

ESTABILIZANTES

CONCEITO E PROPRIEDADES

Estabilizante é um termo muito amplo que pode ser aplicado em diversos conceitos dentro das indústrias alimentícias. São aditivos alimentares que asseguram as características físicas de emulsões e suspensões. As gomas destacam-se como os principais estabilizantes para o mercado de alimentos e bebidas.

INTRODUÇÃO

Segundo a legislação brasileira, portaria Nº 540 de 27 de outubro de 1997, do Ministério da Saúde, estabilizante é a substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento. Pode-se dizer que o estabilizante favorece e mantém as características físicas das emulsões/suspensões.

Os estabilizantes, assim como todos os aditivos, devem ser declarados, formando parte da lista de ingredientes de cada produto. Nessa declaração deve constar, entre outras informações, a função principal ou fundamental do aditivo no alimento e seu nome completo, ou seu número de registro local.

Os aditivos autorizados como BPF encontram-se no “Regulamento Técnico sobre Aditivos Utilizados Segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas Funções”, contido na Resolução nº 386 - ANVS/MS, de 5 de agosto de 1999, conforme apresentado na Tabela 1.

FUNÇÃO E TIPOS DISPONÍVEIS

Estabilizantes são aditivos alimentares que asseguram as características físicas de emulsões e suspensões, sendo usualmente aplicados em conservas, doces, sobremesas, laticínios, sopas, caldos concentrados, panificação, mas-

sas, alimentos processados, biscoitos, sorvetes, achocolatados e sucos.

Ao manter as propriedades físicas dos alimentos, os estabilizantes mantêm a homogeneidade dos produtos, impedindo a separação dos diferentes ingredientes que compõem sua fórmula.

Frequentemente são mono e diglicerídeos, produzidos a partir de óleos vegetais, como a lecitina de soja.

Os estabilizantes possuem muitas funções nos alimentos. São substâncias que também facilitam a dissolução, aumentam a viscosidade dos ingredientes, ajudam a evitar a formação de cristais que afetariam a textura (melhorando a mesma) e mantêm a aparência homogênea do produto. A grande maioria é formada por polissacarídeos ou, ainda, por proteínas. A formação e estabilização de espuma, em vários produtos, também é um efeito deste aditivo.

Difícilmente são utilizados domesticamente, sendo mais requisitados para a produção industrial de sorvetes, iogurtes e chocolates.

Os estabilizantes são geralmente carboidratos grandes. Eles formam uma estrutura capaz de manter juntas substâncias menores nos alimentos, formando um produto mais estável. Este é o maior grupo de aditivos, muitos dos quais são substâncias naturais. Alteram ou controlam a consistência de um produto durante o resfriamento ou aquecimento, ou no arma-

TABELA 1 - ESTABILIZANTES PERMITIDOS SEGUNDO AS BPF	
Número INS	ADITIVO FUNÇÃO/NOME ESTABILIZANTES
-	Caseinato de sódio
-	Gelatina
170(i)	Carbonato de cálcio
263	Acetato de cálcio
322	Lecitinas
331(i)	Citrato monossódico
331(ii)	Citrato dissódico
331(iii)	Citrato de sódio, citrato trissódico
332(ii)	Citrato de potássio, citrato tripotássico
333	Citrato de cálcio, citrato tri-cálcico
400	Ácido alginico
401	Alginato de sódio
402	Alginato de potássio
403	Alginato de amônio
404	Alginato de cálcio
406	Agar
407	Carragena
410	Goma jataí, alfarroba
412	Goma guar
413	Goma adragante
414	Goma arábica, goma acácia
415	Goma xantana
416	Goma karaya
418	Goma gelana
421	Manitol
[425]	Goma Konjac
440	Pectina, pectina amidada
460(i)	Celulose microcristalina
461	Metilcelulose
463	Hidroxipropilcelulose
465	Metilcelulose
466	Carboximetilcelulose sódica
470	Sais de ácidos graxos (de Ca, Na, K e NH4)
471	Mono e diglicerídeos de ácidos graxos, ésteres de mono e diglicerídeos com ácidos graxos.
472a	Ésteres de ácido acético e ácidos graxos com glicerol, ésteres de ácido acético e mono e diglicerídeos
472b	Ésteres de ácido láctico e ácidos graxos com glicerol, ésteres de ácido láctico e mono e diglicerídeos
472c	Ésteres de ácido cítrico e ácidos graxos com glicerol, ésteres de ácido cítrico e mono e diglicerídeos
472d	Ésteres de ácido tartárico e ácidos graxos com glicerol, ésteres de ácido tartárico e mono e diglicerídeos.
472f	Ésteres de ácidos tartárico, acético e ácidos graxos com glicerol
500(ii)	Bicarbonato de sódio, carbonato ácido de sódio
501(i)	Carbonato de potássio
509	Cloreto de cálcio
965	Maltitol e xarope de maltitol
1200	Polidextrose

zenamento. Elementos de crescimento são utilizados para dar uma textura esponjosa aos bolos e outros produtos semelhantes e incluem o bicarbonato de sódio, o ácido tartárico e o fermento em pó (uma mistura de bicarbonato de sódio e ácido pirofosfórico).

