

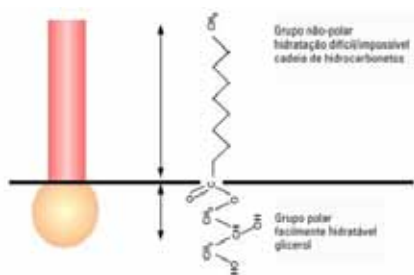
# EMULSIFICANTES: PANORAMA DA SITUAÇÃO

O mercado global de emulsificante está projetado para atingir 2,3 milhões de toneladas em 2015, impulsionado pelo uso de emulsificantes em alimentos e bebidas, e pelo uso crescente em produtos de cuidados pessoais. Os avanços tecnológicos na indústria de processamento de alimentos deverão impulsionar o crescimento do mercado nos próximos anos.

## EMULSIFICANTES: PEQUENA REVISÃO DA TEORIA

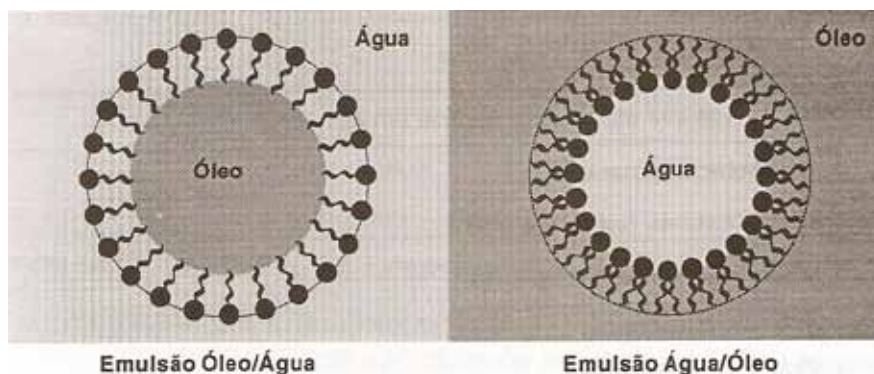
Todos os emulsificantes apresentam uma característica comum, que é o fato de serem moléculas anfifílicas (veja Figura 1), ou seja, a mesma molécula possui uma porção polar, solúvel em água, também chamada de porção hidrofílica, e uma porção apolar, insolúvel em água, também chamada de lipofílica ou hidrofóbica.

**FIGURA 1 - CARACTERÍSTICA AMPIFÍLICA DO EMULSIFICANTE**



Tais sistemas possuem uma estabilidade mínima, a qual pode ser aumentada por aditivos surfactantes, sólidos finamente divididos, etc., que atuam reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e prevenindo a coalescência das partículas através da formação de barreiras estéricas e eletrostáticas.

**FIGURA 2 - FASES DA EMULSÃO**



Exemplos de alimentos processados, que são emulsões, incluem creme de leite, manteiga, margarina, maionese, molhos para salada, salsicha, lingüiça, sorvetes, bolos, chocolate, recheios e produtos instantâneos. O leite e a gema de ovo são considerados emulsões naturais. Outras aplicações para os emulsificantes incluem melhorar a textura e vida de prateleira de produtos contendo amido, pela formação de complexos com os componentes destes; modificar as propriedades reológicas da farinha de trigo, pela interação com o glúten; melhorar a consistência e textura de produtos à base de gorduras, pelo controle de polimorfismo e da estrutura cristalina das gorduras, além de promover a solubilização de aromas.

Segundo a legislação vigente (Por-

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

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

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

Os emulsificantes possuem um grupo terminal polar que age mutuamente com as moléculas de água e um grupo hidrofóbico que interage com a fase

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

Os alimentos (industrializados ou não) necessitam de emulsificantes, visto que, além da água, contêm três outros componentes principais: proteína, carboidrato e gordura. Todos os organismos vivos possuem seu próprio sistema emulsificante. Alguns são extraídos (naturais) para uso em alimentos industrializados, outros imitam o emulsificante natural.

