

# CARAMELO EM PÓ E LÍQUIDO

Dentre os corantes permitidos como aditivo na indústria de alimentos, o caramelo ocupa lugar de destaque: é o mais utilizado em alimentos industrializados e, também, o mais antigo aditivo aplicado para a coloração do produto final.

## ORIGEM E EVOLUÇÃO

A caramelização do açúcar para produzir caldas escuras e aromáticas para serem adicionadas em doces e sobremesas caseiras vem sendo produzida há séculos.

Inicialmente, o corante caramelo era produzido pelo simples aquecimento de açúcares a altas temperaturas (cerca de 200°C) até que 10% a 15% do seu peso inicial fosse perdido. Geralmente, utilizava-se açúcar de cana, mas também eram empregadas glicose, mel, melaço e misturas de açúcares, sendo que a glicose e a frutose são os açúcares que caramelizam mais rapidamente.

Com a crescente utilização dos corantes nas mais variadas aplicações alimentícias, foram introduzidas modificações no processo de fabricação, obtendo-se corantes com diferentes atributos funcionais e compatíveis com os vários tipos de alimentos e bebidas.

Uma das primeiras informações sobre o caramelo data de 65 a.C.; mas a primeira publicação científica foi feita pelo químico francês Eugène Peligot, em 1838, nos *Annales de Chimie et Physique*. Peligot observou que aquecendo e mantendo o açúcar comum entre 210°C a 220°C ocorria uma reação espontânea, na qual o açúcar adquiria uma coloração marrom que continuava a escurecer cada vez mais, liberando muito vapor de água e exalando odor de açúcar queimado. Ao término da reação, formava-se uma substância preta de aspecto brilhante, solúvel em água e sem sabor de açúcar, a qual foi denominada de caramelo. O produto final foi analisado e por meio dos resultados obtidos, foi proposta a



fórmula  $C_{48}H_{36}O_{18}$ .

Durante quase 20 anos, o caramelo não foi mais mencionado, ressurgindo apenas em 1858, nos *Annales de Chimie et Physique*, no artigo *Étude du caramel et des produits torrifiés*. O experimento de Peligot já havia sido repetido e confirmado por outros pesquisadores, determinando o composto formado de caramelano e atribuindo-lhe a fórmula  $C_{24}H_{13}O_{13}$ .

Após estudos e análises dos experimentos já realizados, o químico francês M. A. Gelis, concluiu que, na realidade, existiam três substâncias que faziam parte do caramelo e as denominou de caramelano, carameleno e caramelino.

A partir de 1862, vários estudos sobre o caramelo foram realizados, entre eles, o trabalho *“La Diffusion Moléculaire Appliquée à L’analyse”*, onde foi realizado um estudo sobre o caramelo produzido de açúcar de cana a 210°C a 220°C. Em 1899, iniciaram-se estudos sobre a pirogenização de açúcares, aquecendo a sacarose a 180°C a 190°C até a perda de massa de 12%. Ao determinar a massa molecular do produto obtido como caramelano, confirmou-se a fórmula do mesmo como sendo  $C_{12}H_{18}O_9$ . Em 1906, examinando os produtos voláteis formados durante o aquecimento da sacarose, pesquisadores fizeram as seguintes observações: a 200°C forma-se 0,1% a 0,3% de formaldeído e, a 100°C há traços de formaldeído após 24 horas. A partir desses resultados, concluiu-se que o caramelo é uma combinação de produtos polimerizados de formaldeído.

Em 1850, surgiram na Europa as primeiras indústrias produtoras do corante e, em 1863, as primeiras indústrias nos Estados Unidos. Inicialmente, o corante caramelo era comercializado como aditivo para produtos de cervejaria e para colorir conhaques.

O corante caramelo se apresenta na forma de um líquido viscoso ou pó higroscópico de cor que varia do castanho-avermelhado ao marrom escuro. É utilizado para conferir cor com variantes de matizes marrom-amarelada clara, marrom escuro até o preto.

A definição do JECFA (*Joint*



*Expert Committee on Food Additives*) estabelece que o corante caramelo é uma complexa mistura de compostos, alguns dos quais na forma de agregados coloidais, fabricados pelo aquecimento de carboidratos, isoladamente ou na presença de ácidos, álcalis ou sais de grau alimentício.

Na legislação brasileira, o decreto nº. 55871/65 define “caramelo” como sendo o produto obtido a partir de açúcares, por meio do aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia.

No Brasil, o uso do corante caramelo é permitido, dentre outras aplicações, em molhos, gelados comestíveis, biscoitos, doces, bebidas alcoólicas e refrigerantes, destacando-se principalmente no sabor cola e guaraná.

As diretrizes para permissão e uso em alimentos seguem as recomendações do Codex Alimentarius, da União Europeia e da FDA.

## DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Como o corante caramelo tem sido utilizado há muito tempo e em uma grande variedade de produtos alimentícios, a tendência é pensar que seja uma substância única, quando, na realidade, é um grupo de produtos similares com propriedades ligeiramente diferentes.