Os estabilizantes mais utilizados na indústria alimentícia incluem os alginatos, as carragenas, as caseínas, a carboximetilcelulose sódica (CMC), e as gomas xantana, guar e jataí.

OS ALGINATOS

O alginato foi descoberto em 1883, pelo químico inglês E. C. C. Stanford, que através da digestão de folhas de determinadas algas marrons com carbonato sódico, obteve uma massa gelatinosa, que evaporada, apresentava aspecto semelhante ao da goma tragacanto. Essa nova substância foi chamada de algina, derivado de alga. Esse termo foi usado em princípio para designar a

substância *in situ* na planta, enquanto que aos produtos industriais obtidos posteriormente foram dados outros usos, como ácido alginico, alginatos solúveis, compostos alginicos em geral.

A produção comercial de alginatos teve início em 1929 e, em 1934, teve início a produção em escala limitada na Grã Bretanha e, mais tarde, durante a Segunda Guerra Mundial, surgiu a indústria de alginatos na Noruega, França e Japão.

A variedade de compostos alginicos disponíveis atualmente é o resultado de um intensivo trabalho de pesquisa, desenvolvimento, marketing e serviços, durante cerca de 30 anos nos principais países produtores.

As algas marrons da família das feofíceas constituem a principal matéria-prima para produção de alginato, que é um componente da parede celular de tais organismos, formando um complexo insolúvel de ácido alginico e seus sais de cálcio, magnésio e de metais alcalinos em várias proporções.

As algas marrons crescem em todas as regiões de águas frias do mundo, nos hemisférios Norte e Sul. Da mesma forma que ocorre com as plantas e árvores terrestres, existe uma enorme variedade de espécies que variam em tamanho, forma, porcentagem e qualidade do alginato que produzem.

As espécies dos gêneros *Lessonia* (*Nigrescens*, *Flavicans*, *Trabeculata*), *Macrocystis Pyrifera*, *Durvillea Antártica*, *Laminaria* (*Digitata*, *Saccharina* e *Cloustoni*), *Ascophyllum*, *Fucus*, etc., são adequadas para uso comercial. Correspondem a organismos de grandes tamanhos, conhecidas também como Macroalgas ou Kelp, alcançando de 1 a 2,5 metros de comprimento (espécies dos gêneros *Lessonia*, *Laminaria*, etc.) e algumas de até 8 metros ou mais, do gênero *Macrocystis*. Essas algas marinhas, de natureza subantártica (temperatura da água entre 13° e 20°C), vivem e crescem constantemente na zona costeira inter e subcorrente (entre e abaixo do nível das mares, respectivamente), até 20 ou 30 metros de profundidade. São organismos fotossintéticos que, contudo, não catalogados como plantas reais, têm altas taxas de crescimento e de renovação anual, tornando-

se um recurso natural renovável de grande importância.

Os alginatos disponíveis no mercado são comercializados, na maioria, em forma de sais hidrossolúveis, livres de celulose, branqueados e purificados, incluindo-se entre eles o ácido algínico E400, o alginato de sódio E401, o alginato de potássio E402, o alginato de amônio E403, o alginato de cálcio E404, e o alginato de propileno glicol E405. Também se produzem compostos combinados, como o alginato de amônio-cálcio, e o alginato de sódio-cálcio. Alguns destes compostos, principalmente o ácido algínico e seus sais de sódio, cálcio e potássio, se apresentam em três qualidades diferentes, determinadas pelos processos de purificação e branqueamento que sofrem os produtos durante sua produção. Estas qualidades correspondem a qualidade alimentícia, produtos completamente livres de celulose, de coloração branca ou ligeiramente amarela; qualidade farmacêutica, produtos brancos, totalmente livres de celulose; e qualidade técnica, produtos usualmente livres de celulose, com cores variáveis do branco, ao amarelo e ao marrom.

A importância dos alginatos como insumo para as indústrias alimentícia, farmacêutica e química é devido as suas propriedades hidrocolóides, ou seja, sua capacidade de hidratar-se em água quente ou fria para formar soluções viscosas, dispersões ou géis. Os alginatos são únicos quanto as suas propriedades espessantes, estabilizantes, gelificantes e formadoras de películas, resultando em uma ampla gama de aplicações, conforme apresentado na Tabela 2.

O grau de polimerização (GP) de um alginato é a medida de peso molecular médio de suas moléculas e corresponde ao número de unidades de ácido urônico na cadeia polimérica. A viscosidade das soluções de alginato se relaciona diretamente com o grau de polimerização e o peso molecular, enquanto que a perda de viscosidade das mesmas, produzida normalmente durante o armazenamento, é a medida da extensão do processo de depolimerização do alginato.

