



EMULSIFICANTES

TIPOS E FUNÇÕES

Os emulsificantes são aditivos de grande importância na indústria de alimentos, tendo várias aplicações em diferentes tipos de produtos.

EMULSÃO EM ALIMENTOS

As emulsões alimentares existem desde bem antes dos seres humanos começarem a processar alimentos para distribuição e consumo.

Uma emulsão é a mistura entre dois líquidos imiscíveis em que um deles (a fase dispersa) encontra-se na forma de finos glóbulos no seio do outro líquido (a fase contínua). Assim, os emulsificantes são utilizados para manter uma dispersão uniforme de um líquido em outro, tal como óleo e água, estando entre os mais utilizados tipos de aditivos alimentícios.

As emulsões de alimentos têm suas origens na evolução das espécies animais. O leite, por exemplo, possui uma membrana natural que permite a dispersão de gotículas de gordura em ambiente aquoso. Antigamente, as formulações de alimentos para produção de manteiga, chantilly, queijo e sorvete utilizavam emulsificantes naturais presentes no sistema. O desenvolvimento da maionese, na França, como um molho frio, utilizava os fosfolipídios naturais do ovo para dispersar o óleo líquido em

uma fase aquosa acidificada. Mesmo nos padrões atuais, o poder emulsificante do ovo ainda é muito impressionante, uma vez que permite que até 80% de óleo seja disperso sem inversão em uma emulsão contínua de óleo.

A invenção da margarina, em 1889, utilizou a gordura sólida de sebo para produzir uma emulsão contínua de óleo estável, substituindo a manteiga; a emulsão apresentou estabilidade temporária, até o produto esfriar.

Os emulsificantes sintéticos só começaram a ser utilizados de forma comum na segunda metade do século XX, em decorrência do crescimento da indústria de alimentos processados, a qual necessitava de tecnologia para produzir e conservar produtos de qualidade que pudessem ser oferecidos pelos canais de distribuição de massa.

A barreira técnica fundamental era manter a estabilidade do produto por um longo período de tempo. Com o uso de pequenas quantidades de emulsificantes pode-se, por exemplo, armazenar molhos de salada nas prateleiras por

mais de um ano, sem que ocorra uma separação visível. Atualmente, além da separação, outros fatores, como o desenvolvimento de rancidez, limitam a aceitação pelos consumidores.

O conhecimento detalhado da química física de emulsões é melhor obtido quando são usados óleo puro, água e surfactantes. As emulsões alimentícias são sistemas extraordinariamente complexos. As gorduras comerciais e os óleos são misturas complexas de triglicerídeos que também contêm pequenas quantidades de materiais altamente ativos em superfície. O conteúdo de sal e o pH em emulsões alimentícias apresenta faixas tão grandes de variações que geram efeitos significativos na sua estabilidade. Os emulsificantes naturais e comerciais são, frequentemente, misturas complexas que variam em composição entre diferentes fabricantes. Outros ingredientes alimentícios, como proteínas e particulados, contribuem para a atividade de superfície e podem alterar dramaticamente o caráter da emulsão.

EMULSIFICANTES DE GRAU ALIMENTÍCIO

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 é sólido e a fusão relativamente alta; quando os ácidos oléico e linoléico são dominantes, o éster tem baixa fusão e pode 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 triglicérides e os ácidos graxos podem ser obtidos dos triglicérides 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 diglicérides, monoésteres de propilenoglicol, ésteres lactilados, ésteres de poliglicerol, ésteres de sorbitano, ésteres etoxilados, ésteres succinilatos, ésteres de mono- e diglicérides acetilados, ésteres de mono- e diglicérideo fosfatados e ésteres de sacarose.

Os mono e diglicérides 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 diglicérides comercialmente disponíveis atualmente. Geralmente são designados como 40% α -monoglicérides, 50% α -monoglicérides, e 90% monoglicérides. Os monoglicérides são geralmente constituídos por vários componentes, os quais estão presentes em diferentes quantidades nos ésteres comercialmente disponíveis.

Geralmente, os catalisadores usados nesses 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, monoglicérideo, diglicérideo e triglicérideo - 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 ácidos graxos.