Diante do aumento da produção e

de suas aplicações, houve necessidade de regulamentar e estabelecer especificações para o corante caramelo. Em 1940, a FDA iniciou os procedimentos e determinou que o corante caramelo utilizado em alimentos e bebidas poderia ser identificado na rotulagem como “colorido de açúcar queimado”, “adicionado de corante caramelo” ou “colorido com caramelo”. Em 1958, o corante caramelo foi incluído na lista de produtos GRAS (*Generally Recognized as Safe*).

Na Europa, em 1923, o Reino Unido, através do Comitê do Ministério da Saúde, iniciou um estudo abrangente para avaliar os corantes alimentícios. Durante 30 anos estes aditivos foram submetidos e avaliados em inúmeros testes toxicológicos e, em 1954, foi apresentada uma lista positiva na qual o corante caramelo foi designado corante natural e aprovado para uso em alimentos. Em 1978, o JECFA (*Joint Expert Committee on Food Additives*) apresentou uma classificação com três classes de caramelo. Posteriormente, a Associação dos Fabricantes Ingleses de Caramelo propôs uma subdivisão em seis tipos.

Vários estudos foram realizados para se estabelecer a adequada especificação do corante caramelo. O mais abrangente foi patrocinado pelo ITCA (*International Technical Caramel Association*), um grupo formado pelos maiores usuários e fabricantes de

corante caramelo do mundo. As pesquisas tiveram o objetivo de definir padrões para assegurar qualidade e segurança aos consumidores e agências governamentais quanto ao uso desse corante.

Os estudos definiram quatro tipos de corante caramelo, válidos até hoje: Classe I, composta pelo caramelo simples ou caramelo cáustico, preparado pelo tratamento térmico controlado de carboidratos com álcali ou ácido; Classe II, composta pelo caramelo sulfito cáustico, preparado pelo tratamento térmico controlado de carboidratos com compostos contendo sulfito; Classe III, composta pelo caramelo amônia ou caramelo beer, preparado pelo tratamento térmico controlado de carboidratos com compostos de amônia; e Classe IV, composta pelo caramelo sulfito amônia ou caramelo soft drink, preparado pelo tratamento térmico controlado de

Quadro 1. Classificação do corante caramelo

CLASSIFICAÇÃO			REAGENTES UTILIZADOS	CARGA ELÉTRICA	IDA (mg/kg peso corporal)
JECFA	EU	INS			
Classe I	Caramelo (E 150 a)	150a	Com ou sem ácidos, álcalis, sais, com exceção de sulfito e amônia.	-	limitada
Classe II	Caramelo sulfito-básico (E 150b)	150b	Com ou sem ácidos, álcalis, sais, na presença de sulfitos (ácidos sulfurosos, sulfito e bissulfito de Na e K); não pode ser utilizado composto de amônia.	-	0 - 160 mg/kg
Classe III	Caramelo amônia (E 150c)	150c	Com ou sem ácidos, álcalis, sais na presença de compostos de amônia (hidróxidos, carbonatos, fosfatos); não pode ser utilizado composto de sulfito.	+	0 - 200 mg/kg
Classe IV	Caramelo sulfito-amônia (E 150 d)	150d	Com ou sem ácidos, álcalis e sais, na presença de compostos de amônia e sulfito	-	0 - 200 mg/kg

carboidratos com compostos de amônia e de sulfitos.

Deve-se ressaltar que os carboidratos permitidos na produção de caramelo devem ser comercialmente avaliados como adoçantes de grau alimentício, como por exemplo glicose, frutose e/ou seus polímeros. Os ácidos e bases também devem ser de grau alimentício, permitindo-se o ácido sulfúrico e o ácido cítrico. As bases de grau alimentício podem ser os hidróxidos de sódio, cálcio e potássio, sozinhos ou em misturas. Os reagentes de amônia podem ser os respectivos sais de carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, sulfatos, sulfitos, ou na forma de hidróxido de amônia ou bissulfito. Os reagentes de sulfito podem ser o ácido sulfuroso, gás sulfídrico, ou os respectivos sais de amônia, sódio e potássio.

## PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As especificações comerciais do corante caramelo variam de acordo com cada fabricante, mas usualmente incluem intensidade de cor, gravidade específica, viscosidade, pH, carga coloidal, *shelf life*, microbiologia e, nas apresentações em pó, granulação.

O poder colorífico do corante caramelo é de extrema importância. Os métodos de análise mais utilizados são o de Intensidade de Cor (*Color Intensity*), definida como a absorvência de uma solução a 0,1% (peso/volume), colocada em uma cubeta quadrada de 10mm de um espectrofotômetro com onda de 610nm; o de Poder Tintorial (*Tintorial Power*), cuja principal diferença em comparação com o método citado anteriormente reside na utilização de um comprimento de onda de 560 nm; e o colorímetro ou comparadores, muito comum na Europa para determinação da cor. Neste método, a solução de corante caramelo é comparado com pedaços de vidros coloridos padronizados e, utilizando um multiplicador apropriado, determina-se o poder ou força corante em unidades EBC (*European Brewery Convention*). As cores dos vidros padrão apresentam tonalidades iguais às cervejas e soluções caramelo Classe III, ficando, assim, fácil determinar os valores EBC.