Comercialmente se produzem alginatos (principalmente alginato de sódio) de baixa, média e alta viscosidade

(soluções aquosas de 1%), que apresentam pequenas diferenças quanto a estabilidade; com algumas exceções, a regra geral é que os compostos com elevado grau de polimerização são menos estáveis do que aqueles com baixo grau de polimerização.

O ácido algínico é o menos estável dos produtos; materiais com alto grau de polimerização em que as longas cadeias podem ser degradados em unidades menores, em poucos meses em temperatura ambiente. No entanto, os compostos de cadeia curta são estáveis.

Apesar das diferenças mencionadas

PROPRIEDADES	APLICAÇÕES
Espessante, estabilizante ou propriedades de suspensão em:	Sucos de frutas Molhos Cremes Cerveja
Propriedades gelificantes em:	Alimentos para animais Gelatinas Enchimento de azeitonas
Propriedades de controle em:	Fabricação de queijos Sorvetes Coberturas de frutas pastelaria

de qualidade para estabilidade, todo composto algínico comercial deve ser armazenado em local fresco, a temperatura de 25°C ou menos, pois a elevação da mesma pode causar significativa depolimerização, afetando as propriedades comercialmente úteis, como viscosidade e força dos géis. A área de armazenamento também deve possuir um meio de controle da umidade ambiente, a fim de que os produtos não excedam seu conteúdo usual de umidade (10% a 13%), o que aumenta a depolimerização.

Os alginatos têm suas propriedades afetadas tanto por fatores físicos como químicos. A quantidade de alginatos dissolvidos em água é limitada pela natureza física das soluções, mais do que pela solubilidade do composto em si. Para aumentar a concentração de alginatos, a solução passa do estado de líquido viscoso a uma pasta espessa, ponto no qual se torna muito difícil dispersar os alginatos restantes.

A solubilização dos compostos de alginato é afetada tanto pelo tamanho como pela forma das partículas. Usualmente, é preferível um material refinado e bruto, cujas partículas são mais fáceis de dispersar e suspender, embora

possua baixa velocidade de hidratação. As partículas finas se dissolvem mais rapidamente, porém existe maior risco de aglomeração; esse efeito pode ser diminuído diluindo-se o alginato na presença de outro pó, como o açúcar, por exemplo.

A solubilização destes produtos em água é difícil, se realizada na presença de compostos que competem com as moléculas de alginato pela água necessária para sua hidratação. Assim, a presença de açúcares, amido ou proteínas na água reduz a proporção de hidratação, requerendo maior tempo de mistura. Os sais de cátion monovalentes (como o NaCl) possuem efeito similar em concentrações próximas de 0,5%. O melhor é agregar todas as substâncias após o alginato ser hidratado e dissolvido.

A presença de pequenas quantidades de cátions polivalentes inibe a hidratação dos alginatos e proporções elevadas dos mesmos causam sua precipitação. O alginato sódico resulta da difícil dissolução em águas rígidas e leite, devido ao fato de ambas conterem íons de cálcio; estes devem ser primeiro sequestrados com um agente complexante, como o hexametáfosfato de sódio ou o ácido etilenediaminotetracético (EDTA).

Em geral, os alginatos são insolúveis em solventes miscíveis com água, tais como álcoois e cetonas. As soluções aquosas (1%) da maioria dos alginatos toleram a adição de 10% a 20% de tais solventes; contudo, proporções maiores impedem uma correta hidratação das moléculas.

A viscosidade é a principal propriedade das soluções de alginato e, junto com a sua reatividade frente ao cálcio, gera as características únicas desses compostos como espessantes, estabilizantes, gelificantes, etc.

Nas concentrações utilizadas na maioria das aplicações, as soluções de alginato possuem comportamento pseudoplástico; a viscosidade decresce ao aumentar o grau de cisalhamento (por agitação ou bombeamento). Esse efeito é reversível, exceto a níveis de cisalhamento muito elevados, sendo mais

marcante nas soluções de alginatos de alto peso molecular e nas de alginato sódico que contêm íons de cálcio. Algumas destas soluções podem apresentar, inclusive, um comportamento tixotrópico, no qual a viscosidade varia com o tempo a uma velocidade de agitação constante.

Esta propriedade das soluções de alginatos podem ser muito variáveis e estão relacionadas ao peso molecular, concentração, pH, temperatura e força iônica.

Quanto maior o peso molecular do alginato, mais viscosas são suas soluções. O peso molecular dos compostos de alginatos (grau de polimerização) pode ser controlado variando as condições de extração e fabricação. Geralmente, são disponíveis produtos com grau de polimerização entre 100 e 1.000 unidades, que originam viscosidades entre 10 e 1.000 mPa (soluções de 1%).

Os alginatos comerciais podem ser obtidos em diferentes graus de viscosidade (alta, média e baixa), o que pode ser controlado variando as concentrações empregadas dentro de um intervalo mais ou menos estreito.

