e estabilizante, sendo indicado para emulsões contendo acima de 20% de fase oleosa.

Além do desempenho reconhecidamente superior em relação ao poder emulsificante natural da goma acácia/arábica, um dos grandes diferenciais é a maior disponibilidade e estabilidade de preços em relação à acácia/arábica *Senegal*, pois foi desenvolvido a partir da outra espécie de goma acácia/arábica - *Seyal*.

As dosagens recomendadas variam entre 10 e 12%, sendo também solúvel em água fria e uma excelente opção para garantir a estabilidade de emulsões mais complexas durante todo o *shelf life* dos produtos.

Há disponibilidade também de outros produtos derivados de goma acácia/arábica, principalmente para drageados, barras de cereais e doces em geral. Em caso de interesse nessa linha de aplicação, a Vogler Ingredients terá prazer em atender sua consulta.



Vogler Ingredients Ltda.
www.vogler.com.br



NOVOS MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO E TEXTURIZAÇÃO

As ciclodextrinas trazem novas soluções para a indústria de alimentos

Os emulsificantes são amplamente utilizados na indústria de alimentos para estabilizar produtos e formulações com fases aquosa e oleosa. As ciclodextrinas oferecem um novo método de emulsificar produtos alimentares: estas moléculas de glicose de estrutura anular são capazes de estabilizar emulsões óleo em água e proporcionar excelente paladar. As ciclodextrinas são obtidas a partir de matérias-primas renováveis, de fonte exclusivamente vegetal, não são alergênicas e são livres de colesterol. Com todas estas propriedades, as ciclodextrinas são altamente interessantes para a indústria de alimentos e bebidas.

Sorvetes, molhos para salada, cremes ou maionese: quando se trata de alimentos, as emulsões óleo em água estão em toda parte. Para estabilizá-las, os emulsificantes são amplamente utilizados na indústria de alimentos. Soluções comuns incluem mono e diglicerídeos (derivados de ácidos graxos), lecitinas, que também são encontradas na gema do ovo, proteínas e determinados emulsificantes de baixo peso molecular. Os emulsificantes de origem animal, no entanto, possuem determinadas propriedades e características que desafiam os fabricantes de alimentos. Normalmente, estes emulsificantes clássicos são muito sensíveis ao ca-

lor e a condições ácidas, podem ser alergênicos e provocam ingestão indesejável de colesterol. Produtos fabricados à base de ovo líquido também são de difícil processamento e podem perder a viscosidade durante a armazenagem. Além disso, por serem de origem animal, os emulsificantes à base de ovos e proteínas criam problemas de possível contaminação e de segurança do alimento. Há, assim, grande interesse em encontrar uma alternativa possível a emulsificantes de fonte animal para a estabilização de emulsões óleo em água.

Aqui, as ciclodextrinas oferecem novas opções por serem capazes de modular a textura e a consistência de alimentos e serem, assim, uma alternativa interessante a emulsificantes clássicos para a estabilização de emulsões óleo em água.

O QUE SÃO AS CICLODEXTRINAS?

Ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos quirais não-redutores que são estáveis em soluções ácidas até um pH aproximado de 2.5 - 3. Suas moléculas de estrutura anular consistem de certo número de unidades de alfa-D-glicose, com ligações glicosídicas alfa-1,4 em um anel. Dependendo do número de unidades de glicose e, conseqüentemente do tamanho do anel, é feita distinção entre

alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina e gama-ciclodextrina: a alfa-ciclodextrina é composta de seis unidades de glicose, a beta-ciclodextrina de sete e a gama-ciclodextrina de oito.

As ciclodextrinas são produtos da conversão natural do amido. Elas são fabricadas biotecnologicamente através da degradação enzimática de matérias-primas vegetais como milho ou batata. Enzimas específicas (ciclodextrinas glicosiltransferases ou CGTases) cortam seções individuais do carboidrato helicoidal do amido e as agrupam em um oligossacarídeo anular: a ciclodextrina.