O caramelo não é somente um corante que escurece; ele possui várias nuances de coloração. Em 1979, foi desenvolvida uma equação baseada em leituras espectrofotométricas a 510nm e 610nm para determinar o índice de nuance (*Hue Index*), medida que determina as características vermelhas em corante caramelo. A equação consiste em:

$$\text{Índice de nuance} = \log \frac{\text{absorvência } 510\text{nm}}{\text{absorvência } 610\text{nm}} \times 10$$

Por exemplo, uma solução de caramelo com absorvência de 0,123 a 610nm e 0,434 a 510nm, terá o seguinte índice de nuance:

$$\text{Índice de nuance} = \log \frac{0,434}{0,123} \times 10 =$$

$$\log 3,5284552 \times 10 = 0,5475846 \times 10 = 5,48$$

A absorvência a 510nm dividida pela absorvência a 610nm, usualmente, resulta em um número entre 2,2 e cerca de 4,1, ou seja, um logaritmo entre 0,34 e 0,61. Assim, o índice de nuance geralmente oscila entre 3,42 e 6,13. Em geral, quanto maior o tintorial, menor será o índice de nuance e menor as tonalidades avermelhadas. Essas medidas deve ser sempre analisadas com muito cuidado, considerando a taxa de dissolução que será aplicada ao corante. Um corante com alto índice de nuance (8,0) é muito avermelhado, porém quando dissolvido oito vezes, apresenta tonalidade bem amarela.

A gravidade específica é empregada para calcular o peso por galão e para estimar o conteúdo de sólidos. É medida com um hidrômetro, um densímetro ou uma balança de gravidade específica, usualmente a uma temperatura entre 15,5°C e 20°C. Geralmente, a gravidade específica varia entre 1,32 e 1,36 para os caramelos Classe I; 1,25 e 1,38 para os da Classe III; 1,31 e 1,36 para os caramelos *single-strength* Classe IV; e entre 1,25 e 1,28 para os caramelos *double-strength* Classe IV.

A gravidade específica de corantes caramelo líquidos varia entre 1,25 e 1,38. O conteúdo correspondente de substância seca oscila entre 50% a 75%.

A viscosidade é normalmente medi-

da usando um viscosímetro de Brookfield ou similar a uma temperatura de 20°C ou 30°C. Varia de menos 100 cps para corante caramelo Classe IV *double-strength* até 10.000 cps para corante caramelo Classe III de alta gravidade específica. Caramelos de baixa viscosidade são mais fáceis de trabalhar; geralmente, dissolvem mais rapidamente e apresentam maior estabilidade e *shelf life*.

A viscosidade não reflete o poder corante do caramelo e sim é um indicador da qualidade do produto e de sua idade. Os corantes caramelo cuja viscosidade é substancialmente maior do que a especificada podem ser suspeitos de terem sido armazenados durante um longo período de tempo, ou então, de ter havido uma quantidade insuficiente de catalisador, ou ainda, de ter sido levado a um ponto mais escuro do que o necessário durante o processo de cozimento.

O corante caramelo é um ingrediente semi perecível, onde tanto a cor quanto a viscosidade aumentam com a idade. Finalmente, a viscosidade atinge um ponto conhecido como estado de gelificação, no qual a cor terá sido polimerizada e a massa adquirido uma consistência borrachuda e não mais utilizável.

O pH é importante em algumas aplicações, podendo influenciar a compatibilidade e funcionalidade de outros componentes, bem como o pH do produto final. De modo geral, o corante caramelo apresenta boa funcionalidade em amplo espectro de

pH (de 2,0 a 10,0). A maior parte dos caramelos apresenta pH entre 2,0 a 5,0, embora o corante caramelo em pó, neutralizado antes de passar pelo *spray drier*, pode ter pH de aproximadamente 8,0. Os corantes caramelo líquidos devem ter pH inferior a 5,0 para propiciar boa estabilidade microbiológica. O caramelo utilizado em refrigerantes apresenta pH entre 2,5 e 3,5.

A carga coloidal é muito importante e determina, em muitas aplicações, qual produto será usado. Cada molécula de caramelo leva uma carga iônica (eletroquímica) que pode ser positiva ou negativa. A maior parte dos caramelos utilizados atualmente possuem carga aniônica (ou negativa). Existem aplicações onde é necessário usar o corante caramelo catiônico (ou positivo), particularmente naqueles onde entra em contato com proteínas, tal como cerveja e produtos cárneos. Frequentemente, problemas de migração, precipitação ou floculação podem ser eliminados com o uso de corante caramelo com carga positiva.