A viscosidade das soluções de alginato de sódio é quase independente de pH no intervalo entre 5 e 10, apresentando valor ligeiramente maior de neutralidade (pH 6 a 8), devido a efeitos repulsivos dos grupos carboxila carregados negativamente, que mantêm entendidas as cadeias de polímeros e incrementam sua capacidade de união de moléculas de água. Abaixo de pH 4,5, a viscosidade tende a aumentar pela diminuição da solubilidade do ácido algínico livre, o qual precipita na forma de gel a um pH de 3 a 3,5.

As soluções de alginatos se comportam da mesma forma que outros fluidos na dependência da viscosidade com a temperatura, ou seja, de acordo com determinado intervalo, a viscosidade de tais soluções decresce aproximadamente 2,5% para cada grau de aumento da temperatura. O processo é reversível, podendo a solução voltar a sua viscosidade inicial por esfriamento. Contudo, se as soluções de alginatos se mantiverem a temperaturas elevadas (50°C) duran-

te períodos prolongados, a viscosidade decresce irreversivelmente devido a um processo de depolimerização; esse comportamento deve ser levado em conta durante o armazenamento dos produtos obtidos industrialmente.

A viscosidade das soluções de alginato de sódio decresce levemente com a adição de sais de cátions monovalentes.



Como é frequente com outros polieletrólitos, o polímero em solução tende a contrair-se ao aumentar a força iônica da mesma. Esse efeito é máximo em concentrações salinas próximas de 0,1 N.

Um efeito oposto é obtido ao agregar nas soluções de alginato íons de metais polivalentes, sendo o cálcio particularmente importante; a viscosidade aumenta ao aumentar a concentração dos mesmos, processo que é acompanhado de mudanças tixotrópicas.

AS CARRAGENAS

A carragena é um hidrocolóide extraído de algas marinhas das espécies *Gigartina*, *Hypnea*, *Euclima*, *Clondrus* e *Iridaea*. É utilizada em diversas aplicações na indústria alimentícia como espessante, gelificante, agente de suspensão e estabilizante, tanto em sistemas aquosos

como em sistemas lácteos.

A carragena é um ingrediente multifuncional e se comporta de maneira diferente na água e no leite. Na água, se apresenta tipicamente como um hidrocolóide com propriedades espessantes e gelificantes. No leite, possui a propriedade de reagir com as proteínas e prover funções estabilizantes.

iota e lambda. Algumas espécies de algas podem produzir carragenas de composição mista, como kappa/iota, kappa/lambda ou iota/lambda. As espécies produtoras de carragena tipo kappa são a *Hypnea Musciformis*, a *Gigartina Stellata*, a *Euclima Cottonii*, a *Chondrus Crispus* e a *Iridaea*. As espécies produtoras de carragena tipo iota são a *Gigartina* e a *Euclima Spinosum*. As espécies produtoras de carragena tipo lambda são, em geral, o gênero *Gigartina*.

A carragena está localizada na parede das células e na matriz intracelular dos tecidos das algas. É um polissacarídeo de alto peso molecular, contendo de 15% a 40% de éster sulfato formado por unidades alteradas de D-galactose e 3,6-anidro-galactose, unidas por ligações α -1,3 e β -1,4-glicosídica. A posição e o número de grupos éster sulfato, assim como o conteúdo de 3,6-anidro-galactose determinam as diferenças primárias entre os tipos de carragena kappa, iota e lambda. Níveis mais altos de éster sulfato implicam em menor força de gelificação e baixa temperatura de solubilização. A carragena tipo kappa contém de 25% a 30% de éster sulfato e de 28% a 35% de 3,6-anidro-galactose. A carragena tipo iota contém de 28% a 35% de éster sulfato e de 25% a 30% de 3,6-anidro-galactose. A carragena tipo lambda contém de 32% a 39% de éster sulfato e não contém 3,6-anidro-galactose. A Figura 1 apresenta a estrutura das carragenas tipo kappa, iota e lambda.

As aplicações das carragenas estão concentradas na indústria alimentícia e podem ser divididas em sistemas lácteos, aquosos e bebidas. Entretanto, existem atualmente outras aplicações para uma grande variedade de aplicações industriais. A carragena possui diversas funções de acordo com sua aplicação: gelificação, espessamento, estabilização de emulsões, estabilização de proteínas, suspensão de partículas, controle de fluidez e retenção de água.

Em produtos lácteos, é utilizada em sorvetes, achocolatados, flans, pudins, creme de leite, iogurtes, sobremesas cremosas, queijos, sobremesas em pó e leite de coco.

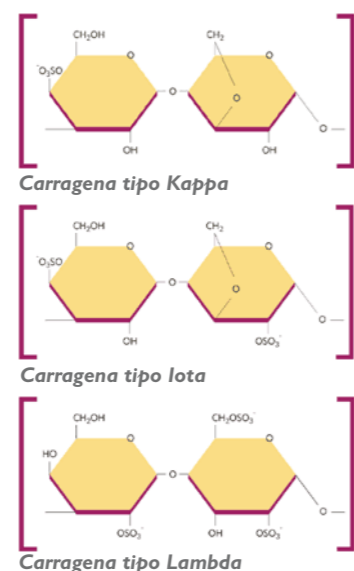
Em doces e confeitos, sua aplicação inclui sobremesas tipo gelatina, geléias,

doces em pasta, confeitos e merengues.