Quando a proporção desejada de óleo ou ácido graxo e glicerina for escolhida para render o conteúdo de monoglicérideo desejado, vários tipos diferentes de composições de monoglicérides ainda estão potencialmente disponíveis. Por exemplo, se uma



composição de 40% de monoglicéridos é desejada, as opções são as seguintes: 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 dos produtos através de destilação a vácuo. Um preparado de 40% de monoglicérido por processo de decantação pode conter aproximadamente 4% de glicerina livre, enquanto que um preparado de 40% de monoglicérido por processo de remoção a vácuo contém, tipicamente, menos de 1% de glicerina livre. A remoção de 40% de monoglicérido terá, tipicamente, 46% de monoglicérido, 43% de diglicérido, 10% de triglicérido e 1% de glicerina. Da mesma forma, 50% de monoglicérido pode ser preparado através de decantação de glicerina insolúvel ou por processo de remoção a vácuo. O processo de remoção de 50% de monoglicérido conterà, tipicamente, 55% monoglicérido, 38% de diglicérido, 5% de triglicérido e 2% de glicerina livre.

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

Como mencionado anteriormente, os triglicéridos não hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, ou os ácidos graxos saturados ou insaturados, podem ser usados para o preparo de misturas de monoglicéridos sólidas, plásticas ou líquidas.

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

Já o propilenoglicol ou 1,2-propandiol 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 triglicéridos e interesterificação direta com ácidos graxos. Ao contrário dos mono e diglicéridos, ambos os procedimentos não rendem as mesmas composições. Quando é usado o processo de interesterificação, a composição final contém mono, di e triglicéridos, 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 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 triglicérido no início da reação da mistura. As concentrações finais aproximadas de monoéster de propilenoglicol e monoglicérido podem ser determinadas pela distribuição casual que ocorre durante o processo da reação. Controlando a razão molar de propilenoglicol para triglicérido, 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 monoglicéridos. 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 monoglicéridos 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 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 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.

O ácido láctico, ácido 2-hidroxipropanóico, 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 rea-

ção, 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 polioli livre é separado e o emulsificante é filtrado e embalado. Se graus mais altos de esterificação são usados, nenhum polioli 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 polioli no produto final, comparada à distribuição do polioli 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 polioli 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 decaçglicerol, enquanto um triestearato de decaçglicerol 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 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 polioxi-etileno de sorbitano, por exemplo. Polioxi-

etoxilados são líquidos ou pastas macias à temperatura ambiente.

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

Os ésteres succinatos de monoglicerídeos e ésteres de propilenoglicol são permitidos como aditivos alimentícios diretos. A etapa essencial na preparação dos ésteres succinatos 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



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

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 monoglicérideo, gerando uma falsa indicação da perfeição da reação.

Sendo possível reagir 2 moles de anidrido succínico com 1 mole de monoglicérideo, os resultados mais funcionais serão obtidos aproximadamente entre 0,75 a 1,1 mole de anidrido succínico por mole de monoéster destilado, monoglicérideo ou monoéster de propilenoglicol.

Os atuais regulamentos da FDA para monoglicérideos succinilatos permite o uso de qualquer óleo ou ácido graxo comestível como fonte intermediária de monoglicérideo. Porém, existem restrições quanto ao conteúdo de ácido succínico e ponto de fusão da composição final. Existem também restrições quanto ao uso de monoglicérideos 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 monoglicérideo acetilado.

O monoglicérideo inicial pode ser saturado ou insaturado e é molecularmente do tipo destilado. É permitido o uso de um catalisador de grau não ali-

mentício 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 monoglicérideos 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 monoglicérideo 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 monoglicérideos 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 ¼ 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, metilacetona 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.

A LECITINA

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 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 óleo/água.

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 água/óleo, 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.

PRINCIPAIS FUNÇÕES

Dentre as diferentes funcionalidades dos emulsificantes, a mais conhecida é a aeração. A aeração e a manutenção da espuma formada são importantes propriedades em produtos nos quais se

deseja ganho de volume, devido a incorporação de ar durante o processamento. A espuma é formada através da incorporação de ar, em um sistema alimentício contendo água. Quando adiciona-se um emulsificante a um sistema com água, ele irá saturar a superfície do líquido até a tensão superficial ser reduzida a um valor muito baixo. A partir daí, a penetração de bolhas de ar no líquido, através da agitação, é facilitada, garantindo, assim, uma maior aeração interna.

As moléculas do emulsificante presente dentro do líquido terão sua porção lipofílica orientada para as bolhas de ar e a porção hidrofílica orientada externamente para o meio contínuo, que é a água. Isto irá permitir a estabilização da espuma formada, garantindo maior aeração interna do produto.

Outra função importante dos emulsificantes é a sua utilização como *blends*, muito comum na indústria alimentícia. Esse processo consiste no uso de dois ou três componentes emulsificantes para alcançar funcionalidades múltiplas. Em uma emulsão de bolo, por exemplo, a aeração para produzir alto volume, a estabilização de espuma, a maciez e retenção de umidade, são alcançadas usando uma mistura de emulsificantes.