De maneira geral, as ciclodextrinas são substâncias bem definidas e quimicamente puras que possuem propriedades técnicas consistentes. Ciclodextrinas naturais são sólidos cristalinos incolores, não-higroscópicos e capazes de resistir a temperaturas de até aproximadamente 220 °C. Estas moléculas são estáveis em soluções alcalinas, mas hidrolisadas em soluções ácidas (pH < 2.5).

A CARACTERÍSTICA ESPECIAL DAS CICLODEXTRINAS: SUA FORMA ANULAR

As moléculas de ciclodextrina têm forma de anel ou rosquinha (ver Figura. 1) com uma cavidade oca. Todos os grupos hidroxilos de uma ciclodextrina estão localizados no

FIGURA 1



exterior da molécula, o que explica a natureza hidrofílica da superfície externa. O interior da ciclodextrina contém apenas átomos de oxigênio glicosídico e átomos de hidrogênio ligados diretamente a átomos de carbono. Com isso, a cavidade é hidrofóbica e consideravelmente menos polar que o exterior.

A cavidade interior é capaz de acomodar uma molécula “hóspede” lipofílica, desde que seu tamanho e sua forma sejam compatíveis. A coesão entre as duas moléculas é relativamente frágil (forças de van der Waals), fazendo com que, sob condições adequadas, a molécula hóspede possa ser liberada posteriormente. As forças van der Waals não alteram quimicamente nenhum dos componentes deste composto de inclusão. Consequentemente, a estrutura química da molécula hóspede permanece inalterada após a complexação da ciclodextrina.

ALFA-CICLODEXTRINA COMO EMULSIFICANTE

Com seu interior hidrofóbico e seu exterior hidrofílico, a alfa-ciclodextrina em forma de rosquinha é capaz de atrair e encapsular moléculas selecionadas como os triglicerídeos. Isso promove a formação de uma estrutura similar a um surfactante que possui propriedades que estabilizam a emulsão, da maneira demonstrada na

Figura 2. No lado esquerdo, há um triglicerídeo encapsulado por uma alfa-ciclodextrina, como exemplo de um ingrediente hidrofóbico. Uma das caudas do ácido graxo do triglicerídeo é encapsulada na cavidade hidrofóbica da alfa-ciclodextrina - as outras duas caudas do ácido graxo permanecem livres. Isso forma um complexo similar a um surfactante que contém uma alfa-ciclodextrina e uma molécula de triglicerídeo: as duas caudas não encapsuladas do ácido graxo formam a porção

lipofílica do surfactante, enquanto o exterior hidrofílico da ciclodextrina é a porção hidrofílica do surfactante.

O lado direito mostra como esta estrutura similar a um surfactante opera em emulsões óleo em água: o complexo de triglicerídeo / ciclodextrina “permanece” na superfície da gota de óleo e estabiliza a gota de óleo como um surfactante. Desta maneira, formam-se micelas óleo em água estabilizadas, com as duas caudas de triglicerídeo livres se estendendo para o interior da gota de óleo e o exterior

hidrofílico da ciclodextrina fazendo contato com a fase aquosa ao redor. A Figura 3 ilustra as estabilidades de uma série de composições de emulsão óleo em água com aumento gradual do teor de alfa-ciclodextrina.

As condições apresentadas abaixo da linha produzem emulsões instáveis que, mais cedo ou mais tarde, se separam em duas fases, enquanto as condições acima da linha produzem emulsões estáveis que não se separam. Quanto mais alto for o teor de óleo da emulsão óleo em água, menor será a quantidade de alfa-ciclodextrina necessária para produzir uma emulsão estável. Por outro lado, quanto mais alto for o teor de água, maior será a quantidade de alfa-ciclodextrina necessária para um sistema estável.