Os corantes caramelo Classe I, que contêm a menor quantidade de reagentes, levam uma carga ligeiramente negativa. Os caramelos Classes II e IV, utilizando catalisadores com sulfito, são fortemente positivos; e os caramelos Classe III, contendo somente componentes amoniacais, são fortemente positivos. A carga coloidal é fortemente influenciada pelo pH. Modificando o pH de soluções carameladas pode-se atingir o ponto isoelétrico (onde a carga é neutralizada); ajustes adicionais farão a

carga mudar para a polaridade oposta. Assim, a carga de caramelos Classe III é habitualmente positiva até um pH 5; o ponto isoelétrico está entre 5 e 7, dependendo do produto, sendo negativa acima desse valor. O corante caramelo Classe IV apresenta carga negativa para pH superior a 2; o ponto isoelétrico está entre 0,5 e 2, sendo a carga positiva abaixo desse valor.

O corante caramelo apresenta excelente estabilidade microbiológica. Por ser fabricado sob condições de alta temperatura e pressão, o produto resultante é, do ponto de vista comercial, essencialmente estéril.

A estabilidade microbiológica do corante caramelo é, então, atribuído a alta temperatura do processo, alta acidez, alta pressão osmótica e alta gravidade específica do produto.

O *shelf life* para um corante caramelo armazenado em condição ambiente é normalmente de um a dois anos, dependendo o tipo de caramelo.

Em temperatura ambiente, a reação de caramelização continua a se desenvolver, lentamente, com a cor e a viscosidade aumentando com o tempo.

Em caramelos Classe IV *double-strength*, armazenados a temperatura ambiente, a cor aumenta e sua intensidade passa de 0,235 para 0,282 em 33 meses, ou seja, a taxa de 0,6% ao mês. Em caramelos Classe III, pode haver aumento de 0,111 para 0,143 em 36 meses, ou seja, 0,8% ao mês.

## OBTENÇÃO E PRODUÇÃO

O corante caramelo é obtido através da caramelização de açúcares, prática que é conhecida e utilizada desde a Antiguidade.

A formação desejável da cor marrom geralmente é associada ao escurecimento não enzimático que ocorre em algumas formas, sendo as duas mais importantes a reação de Maillard, na qual açúcares, aldeídos e cetonas reagem com compostos contendo nitrogênio, como as aminas e as proteínas, para formar pigmentos marrons conhecidos como melanoidinas; e a reação de caramelização, na qual açúcares são aquecidos na ausência de compostos contendo nitrogênio.



Na reação de caramelização, os açúcares são fortemente aquecidos e requerem temperaturas maiores que 120°C, sem a presença de compostos nitrogenados. Durante a reação, os açúcares sofrem inicialmente desidratação, por um mecanismo que envolve enolização e eliminação alílica ( $\beta$ -eliminação), com formação de um furaldeído como produto final. Posteriormente, a 3-desoxi-hexosulose formada sofre novamente enolização, seguida de eliminação alílica, com formação de um composto que facilmente cicliza nas posições 2 e 5, seguida de nova enolização  $\beta$ -eliminação, resultando no composto hidroximetilfurfural. Das pentoses, por mecanismo idêntico, é obtido o 2-furaldeído.

O hidroximetilfurfural é menos estável e sofre posterior decomposição, com formação do ácido levulínico. Nos estágios iniciais da reação são formados caramelos levemente coloridos e de sabor agradável. Dando continuidade na reação, são produzidos compostos de massas moleculares ainda mais altas, que resultam em sabor amargo.

O corante caramelo pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes de carboidratos. Dois grandes tipos de corante caramelo são produzidos por processo eletropositivo ou positivo, feito com compostos de amônia; e eletronegativo ou negativo, feito com compostos de sulfitos.

A carga elétrica adquirida durante o processamento é um aspecto de extrema importância e indica em quais produtos o corante caramelo poderá ser aplicado.

A existência das cargas positivas ou negativas determina compatibilidade com o meio aquoso, além de estabelecer um estado de repulsão entre as próprias moléculas de caramelo. Isso leva a um aumento da interação com o solvente e, conseqüentemente, ao favorecimento da solubilidade. A carga coloidal é influenciada pelo pH do meio. Dessa forma, uma mudança de pH das soluções onde se aplicam o corante caramelo pode levá-lo ao seu ponto isoelétrico, o que pode causar efeitos indesejáveis, como precipitação, efeitos de névoa e separação.

As quatro classes distintas do co-

rante caramelo foram agrupadas de acordo com os reagentes utilizados como catalisadores na sua fabricação. Isso resulta em diferentes propriedades coloidais e macromoleculares de seus constituintes. O corante caramelo Classe I é produzido com o menor número de reagentes e produz uma carga elétrica ligeiramente negativa. Já o corante caramelo Classe II tem o sulfito como catalisador da reação, o que também lhe confere carga iônica ligeiramente negativa. As classes de corantes I e II são compatíveis com bebidas de alto teor alcoólico. O corante caramelo Classe III, utiliza sais de amônia como reagente, apresentando carga iônica fortemente positiva, o que o torna compatível com bebidas como a cerveja. O corante caramelo Classe IV utiliza simultaneamente os reagentes sulfito e amônia como catalisadores. Essa técnica resultou em um corante caramelo de carga iônica fortemente negativa, com boas propriedades emulsionantes e alto poder tintorial. As características do corante caramelo Classe IV apresentaram alta compatibilidade em refrigerantes e bebidas de baixo pH.