Para otimizar os *blends*, é útil usar a técnica de experimentação fatorial total, utilizando um nível básico ou, até mesmo, zero, de cada emulsificante e outro nível mais alto de cada emulsificante. A vantagem de se utilizar esse método está na detecção de dois ou três fatores de interações que não são incomuns em sistemas alimentícios complexos. É bem provável que os emulsificantes de moléculas pequenas apresentem seu efeito, deslocando, parcial ou completamente, as proteínas de uma interface óleo/água. Esta substituição é favorecida pela diferença em tamanho e mobilidade das espécies.

Nesses casos, os fornecedores de emulsificantes dispõem, geralmente, de equipes de técnicos especializados para apoiar os clientes em seus esforços de desenvolvimento de produtos. São necessários seus conhecimentos e experiências na seleção de emulsificantes para obter-se determinadas respostas.

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.

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.

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 melhorar 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 no 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.

EMULSIONANTES

TIPOS Y FUNCIONES



Las emulsiones alimentarias han existido desde mucho antes de los seres humanos comenzaron a procesar los alimentos para su distribución y consumo.

Una emulsión es la mezcla entre dos fases inmiscibles en el cual uno de ellos (la fase dispersa) es en forma de finos glóbulos dentro del otro líquido (la fase continua). Así, los emulsionantes son usados para mantener una dispersión uniforme de un líquido en otro, como el aceite y el agua, siendo uno de los tipos más utilizados de los aditivos alimentarios.

Las emulsiones de alimentos tienen su origen en la evolución de las especies animales. La leche, por ejemplo, tiene una membrana natural que permite la dispersión de gotitas de grasa en el medio acuoso. En el pasado, las formulaciones de alimentos para la producción de mantequilla, el chantilly, el queso y los helados utiliza emulsionantes naturales presentes en el sistema. El desarrollo de la mayonesa, en Francia, como una salsa fría, utiliza los fosfolípidos naturales del huevo para dispersar el aceite líquido en una fase acuosa acidificada. Incluso en las actuales normas, el poder emulgente del huevo sigue siendo muy impresionante, ya que permite que hasta 80% de aceite se dispersa sin inversión en una emulsión de aceite continua.

La invención de la margarina, en 1889, utilizaron la grasa sólida de sebo para producir una emulsión de aceite continua estable,

en sustitución de la mantequilla; la emulsión presentan estabilidad temporal, el producto se esfríe.

Los emulgentes sintéticos sólo comenzó a utilizarse de manera común en la segunda mitad del siglo XX, debido al crecimiento de la industria de alimentos procesados, que exigía la tecnología para producir y mantener la calidad de los productos que puedan ser ofrecidos por los canales de distribución masiva.

La barrera técnica fue fundamental para mantener la estabilidad del producto durante un largo período de tiempo. Con el uso de pequeñas cantidades de emulsionantes, por ejemplo, puede almacenar las salsas ensalada en estantes para más de un año, sin que se produzca una separación visible. Actualmente, además de la separación, otros factores tales como el desarrollo de la rancidez, limitar la aceptación por parte de los consumidores.

El conocimiento detallado de la química física de emulsiones se logra mejor cuando se utiliza el aceite puro, agua y surfactantes. Las emulsiones de alimentos son sistemas extraordinariamente complejos. Las grasas comerciales y aceites son mezclas complejas de triglicéridos, que también contienen pequeñas cantidades de material muy activos en la superficie. El contenido de sal y pH en emulsiones alimenticias tiene tan grandes seguimiento de los cambios que generan un efecto significativo sobre su estabilidad. Los emulsionantes naturales y comerciales a menudo son mezclas complejas que varían en su composición entre los distintos fabricantes. Otros ingredien-

tes alimentarios tales como proteínas y partículas, contribuir a la actividad de la superficie y puede cambiar drásticamente el carácter de la emulsión.

Los emulsionantes de grado alimentario son generalmente ésteres de compuestos de un extremo hidrófilo (agua) y un extremo lipófilo (grasa). En general, el extremo lipófilo se compone de ácido esteárico, palmítico, oléico o linoléico, o por una combinación de estos ácidos grasos. El extremo hidrofílico está generalmente compuesto por grupos hidroxilo o carboxilo. El punto de fusión de los diversos ésteres dentro de cada familia está determinado por el punto de fusión de los ácidos grasos utilizados en la preparación del emulsionante.