Como ilustra a figura 4, a alfa-ciclodextrina comprova ser um emulsificante adequado para uma variedade de aplicações em alimentos, como molhos (tipo ketchup), molhos para salada ou maionese. Além disso, dependendo da proporção óleo/água e da quantidade de alfa-ciclodextrina utilizada, é possível ajustar a viscosidade da emulsão e, com isso,

FIGURA 2

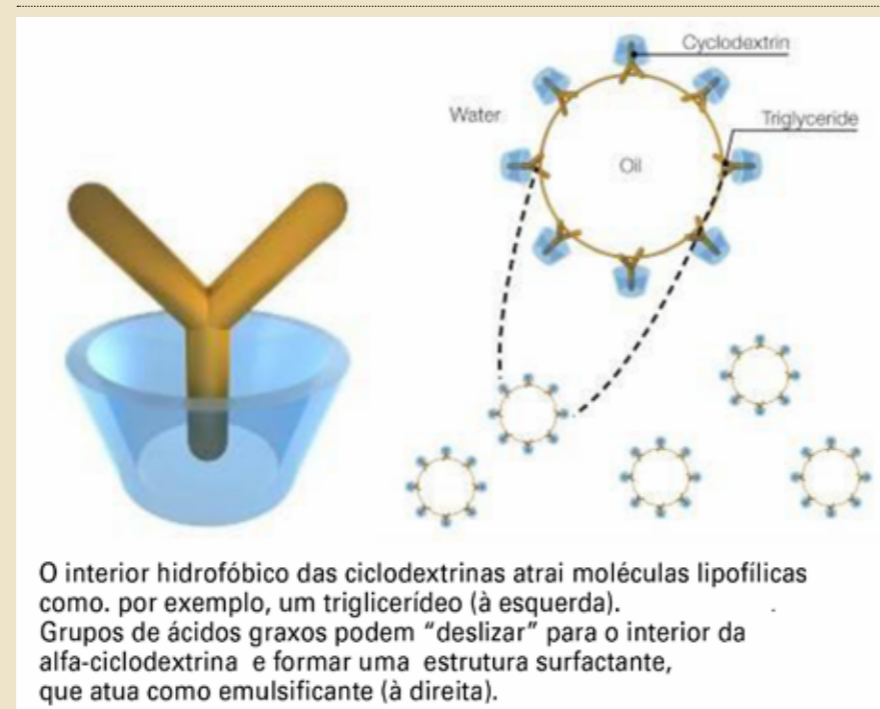
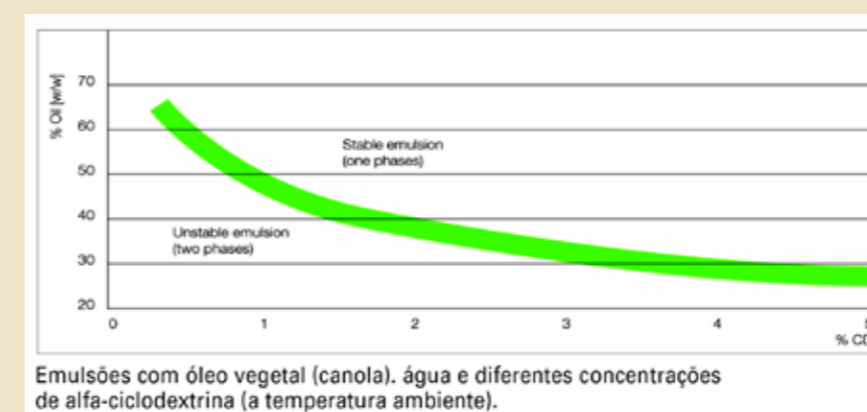


FIGURA 3



as propriedades organolépticas: desde a viscosidade do ketchup à da manteiga de amendoim, numerosas viscosidades diferentes podem ser reproduzidas com a alfa-ciclodextrina como estabilizador da emulsão.