Na produção do corante caramelo são consideradas três variáveis críticas: cor, temperatura e pH. São variáveis em função do tempo e dependentes das características dos equipamentos utilizados na fabricação. A formação da coloração é altamente dependente do pH ácido, o que implica na importância da adição dos reagentes que definem essa propriedade funcional. Os carboidratos utilizados na fabricação do caramelo variam em várias partes do mundo em função de fatores geográficos e econômicos, podendo ser utilizado sacarose, amido hidrolisado de milho, trigo e fécula de mandioca. Como a caramelização inicialmente procede de monossacarídeos, em alguns casos há necessidade de inversão ou hidrólise ácida para obtenção da estrutura ideal do carboidrato. A introdução de sulfitos e amônia como reagentes resultou em um corante caramelo com boas propriedades emulsificantes e com carga iônica negativa, o que propiciou excelente compatibilidade com refrigerantes e outras bebidas de baixo valor de pH. Os compostos de amônia iniciam as reações

de desidratação, que é o ponto crítico na formação de cor. Quando estes compostos são utilizados como reagentes, ocorrem algumas incorporações com os constituintes de alto peso molecular, conferindo carga positiva ao polímero. O reagente excedente é incorporado aos compostos de baixo peso molecular. O uso dos sulfitos proporcionam ligações estáveis C-S, com características fortemente ácidas, que são incorporadas nos constituintes de alto e baixo peso molecular.

Estudos sobre a caracterização do corante caramelo Classe IV demonstraram que os componentes de alto peso molecular (7.900 a 42.100 Da) participam de 7% a 33% dos constituintes do corante e são os principais responsáveis pela intensidade de cor do produto. Os de baixo peso molecular (valores menores que 2.000 Da) participam de 51% a 86% da sua composição química e são responsáveis pela maioria dos sólidos presentes no produto.

Em função de variáveis como tempo, pH, concentração dos reagentes, temperatura, equipamentos e tipos de carboidratos utilizados como matéria-prima, os quais interferem nas características do produto final, os métodos mais comuns de identificação dos componentes coloridos são por meio da aplicação de sistemas modelos em laboratório.

## AS MÚLTIPLAS APLICAÇÕES

Os corantes alimentícios têm grande participação nas indústrias de alimentos e são utilizados para atender a uma variedade de requisitos, tais como reforçar ou padronizar a cor de um produto e repor perdas ocorridas durante o processamento. O corante caramelo é o corante alimentício mais utilizado em alimentos industrializados, sendo aplicado em uma grande variedade de alimentos e bebidas.

A escolha do tipo de corante caramelo a ser utilizado deve ponderar, além do poder corante e custo, a tonalidade e, principalmente, a compatibilidade das cargas que compõem os alimentos com aquelas presentes no corante caramelo (ponto isoelétrico).

Dependendo da classe do corante caramelo, são indicados para distintas

aplicações, tais como sobremesas e molhos (classe I); licores (classe II); cerveja, produtos de panificação e confeitaria (classe III); refrigerantes, sopas e alimentos para animais (classe IV).

Embora sejam amplamente utilizados na indústria alimentícia, é na área de bebidas que o corante caramelo encontra sua maior aplicação.

Os refrigerantes são os maiores consumidores de corante caramelo. Em bebidas do tipo cola, o caramelo é usado por várias razões, mas a principal é para propiciar o efeito das colas, ou seja, o visual refrescante. Entre outras razões, destaca-se sua ação emulsificante. Em 1971, a Pepsi Cola Company patenteou o corante caramelo como emulsificante, estabelecendo que um dos pontos é de propiciar uma emulsão aquosa de óleos aromáticos não contendo goma natural. Os agentes aromáticos insolúveis em água podem ser adicionados ao caramelo, ou mesmo, ao agente aromatizante. A quantidade de sólidos necessária para emulsificar o agente aromatizante depende do tipo de aromatizante utilizado. Geralmente, toda a água necessária para servir de fase aquosa para a emulsificação do agente aromatizante já está presente no volume do caramelo utilizado. A emulsificação da mistura de corante caramelo e agente aromatizante é feita por meio de homogeneizador, moinho coloidal ou equipamento similar. É recomendado que o diâmetro médio das partículas emulsificadas seja inferior a 3 microns.

Em garrafas de vidro claro, o corante caramelo também ajuda a proteger o aroma da deterioração provocada pelos raios solares e, embora os açúcares e gomas desenvolvam normalmente essa função, o corante caramelo contribui para dar corpo ao *mouthfeel* do produto acabado.

As bebidas colas apresentam carga coloidal negativa e contêm acidulantes, assim, o corante usado deve ser compatível com esse ambiente, ou seja, deve ser usado um caramelo com carga negativa; caso contrário, ocorrerá sedimentação com pequenos flocos.