Hay varias familias de emulsionantes de grado alimenticio, que se pueden clasificar como mono- y diglicéridos, monoésteres de propi-

lenoglicol, ésteres lactilados, ésteres poliglicéricos, ésteres de sorbitán, ésteres etoxilados, ésteres succinilatos, ésteres de mono-y diglicéridos acetilados, ésteres de mono-y fosfatados diglicérido y los ésteres de sacarosa.

Entre los emulsionantes naturales, la lecitina es el más utilizado, lo cual representa una gran variedad de fuentes, formatos y funcionalidad. técnicamente puede ser obtenido a partir de la yema de huevo y diversas fuentes de aceites vegetales. La fuente más común es la soja (con porcentajes del 2% al 3% lecitina) en virtud de su disponibilidad y propiedades emulsificantes.

Se estima que 95% de lecitina se produce comercialmente a partir de la soja. Otras

fuentes comerciales incluyen el aceite de palma, el aceite de canola y aceite de girasol, así como leche y huevos.

La lecitina se ha usado en los alimentos debido a sus propiedades emulsionantes y también relacionado con humectabilidad y dispersabilidad.

Entre las distintas características de los emulgentes, la más conocida es la aireación. La aireación y el mantenimiento de las propiedades de la espuma formados son importantes en productos en los que se desea aumentar en volumen debido a la incorporación de aire durante el procesamiento. La espuma se forma mediante la incorporación de aire en un sistema alimentario que contiene agua. Cuando se añade un emulsionante para un sistema con agua, saturará

la superficie del líquido hasta que la tensión superficial se reduce a un valor muy bajo. A partir de ahí, la penetración de burbujas de aire en el líquido por agitación, se facilita, asegurando así una mayor aireación interna.

Las moléculas de emulsionante presente dentro del líquido tendrá su porción lipófila orientada a las burbujas de aire y la parte hidrofílica externamente orientado por la continua, que es el agua. Esto permitirá la estabilización de espuma formada, garantizando una mayor aireación interna del producto.

Otra función importante de los emulgentes es su utilización como *blends*, muy común en la industria alimentaria. Este proceso consiste en el uso de dos o tres componentes emulsionantes para lograr una funcionalidad múltiple. En una emulsión de pastel, por ejemplo, la aeración para producir grandes volúmenes, la estabilización de la espuma, la suavidad y la retención de la humedad, se consigue mediante una mezcla de emulgentes.

Para optimiza la *blends*, es útil usar la técnica del total de experimentos factoriales, utilizando un nivel básico, o incluso, nula, de cada emulsionante y otros de mayor nivel de cada emulsionante. La ventaja de este método es en la detección de dos o tres factores de interacciones que no son comunes en los sistemas alimenticios complejos. Es muy probable que los emulsionantes de pequeñas moléculas presentes su efecto, moviendo, parcial o totalmente, las proteínas de una interfaz aceite/agua. Esta sustitución es favorecida por la diferencia en el tamaño y movilidad de la especie.

En estos casos, los proveedores de los emulgentes tienen, en general, los equipos de técnicos de apoyo a los clientes en sus esfuerzos para el desarrollo de productos. Son necesarios sus conocimientos y experiencias en la selección de emulsionantes para obtener ciertas respuestas.

Además de su función principal,

que es producir y estabilizar emulsiones, emulsionantes alimenticios contriuyen en muchos otros papeles funcionales.

Algunos alimentos como el chocolate y la mantequilla de maní, por ejemplo, en realidad son dispersiones de partículas sólidas en una fase continua aceitosa o grasosa. La viscosidad del chocolate es controlada por la adición de lecitina de soja o ricinoleato de poliglicerol (PGPR). La separación del aceite en la mantequilla de maní se evita mediante el uso de un monoglicérico o una grasa con un alto punto de fusión. En algunos casos, el efecto secundario puede ser más importante que la formación de la emulsión; en la panadería, por ejemplo, el fortalecimiento de la masa y el retraso del envejecimiento son consideraciones vitales para los fabricantes.

El concepto de planificación estadística de experimentos es una herramienta muy útil para optimizar emulsificantes alimenticios y sus concentraciones. Por ejemplo, el total de los experimentos factoriales pueden ser utilizados para determinar los niveles de tres agentes emulsionantes para la obtención de un producto con un rendimiento óptimo. La metodología de superficie de respuesta (RSM) y los conceptos de los factoriales fraccionarios son también muy útiles, porque reducen el número de experimentos necesarios para obtener concentraciones óptimas. Sin embargo, como los efectos sinérgicos y antisinérgicos efectos frecuentemente observada entre los emulsionantes, debe tenerse cuidado en la planificación y ejecución de experimentos para que la interacción de ambos factores no se confunda.