Nos produtos cárneos, a carragena é aplicada em presunto, mortadela, hambúrguer, patês, aves e carnes processadas.

Nas bebidas, é aplicada para clarificação e refinação de sucos, cervejas, vinhos e vinágres, achocolatados, xaropes, suco de frutas em pó e diet shakes.

FIGURA 1 - ESTRUTURA DAS CARRAGENAS TIPO KAPPA, IOTA E LAMBDA



Em panificação é utilizada para cobertura de bolos, recheio de tortas e massas de pão.

A carragena é utilizada, também, em molhos para salada, sopas em pó, mostarda, molhos brancos e molhos para massas.

AS CASEÍNAS

A caseína pode ser definida como uma proteína micelar precipitada por acidificação do leite desnatado a pH 4,6 e a temperatura de 20°C, sendo classificada como fosfoproteína, devido à presença de fósforo. A caseína tem atividade anfipática por possuir regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. A conformação das moléculas expõe consideravelmente os resíduos hidrofóbicos, o que resulta em forte associação entre as caseínas e as torna insolúveis em água.

A caseína possui sequências fosforiladas através das quais pode interagir com fosfato de cálcio, o que a torna

capaz de sequestrar fosfato de cálcio, formando minúsculos agrupamentos de íons circundados por uma camada de proteína. Além da função nutricional, a caseína é o meio pelo qual grande quantidade de cálcio pode passar pelo epitélio mamário sem provocar problemas de calcificação. Esta função impõe limites à sequência primária da proteína, influenciando sua conformação em solução e sua organização com o fosfato de cálcio.

O termo micela tem sido usado para designar a mistura complexa de proteínas dispersas do leite na forma de partículas coloidais aproximadamente esféricas. Cerca de 80% a 90% de toda caseína está nessa forma. Micelas de caseína são agregadas relativamente grandes desta proteína, possuindo aproximadamente 7% de fosfato de cálcio e pequenas quantidades de citrato. Uma micela típica tem raio de 100 nm e massa de 109 Da, contendo aproximadamente 800 núcleos de fosfato de cálcio por micela. Cada núcleo tem 61 kDa de massa e 2,4 nm de raio. A principal força de formação das micelas em solução aquosa é o efeito hidrofóbico, assim, todos os fatores que promovem interações hidrofóbicas, como aumento da temperatura e adição de alguns sais, facilitam a organização das caseínas em micelas.

A natureza e a estrutura das micelas de caseína têm sido extensivamente estudadas, mas sua exata estrutura ainda permanece em debate. A maioria dos modelos propostos enquadra-se em uma de três categorias gerais: (1) modelo núcleo-córtex, baseado originalmente em estudos da solubilidade da caseína em soluções com Ca^{2+} , (2) modelo das submicelas, baseado na influência do tratamento com uréia e oxalato sobre a ruptura das micelas de caseína, e (3) modelo de estrutura interna, baseado nas propriedades de cada componente isoladamente, causando ou direcionando a formação da estrutura interna das micelas de caseína.

O leite de vaca contém quatro tipos de caseína, α_1 , α_2 , β e κ -caseína, na proporção 4:1:4:1, as quais são constituídas por 199, 207, 209 e 169 resíduos de aminoácidos, com pesos moleculares de 23, 25, 24 e 19 kDa, respectivamente.

A cadeia polipeptídica da caseína α_1 está formada por duas regiões hidrofóbi-

cas separadas por uma zona polar. Todos os grupos fosfatos, menos um, estão no segmento polar 45-89 e 17 resíduos de prolina se distribuem nos segmentos hidrofóbicos. Portanto, esta proteína pode ser considerada como uma cadeia polipeptídica frouxa e flexível. A caseína α_1 precipita com níveis de cálcio muito baixos. A caseína α_2 possui uma estrutura bipolar com cargas negativas concentradas perto da extremidade N-terminal e positivas na porção C-terminal. É mais sensível à precipitação pelo Ca^{2+} que a caseína α_1 .

A κ -caseína é uma fosfoproteína sensível ao Ca^{2+} , possuindo cinco serinas fosforiladas e 35 resíduos de prolina. É uma proteína anfipática com uma região hidrofílica na porção N-terminal e uma região C-terminal hidrofóbica com carga quase zero. Nos sítios de ligação com o cálcio, os resíduos de serina-fosfato têm carga -2 na ausência de cálcio. Uma característica da β -caseína é sua dependência da temperatura, formando grandes polímeros a 20°C, mas não a 4°C. A adsorção de β -caseína aos núcleos de fosfato de cálcio limita o crescimento desses. A β -caseína ligada ao núcleo de fosfato de cálcio atua como uma ponte de ligação a outras caseínas. Por ser mais fosforilada que a κ -caseína, a β -caseína é mais sensível a altas concentrações de sais de cálcio, embora seja menos sensível a precipitação com cálcio do que as caseínas α .