Além da coloração, o corante caramelo pode ajudar na formação de espuma, desejável em alguns tipos de bebidas, como cervejas e refrige-

rantes, além de conferir leve sabor amargo, dependendo da quantidade utilizada.

O corante caramelo mais utilizado em bebidas do tipo cola é o *double-strength*, devido a sua maior intensidade de cor e, também, economia de custo. Esse tipo de caramelo também atende os requisitos de baixo valor calórico exigidos para as formulações de colas *diet* e *light*.

Outro tipo de corante caramelo bastante utilizado é o *single-strength* que, com alta gravidade específica, propicia maior corpo ao *mouthfeel* da bebida.

Para as cervejas, o corante caramelo deve apresentar carga coloidal positiva e estabilidade ao álcool. A adição de um caramelo negativamente carregado à cerveja, a qual contém proteínas com cargas positivas, provoca turbidez imediata, que se aglomera em partículas suficientemente grandes e precipitam em curto espaço de tempo.

Para os vinhos, deve-se levar em consideração o processo de clarificação. Se este for feito usando gelatina e ácido tânico, é necessário adicionar ácido tânico suficiente para remover toda a gelatina; caso contrário, a sobra de gelatina e o caramelo irão precipitar e serão removidos no processo de filtração, causando clareamento sensível do produto.

Para melhorar a estabilidade de licores, particularmente os do tipo creme, é importante fazer uma pré-mixagem do caramelo com álcool antes de adicionar os outros ingredientes. Se forem usados laticínios, é necessário controlar as temperaturas do pasteurizador para evitar a sobra de creme, já que as partículas queimadas, de aparência marrom, tendem a subir à superfície.

Os brandies e rums de alta graduação alcoólica são melhor tingidos com corante caramelo Classe I produzidos por sacarose. Quando se compara caramelos Classe I processados exatamente da mesma forma, mudando somente a matéria-prima empregada, observa-se que o caramelo obtido a partir de sacarose tende a ter maior tolerância com relação ao álcool.

Um problema comum nas bebidas alcoólicas em garrafas de vidro claro é a perda de cor ou desbotamento do produto. Um produto como o rum ou

outro *blend* contendo caramelo terá uma perda de cor moderada sob luz fluorescente, porém quando exposto diretamente aos raios solares, esses mesmos produtos terão taxa de desbotamento decuplicada. Pesquisas nesse campo indicam que o corante Classe I são os que menos perdem cor quando expostos aos raios solares, enquanto que sob luz fluorescente os mais adequados são os caramelos Classe IV, *double-strength*, especiais para refrigerantes.

Além da indústria de bebidas, dos itens com ampla utilização de corante caramelo estão achocolatado em pó, essência de baunilha, shoyu, proteína texturizada de soja escura, caldas doces, chás prontos, biscoitos, pré mistura de pães e bolos, rações, entre outros.

Tanto os caramelos com carga positiva quanto negativa podem ser utilizados no processo de fabricação do molho de soja, desde que o tipo escolhido tenha a necessária estabilidade em sal. Normalmente, os tipos positivos apresentam estabilidade inerente ao sal. Além disso, os caramelos do tipo positivo dão ao molho de soja uma tonalidade mais parecida com a observada em molhos naturalmente fermentados.

Os leites achocolatados e, as vezes, alguns biscoitos muito escuros, não apresentam a tonalidade de um verdadeiro chocolate se for usado somente o corante caramelo. Em biscoitos, tonalidades escuras muito agradáveis podem ser obtidas combinando o corante caramelo com cacau, através de processo alcalino.

Uma atraente cor de gemada pode ser conferida ao leite com o uso de um corante caramelo claro, amarelo, Classe I. Essa cor também pode ser usada para dar aos preparados de aves cozidas uma aparência de assado no forno, com suas devidas tonalidades claras e escuras.

Sopas e molhos contendo produtos cárneos coloridos com caramelo, frequentemente, apresentam tonalidades consistentes, porém ligeiramente diferentes antes e depois do preparo. Tanto os caramelos do tipo positivo quanto os negativos funcionam bem nesse tipo de aplicação, dependendo da cor desejada. Os caramelos de carga positiva são mais utilizados para proporcionar tons mais avermelhados.

# CAMELO

## EN POLVO Y LÍQUIDO

La caramelización del azúcar para producir jarabes oscuros y aromáticas que se añadirán en los dulces y postres caseros ha sido producido durante siglos.

Inicialmente, el colorante caramelo fue producida por simple calentamiento de azúcares a altas temperaturas (alrededor 200°C) hasta un 10% a un 15% de su peso inicial se había perdido. Generalmente se usa es la caña de azúcar, pero también se utilizaron la glucosa, miel, melaza y mezclas de azúcares, siendo que la glucosa y la fructosa son azúcares que caramelizam más rápidamente.

Con el creciente uso de colorantes en varias aplicaciones alimentarias, se introdujeron modificaciones en el proceso de fabricación, obteniéndose colorentes con diferentes atributos funcionales y compatible con distintos tipos de alimentos y bebidas.