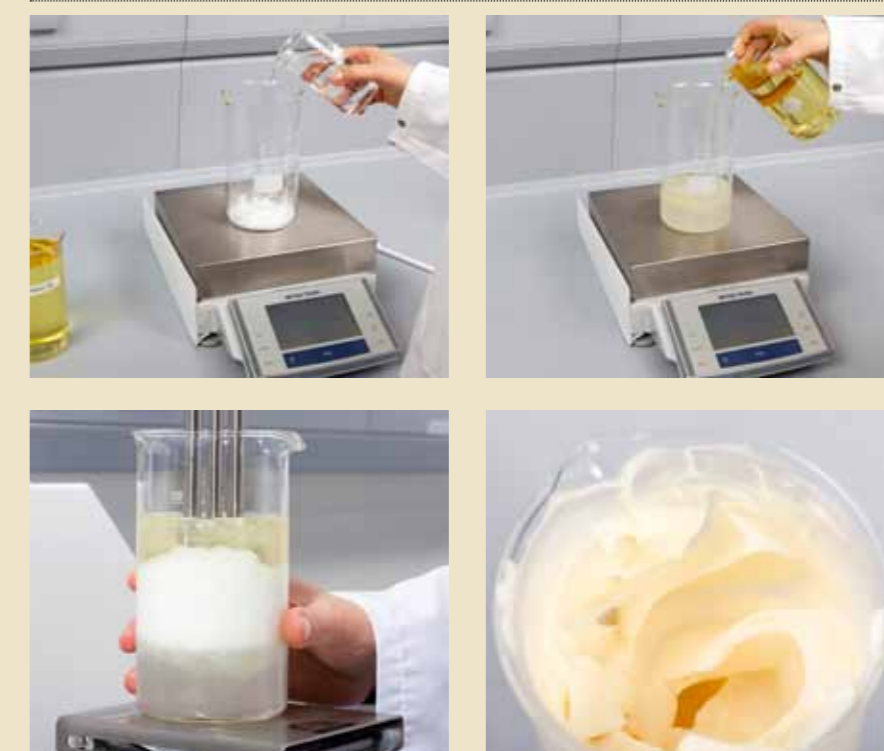
SUBSTITUIÇÃO DA CASEÍNA E DE GORDURAS DURAS

Uma nova aplicação da alfa-ciclodextrina é a substituição (parcial) da caseína em aplicações para alimentos. A caseína é frequentemente utilizada como emulsificante e estabilizador em produtos alimentares como, por exemplo, creme de coco em pó. Normalmente, este tipo de produto se beneficia não só das funções emulsificantes da caseína. Ela também contribui para a consistência cremosa e o gosto de leite muito procurado no produto final. No entanto, a caseína também tem suas desvantagens: como derivado do leite, sua matéria-prima, o seu preço pode ser bastante volátil. Por esta razão, uma alternativa adequada e mais segura é muito apreciada na indústria de alimentos.

A alfa-ciclodextrina pode ser esta alternativa: as moléculas de origem vegetal são capazes de reduzir ou até substituir a quantidade da caseína de sódio de alto custo, oferecendo ao mesmo tempo benefícios de desempenho. No leite de coco reconstituído, por exemplo, a alfa-ciclodextrina melhora a estabilidade, fazendo com que o produto final não apresente sepa-

ração, mesmo horas mais tarde. Ela é facilmente solúvel em água quente (não deixando partículas residuais) e reduz as gotas de óleo na superfície do leite de coco reconstituído. O produto final tem o mesmo paladar cremoso. Além disso, graças à capacidade da alfa-ciclodextrina de estabilizar aromas, os aromas voláteis do coco são protegidos durante o processo de secagem por atomização, produzindo no leite de coco reconstituído um sabor intenso e agradável.

FIGURA 4



Emulsão estável: alfa-ciclodextrina misturada com água e óleo e homogeneizada a 25°C.

É muito fácil usar a alfa-ciclodextrina na formulação: ela pode ser simplesmente coformulada com a caseína e não necessita de formulação ou etapas extras de produção. Outra grande vantagem é o preço da ciclodextrina, que é muito mais competitivo do que o da caseína. Em consequência, é possível reduzir o custo total da formulação e o fornecimento de matéria-prima é muito mais seguro, apresentando menos volatilidade.

Além da caseína, a alfa-ciclodextrina também pode substituir gorduras duras parcialmente hidrogenadas que são normalmente utilizadas em coberturas e glacês para a decoração de tortas, *muffins* ou outros produtos de panificação. Devido ao fato destes produtos provocarem a ingestão indesejada de gorduras saturadas e trans, os fabricantes de alimentos têm grande interesse em encontrar uma alternativa realista para seus produtos.