Diferentemente das outras caseínas, a κ -caseína é uma glicoproteína e possui apenas um grupo fosfoserina, sendo, portanto, estável na presença de íons de cálcio e assumindo importante papel na estabilidade da micela de caseína.

O fosfato de cálcio atua como um agente cementante, mas se não houver κ -caseína, a agregação continuará até à formação de um gel ou de um precipitado. A κ -caseína se localiza na superfície da micela, com a zona hidrofóbica da molécula ligada à micela, enquanto a porção hidrofílica forma uma capa de filamentos altamente hidratados que se projetam na fase aquosa. Os filamentos de κ -caseína são os responsáveis pela estabilidade estérica das micelas de caseína. Estudos recentes demonstraram que o peptídeo N-terminal da κ -caseína apresenta uma irregular estrutura

helicoidal que pode contribuir para a estabilidade da caseína.

A estabilidade da micela de caseína depende da presença da κ -caseína na sua superfície, a qual se constitui na fração hidrofílica da caseína, que reage com a água e impede a agregação das micelas. A estabilidade estérica gerada pela relativamente esparsa camada externa de κ -caseína em forma de escova é o fator estabilizante mais importante.

A hidrólise enzimática da κ -caseína, temperatura, pH, excesso de Ca^{2+} e adição de etanol estão entre os principais fatores que afetam a estabilidade coloidal das micelas de caseína.

A hidrólise enzimática da κ -caseína reduz a estabilização estérica das micelas, bem como a repulsão eletrostática intermicelar, resultando na coagulação do leite.

Em um primeiro estágio, a quimosina cliva a ligação entre os aminoácidos 105 (fenilalanina) e 106 (metionina) da cadeia peptídica da κ -caseína, eliminando sua capacidade estabilizante e gerando como produtos uma porção hidrofóbica, para- κ -caseína, e uma hidrofílica chamada glicomacropéptido, ou mais apropriadamente, caseinomacropéptido. No segundo estágio, as micelas se agregam devido à perda da repulsão estérica da κ -caseína.

Os leites mastíticos apresentam grande quantidade de células somáticas. Os lisossomos dessas células contêm enzimas proteolíticas, dentre as quais a catepsina D, que pode produzir para- κ -caseína e caseinomacropéptido a partir de κ -caseína e, em altas concentrações, pode coagular o leite.

Os microorganismos psicrotróficos, ao se multiplicarem no leite armazenado em baixas temperaturas, produzem enzimas proteolíticas termoestáveis, a maioria das quais tem ação sobre a

κ -caseína, resultando na desestabilização das micelas e coagulação do leite.

A 4°C ou 5°C, a interação hidrofóbica fica fraca e parte das caseínas, em especial, a β -caseína inicia a dissociação das micelas. A hidratação aumenta, já que as cadeias de β -caseína projetam-se da superfície micelar e uma pequena parte do fosfato de cálcio se dissolve. Estas trocas são responsáveis pela ligeira desintegração das micelas. A 0°C a agregação micelar é difícil de acontecer. Em altas temperaturas a quantidade de fosfato de cálcio associado às micelas aumenta e ocorre dissociação da κ -caseína, diminuindo a estabilidade.



Micelas de caseína de maior tamanho são menos resistentes ao aquecimento do que micelas de menor diâmetro, devido ao menor conteúdo de κ -caseína, o que as torna mais susceptíveis ao Ca^{2+} . O maior grau de glicosilação da κ -caseína nas micelas de maior tamanho em relação às micelas menores também favorece a formação do complexo κ -caseína - β -caseína.

A acidificação reduz a carga e a hidratação das proteínas. As ligações que mantêm as micelas de caseína juntas são mais fracas e escassas a pH 5,2 ou 5,3. A pH inferior, com o aumento da atração eletrostática entre as moléculas de caseína, as micelas mantêm-se mais fortemente juntas; a pH superior uma quantidade crescente de fosfato de cálcio coloidal faz o mesmo.

O leite mastítico e do final da lacta-

ção têm três vezes mais probabilidade de ser instáveis do que leites de vacas no início ou meio da lactação. O fator responsável por este efeito é o aumento no pH do leite, devido à maior permeabilidade do epitélio mamário a pequenas partículas e íons.

A adição de etanol a uma solução aquosa diminui a constante dielétrica do solvente, favorecendo as interações eletrostáticas.

A adição de etanol ao leite induz várias alterações nas micelas de caseína: (1) colapso da região C-terminal proeminente da κ -caseína, levando à redução da repulsão estérica intermicelar e do potencial hidrodinâmico das micelas; (2) o pKa dos resíduos de glutamato e aspartato é aumentado, enquanto os resíduos alcalinos lisina, arginina e histidina não são afetados, o que leva à diminuição da carga negativa na superfície das micelas; (3) redução na solubilidade do cálcio e do fosfato associado às micelas de caseína. O colapso da camada de κ -caseína, a redução na carga micelar e a precipitação do fosfato de cálcio colaboram para a redução da estabilidade micelar da κ -caseína. Estudos demonstraram que um polimorfismo na expressão do gene da κ -caseína afeta a estabilidade do leite ao etanol. Leite obtido de vacas que apresentam predominância na expressão do alelo B do gene da κ -caseína em relação ao alelo A precipitou frente a concentrações de etanol significativamente maiores que as requeridas para precipitar leite de vacas com expressão similar para os alelos A e B.