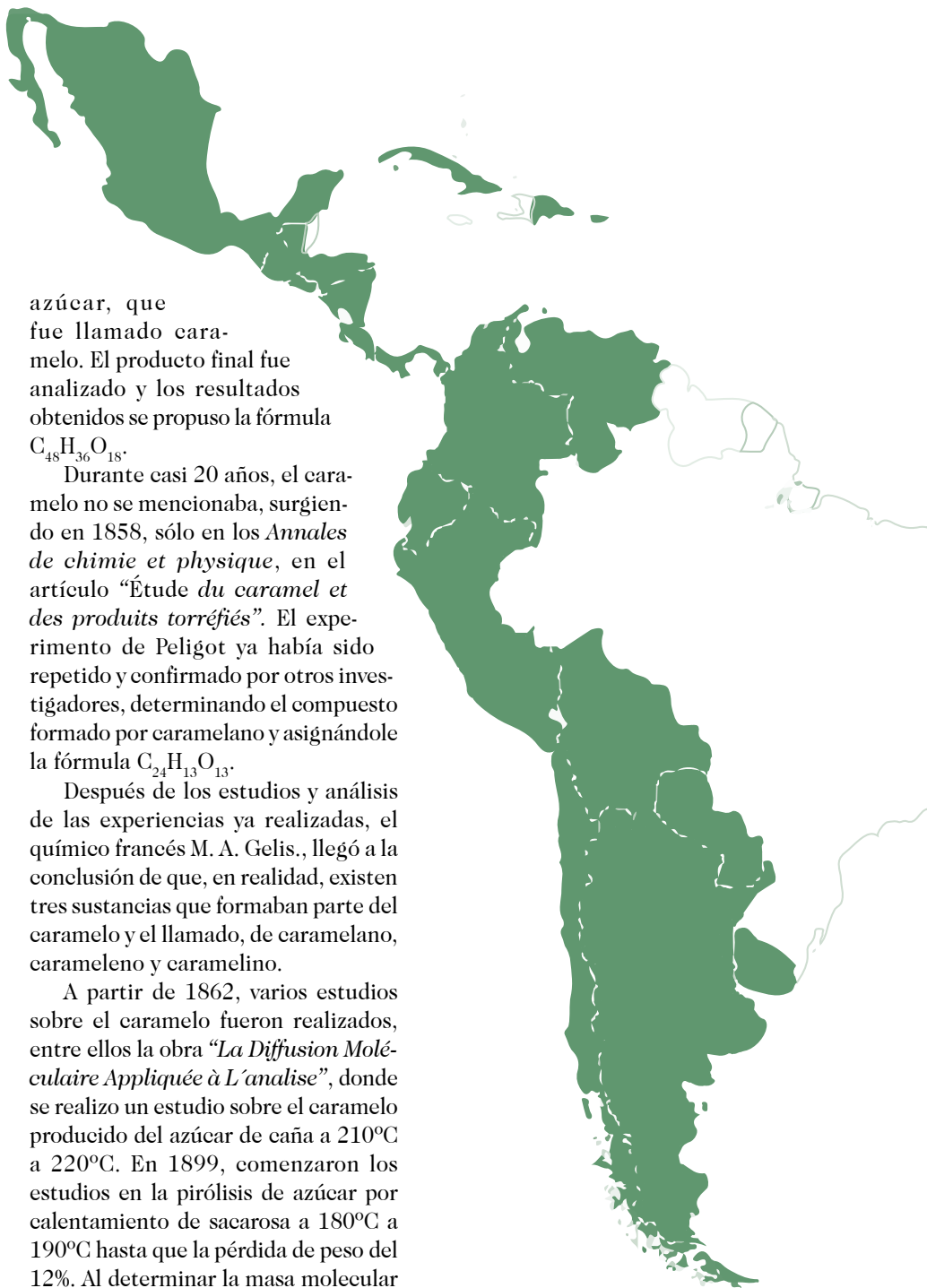
Una de las primeras informaciones sobre el caramelo fecha de 65 a.C.; pero la primera publicación científica fue realizada por el químico francés Eugène Peligot en 1838, en *Annales de Chimie et Physique*. Peligot observó que el calentamiento y el mantenimiento del azúcar común entre 210°C a 220°C hubo una reacción espontánea en la que el azúcar adquiere un color marrón que continuó a oscurecerse cada vez más, liberando vapor de agua y exhalando el olor del azúcar quemado. Al final de la reacción, formando una sustancia de color negro brillante, soluble en agua y sin sabor de

azúcar, que fue llamado caramelo. El producto final fue analizado y los resultados obtenidos se propuso la fórmula  $C_{48}H_{36}O_{18}$ .

Durante casi 20 años, el caramelo no se mencionaba, surgiendo en 1858, sólo en los *Annales de chimie et physique*, en el artículo “Étude du caramel et des produits torréfiés”. El experimento de Peligot ya había sido repetido y confirmado por otros investigadores, determinando el compuesto formado por caramelano y asignándole la fórmula  $C_{24}H_{13}O_{13}$ .