Agora, a alfa-ciclodextrina possibilita a formulação de coberturas com óleo vegetal no lugar de gorduras duras. O resultado é um produto fácil de

FIGURA 5



Aplicações inovadoras: a mistura da alfa-ciclodextrina com água, açúcar e framboesas produz sobremesa estável sem o uso de gordura.

barrar - mesmo quando refrigerado - com ótimo gosto e também com perfil nutricional otimizado. Acima de tudo, a alfa-ciclodextrina oferece outro benefício: a estabilidade da temperatura de coberturas formuladas com alfa-ciclodextrina é significativamente mais elevada - fator altamente relevante durante o transporte de alimentos ou em climas e estações quentes.

ALÉM DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA

De forma adicional, as alfa-ciclodextrinas oferecem novo método de produção de sobremesas aeradas como mousses ou coberturas batidas. Normalmente, os mousses contêm gorduras e emulsificantes à base de gordura ou proteínas batidas para estabilizar o ar no produto. No entanto, as proteínas são muito sensíveis às variações do nível de pH e desnaturam a baixo pH. É aqui que a alfa-ciclodextrina entra no jogo: testes mostraram que as ciclodextrinas podem provocar efeito de aumento de volume em composições alimentares majoritárias ou até totalmente hidrofílicas - completamente sem óleo (ver Figura 5).

Além disso, a alfa-ciclodextrina é capaz de aumentar o volume em composições alimentares sem gordura mesmo a baixo pH, como frutas, iogurte ou leite, e mesmo assim permanece estável. Isso pode levar à produção de novos alimentos batidos, como mousses e sobremesas, com redução significativa de consumo total de calorias por peso. Também propor-

ciona uma nova experiência sensorial graças à estrutura especialmente leve da composição.

FONTE RENOVÁVEL E DE ORIGEM NÃO ANIMAL

Finalmente, um importante fator considerado pelos produtores de alimentos na escolha de um ingrediente é frequentemente sua fonte. Os consumidores preferem produtos de fabricação natural ou produtos com ingredientes de fontes renováveis. Pandemias, como a doença da vaca louca e a gripe aviária, intensificaram a tendência de afastamento da utilização de matérias-primas baseadas em produtos animais e aumentaram a demanda por ingredientes alimentícios de origem segura.

A alfa-ciclodextrina segue esta tendência por ser um produto da conversão natural do amido. Para o uso industrial, ela é fabricada exclusivamente a partir de matérias-primas vegetais, como milho ou amido de batata, através da degradação enzimática.

CONCLUSÃO

A alfa-ciclodextrina possui propriedades notáveis para aplicações em alimentos e bebidas: ela não tem efeito enturvador; é inodora, tem gosto neutro, sendo capaz de ajustar a textura, o gosto ou a aeração. No seu conjunto, a alfa-ciclodextrina demonstra ser, em consequência, um emulsificante estável e auxiliar de aeração para uma variedade de aplicações na indústria alimentícia, inclusive na confecção de

maionese, molhos para salada, coco em pó, coberturas, sobremesas, cremes, etc. Por fim, as ciclodextrinas de fonte puramente vegetal são isentas de colesterol, não-alérgicas e produzidas com matérias-primas vegetais renováveis.

INFORMAÇÕES DETALHADAS SOBRE A ALFA-CICLODEXTRINA DA WACKER

A Wacker atua no campo de ciclodextrinas desde meados dos anos 80. Hoje, o grupo químico alemão é a única empresa no mundo capaz de produzir, a nível comercial, todos os três tipos de ciclodextrinas naturais, que são comercializadas com o nome de Cavamax®. A Wacker desenvolveu e possui a propriedade intelectual das enzimas e do processo de produção. Uma planta de produção que aplica a tecnologia de enzima desenvolvida pela Wacker está localizada em Eddyville (Iowa, EUA) e produz ciclodextrinas desde 1999. Com laboratórios de P&D para aplicações em alimentos e bebidas localizados em Adrian (Michigan, EUA) e Burghausen (Alemanha), a Wacker está focada em desenvolvimentos individualizados para atender as demandas específicas dos clientes.

* Juan Patrón é Business Development Manager Latam, Wacker Biosolutions.

WACKER

Wacker Química do Brasil Ltda.
www.wacker.com