O aumento da força iônica ou a forte ligação de íons específicos a grupos carregados da proteína pode diminuir a repulsão eletrostática e favorecer a auto-associação das proteínas. O excesso de Ca^{2+} é comparável ao *salting out*, ou seja, quando ocorre excesso de sais diminui a solubilidade das proteínas em água. O excesso de sais domina as cargas do solvente (água), diminuindo, consequentemente, o número de cargas disponíveis para se ligarem ao soluto (proteína). Desta forma, aumenta a interação soluto/soluto, ocorrendo à precipitação das proteínas.

A concentração de citrato afeta o conteúdo de cálcio solúvel e a estabilidade do leite. O citrato sequestra o cálcio

iônico, reduzindo o cálcio disponível para unir-se com a caseína e estabilizando as micelas, evitando sua agregação.

A CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

A CMC surge a partir de celulose e monocloroacetato de sódio. Além de ser aquossolúvel, suas soluções apresentam viscosidade em elevadas faixas de valor do pH. Funcionam em grande escala como estabilizantes em sorvetes, proporcionando boa textura e corpo com boas propriedades de fusão. Em alimentos dietéticos são empregados como “agentes de corpo”.

AS GOMAS XANTANA, GUAR E JATAÍ

A goma xantana é um polissacarídeo sintetizado por uma bactéria fitopatogênica do gênero *Xanthomonas*, tem extrema importância comercial. Esse polímero tem sido o mais utilizado em alimentos, no Brasil e no mundo. Foi aprovado pelo FDA (*Food and Drug Administration*) em 1969, sendo aplicado a inúmeros produtos em diferentes segmentos industriais, entre eles, alimentos, fármacos, cosméticos, químico e petroquímico, o que se deve principalmente a suas propriedades reológicas, que permitem a formação de soluções viscosas a baixas concentrações (0,05% a 1,0%), e estabilidade em ampla faixa de pH e temperatura.

O processo de produção da goma consiste nas etapas de obtenção do pré-inóculo, inóculo, fermentação, pasteurização, remoção das células, precipitação, separação e secagem da goma. O crescimento dos microrganismos e a produção da goma xantana são influenciados por fatores tais como o tipo de reator, o modo de operação (batelada ou contínuo), composição do meio, e as condições da cultura (temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido).

Devido à grande aplicação da goma xantana e ao seu amplo mercado mundial, várias pesquisas vêm sendo feitas para otimizar a produção através da seleção de novas linhagens, da adequação das condições ótimas de crescimento celular, produção, recuperação e purificação desse polissacarídeo.

A goma xantana é um polissacarídeo de elevado interesse industrial, principalmente para as indústrias de alimentos, farmacêuticas e de petróleo. O interesse deve-se às suas propriedades físico-químicas, que superam todas as dos outros polissacarídeos disponíveis no mercado. Dentre estas propriedades destacam-se a sua elevada viscosidade em baixas concentrações, bem como sua estabilidade em ampla faixa de temperatura e de pH, mesmo na presença de sais.

A goma xantana é altamente estável em ampla faixa de pH, sendo afetada apenas com valores de pH >11 e < 2.5. Essa estabilidade depende da concentração: quanto maior a concentração, maior a estabilidade da solução.

A goma xantana é também estável em ampla faixa de temperatura (10°C a 90°C) e a viscosidade é pouco afetada na presença de sais. Após a esterilização (120°C/30 minutos) de produtos alimentícios contendo diferentes gomas, apenas 10% da viscosidade é perdida em produtos que contêm a goma xantana, redução inferior a observada nos produtos que contêm outros hidrocolóides, como a goma guar, alginato e carboximetilcelulose.

Uma importante propriedade da solução de goma xantana é a interação com galactomananas, tais como gomas locusta e guar. A adição de alguma dessas galactomananas numa solução de goma xantana a temperatura ambiente causa sinérgismo, aumentando a viscosidade.

A goma xantana tem sido usada em uma extensa variedade de alimentos, por apresentar importantes propriedades como espessante de soluções aquosas, agente dispersante, estabilizadora de emulsões e suspensões, estabilizadora da temperatura do meio, propriedades reológicas e pseudoplásticas e compatibilidade com ingredientes alimentícios. Quando utilizada em baixas concentrações, gera estabilidade na estocagem, capacidade de resistência à água e apelo estético.

A goma xantana foi liberada pela FDA em 1969, permitindo o uso da goma xantana na produção de alimentos FDA.

O Comitê de Peritos das Organizações das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura/Organização Mundial da Saúde (FAO/WHO, 1990) declarou

a aceitabilidade de ingestão diária da goma xantana (ADI). Além disso, muitos outros países têm aprovado a goma xantana para diversos usos alimentares.