Después de los estudios y análisis de las experiencias ya realizadas, el químico francés M. A. Gelis., llegó a la conclusión de que, en realidad, existen tres sustancias que formaban parte del caramelo y el llamado, de caramelano, carameleno y caramelino.

A partir de 1862, varios estudios sobre el caramelo fueron realizados, entre ellos la obra “*La Diffusion Moléculaire Appliquée à L'analyse*”, donde se realizo un estudio sobre el caramelo producido del azúcar de caña a 210°C a 220°C. En 1899, comenzaron los estudios en la pirólisis de azúcar por calentamiento de sacarosa a 180°C a 190°C hasta que la pérdida de peso del 12%. Al determinar la masa molecular



del producto obtenido como caramelo, confirmó la fórmula del mismo como  $C_{12}H_{18}O_9$ . En 1906, examinando los productos volátiles formados durante el calentamiento de sacarosa, investigadores han hecho las siguientes observaciones: a 200°C, de modo que el 0,1% y el 0,3% de formaldehído y, a 100°C hay restos de formaldehído después de 24 horas. A partir de estos resultados, se concluyó que el caramelo es una combinación de productos polimerizados de formaldehído.

En 1850, surgieron en Europa las primeras industrias productoras del colorante, y en 1863, las primeras industrias en los Estados Unidos. Inicialmente, el colorante de caramelo se comercializó como aditivo para productos de cervecería y para colorear coñacs.

El colorante caramelo se presenta en forma de líquido viscoso o polvo higroscópica de color que va del marrón rojizo a marrón oscuro. Se utiliza para impartir variantes de color con tonos de marrón amarillento claro, marrón oscuro a negro.

La definición del JECFA (*Joint Expert Committee on Food Additives*)

establece que el colorante caramelo es una mezcla compleja de compuestos, algunos de los cuales son en forma de agregados coloidales, fabricado por calentamiento de carbohidratos, ya sea solo o en presencia de ácidos, álcalis o sales de grado alimentario. En la legislación brasileña, el decreto n°. 55871/65 define "caramelo" como el producto obtenido a partir de azúcares por calentamiento a temperatura superior a su punto de fusión y el tratamiento posterior se indica por la tecnología.

En Brasil, el uso de colorante caramelo está permitido, entre otras aplicaciones, en salsas, helados, galletas, dulces, bebidas alcohólicas y refrescos, destacando principalmente en sabor a cola y guaraná.

Las directrices para la concesión de los permisos y la utilización en los alimentos siguen las recomendaciones de la Comisión Codex Alimentarius, la Unión Europea y la FDA.

Como el colorante caramelo ha sido usada por un largo tiempo, y en una amplia variedad de productos alimenticios, la tendencia es a pensar que se trata de una sola sustancia, cuando en realidad es un grupo de productos similares con propiedades ligeramente diferentes.

Se definieron cuatro tipos de colorante caramelo, válido hasta el día de hoy: Clase I, compuesto por el caramelo simple o caramelo cáustico, preparado por tratamiento térmico controlado de carbohidratos con álcalis o ácidos; Clase II, compuesto por caramelo sulfito cáustico, preparado por tratamiento térmico controlado de carbohidratos con compuestos que contienen sulfitos; Clase III, compuesto por caramelo amoníaco o caramelo beer, preparado por tratamiento térmico controlado de carbohidra-

tos con compuestos de amoníaco; Clase IV, compuesto por caramelo sulfito amoníaco o caramelo soft drink, preparado por tratamiento térmico controlado de carbohidratos con compuestos amoníaco y de sulfitos.

Las características comerciales del colorante caramelo varían según cada fabricante, pero suelen incluir la intensidad de color, gravedad específica, viscosidad, pH, carga coloidal, *shelf life*, microbiología, y en presentaciones en polvo, granulación. Los colorantes alimenticios tienen una gran participación en la industria alimentaria y se utilizan para satisfacer una variedad de necesidades, tales como el reforzamiento o estandarizar el color de un producto y reponer las pérdidas se produjeron durante el procesamiento. El colorante caramelo es el colorante alimentario más frecuentemente utilizados en alimentos industrializados, se aplican en una amplia variedad de alimentos y bebidas.

Los refrescos son los mayores consumidores de colorante caramelo. En bebidas tipo Cola, el caramelo es utilizado por varias razones, pero la principal es para dar el efecto de las colas, es decir, el visual refrescante. Entre otras razones, se destaca su acción emulsionante. Además de la coloración, los colorante caramelo pueden ayudar en la formación de espuma, deseable en algunos tipos de bebidas como la cerveza y refrescos, así como dar sabor amargo, dependiendo de la cantidad usada.

Además de la industria de las bebidas, los productos con gran uso del colorante caramelo son chocolate en polvo, la esencia de vainilla, salsa de soja, proteína de soja con textura oscura, Caldas, caramelos, té listos, galletas, premezclado de panes y pasteles, raciones, entre otros.