A goma xantana é bastante utilizada como estabilizante para alimentos, como cremes, sucos artificiais, molhos para saladas, carne, frango ou peixe, assim como para xaropes e coberturas para sorvetes e sobremesas. Ainda apresenta compatibilidade com a maioria dos colóides

usados em alimentos, incluindo o amido, fato que a torna ideal para a preparação de pães e outros produtos para panificação.

Um estudo realizado sobre o papel dos



hidrocolóides na cremosidade de emulsões óleo em água mostra que a presença de goma xantana em concentrações muito baixas (< 0,075%) aumenta a cremosidade desse tipo de emulsão.

A goma xantana é usada na agricultura em suspensões, como agente estabilizante para herbicidas, pesticidas, fertilizantes e fungicidas.

A alta viscosidade das soluções e a solubilidade em água do biopolímero têm assegurado importantes aplicações para a goma xantana na indústria de petróleo, onde é habitualmente usada em processo de perfurações para recuperação de óleo.

A goma xantana é, assim como muitas gomas (exceto o amido), não digerível em humanos, e serve para baixar o conteúdo calórico de alimentos

e melhorar sua passagem através do trato gastrointestinal. O valor calórico da goma xantana é aproximadamente 0,6 kcal/g.

Já a goma guar é retirada do endosperma do feijão do tipo guar, *Cyamopsis*. Sua principal propriedade é a capacidade de se hidratar rapidamente em água fria e atingir alta viscosidade. É usada como espessante de sopas, alimentos pobres em calorias e para aumentar o poder geleificante de outros espessantes.

É cultivado nos Estados Unidos, na Índia e no Paquistão. O resíduo de sua semente, depois de extraída a goma, é bastante valioso para a utilização em rações animais.

Além dessas vantagens, a goma guar é de baixo custo além de ser um bom espessante e estabilizante. Sua formação é constituída por

moléculas de manose e galactose na proporção de 2:1. Dissolve-se em água fria e geleifica quando em contato com borato.

A goma pode ser empregada em bebidas como estabilizantes, ou ainda, em sorvetes, pudins e coberturas para saladas, como espessante.

Possui alto peso molecular, sendo formada de cadeia linear de manose (β -1,4) com resíduos de galactose como cadeias laterais, na proporção de uma unidade de galactose para duas de manose. Quanto maior a relação molar galactose/manose, maior a solubilidade em água fria. A cadeia pode ser reduzida por processos de despolimerização (hidrólise, oxidação enzimática, degradação térmica), originando produtos com diferentes propriedades para aplicações específicas. O peso molecular é da ordem de 1.500.000 a 2.500.000.

Não forma gel, mas atua como espessante e estabilizante. Forma dispersões altamente viscosas quando hidratada em água fria. Suas soluções apresentam propriedades pseudoplásticas (não-newtonianas), não tixotrópicas. A viscosidade de suas soluções aumenta exponencialmente com o aumento da

concentração da goma em água fria, sendo influenciada por temperatura, pH, tempo, grau de agitação (cisalhamento), tamanho da partícula da goma e presença de sais e outros sólidos.

É instável a pH muito baixo. A baixas concentrações confere cremosidade. Sob condições normais exibe excelentes propriedades gelo-degelo.

A goma guar é compatível com outras gomas, amidos, hidrocolóides e agentes geleificantes, aos quais pode ser associada para enriquecer a sensação tátil bucal, textura e para modificar e controlar o comportamento da água em alimentos.

É indicada para uso no preparo de sorvetes, cremes, produtos à base de queijo, molhos, sopas e produtos de panificação. Em combinação com outros hidrocolóides, como goma carragena ou goma jataí, é utilizada para prevenir a formação de cristais durante ciclos de congelamento/descongelamento, conferindo estrutura cremosa e macia ao produto. Em produtos com baixo teor de glúten proporciona massa com excelentes propriedades de filme.

Comercialmente é disponível em faixas de viscosidade de 3.000 a 6.000 cps para soluções a 1%, em várias granulometrias e velocidades de hidratação.

Por fim, a goma jataí, proveniente do feijão de alfarroba, característico da região do Mediterrâneo, é formada por manoses e galactoses na proporção de 4:1. Sua aplicação tem a finalidade de melhorar a textura de certos alimentos como bolos e biscoitos, espessar coberturas para saladas, melhorar características de congelamento e fusão de sorvetes, na palatabilidade dos géis de carragena e para diminuir a dureza e a temperatura de fusão do gel.

A goma jataí é insolúvel em água fria e fornece máxima viscosidade após aquecimento a 95°C e posterior resfriamento. Isoladamente não forma gel, mas pode fazê-lo com xantana e carragena tipo Kappa.

Atua como espessante, estabilizante de emulsões e inibidor de sinérese. Devido ao caráter neutro é estável em pH de 3,5 a 11.

Pode ser usada para elaboração de molhos, sopas, cremes, sorvetes, produtos cárneos, enlatados e queijos.