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

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

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

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

A coalescência das gotículas de água na emulsão água/óleo primeiramente requer que as moléculas de água rompam as camadas duplas da região hidro-

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

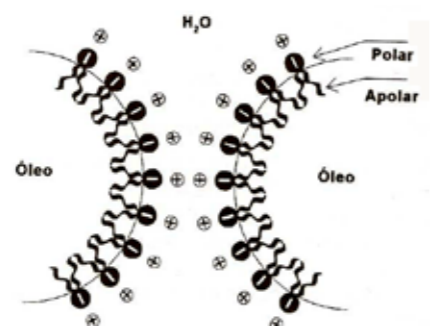
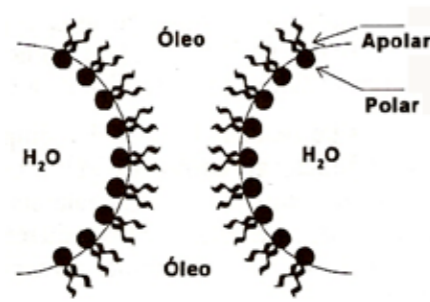


FIGURA 4 - ATIVIDADE DO EMULSIFICANTE NÃO-IÔNICO (EMULSÃO A/O)



fóbica da molécula do emulsificante. E isso somente é possível quando suficiente energia é aplicada para romper as interações hidrofóbicas do emulsificante. O aumento da temperatura afeta negativamente a estabilidade da emulsão, o que é feito quando se quer destruí-la, conjuntamente com a agitação. Uma outra forma de diminuir a estabilidade da emulsão seria adicionar-lhe íons, pois estes lhe provocam o colapso da camada

eletrostática dupla, ou a hidrólise, para destruir o emulsificante.

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

### BALANÇO HIDRÓFILOLIPOFÍLICO (BHL)

Em 1949, Griffin introduziu o método do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) para a escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, A/O ou O/A. Assim, a solubilidade de todo agente tensoativo se caracteriza por seu balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). Este índice, baseado em considerações semi-empíricas, permite estimar a hidrofiliidade do agente emulsificante, em consideração às proporções relativas às partes hidro- e lipofílicas. O cálculo do BHL é feito da seguinte maneira:

$$BHL = 20 \times Mh/M$$

onde Mh é a massa molecular da porção hidrofílica da molécula e M é a massa molecular da molécula inteira, dando um resultado em uma escala arbitrária de 0 a 20. Um valor de 0 corresponde a uma molécula totalmente hidrofóbica, enquanto que um valor de 20 corresponde a uma molécula feita integralmente de componentes hidrofílicos.

Apesar de sua natureza empírica, ele nos dá sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo. Quando uma molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrofílico da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares.

Para a seleção do emulsificante adequa-

do para determinado produto, pode-se usar como base a classificação segundo a solubilidade da fase contínua:

**Elevado valor de BHL** - Tendem a ser solúveis em água; são utilizados no preparo de emulsão tipo (O/A).

**Baixo valor de BHL** - Tendem a ser solúveis em óleo; são utilizados no preparo de emulsão tipo (A/O).

Faixa de BHL	Características
< 10	Solúvel em óleo
> 10	Solúvel em água
4 - 8	Agente antiespumante
7 - 11	Emulsificante A/O
12 - 16	Emulsão óleo em água
11 - 14	Agente umectante
12 - 15	Valor típico de detergente
16 - 20	Solubilizante ou estabilizante de turbidez

Pode-se utilizar misturas de emulsificantes que, geralmente, conferem maior estabilidade à emulsão. Para calcular o BHL de uma mistura de dois ou mais emulsificantes, basta multiplicar o valor individual de BHL de cada emulsificante pelo seu percentual e somar as frações.

VALORES DE BHL DE ALGUNS EMULSIFICANTES

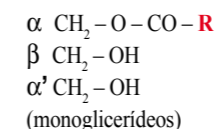
Emulsificante	BHL
Monoestearato de sorbitano	5,7
Monopalmitato de sorbitano	6,6
Monolaurato de sorbitano	6,6
Monolaurato de propilenoglicol	4,6
Monoestearato de propilenoglicol	1,8
Monoestearato de glicerila	3,7
Monoestearato de diglicerila	5,5
Monooleato de polioxietileno (5) sorbitano	10,9
Monooleato de polioxietileno (20) sorbitano	15,8
Monoestearato de polioxietileno de sorbitano	14,9
Lactopalmitato de glicerila	3,7
Éster succínico de monoglicerídeos	5,3
Éster diacetil tartárico de monoglicerídeos	9,2
Estearoil 2 lactato de sódio	21,0

### OS PRINCIPAIS EMULSIFICANTES PARA ALIMENTOS

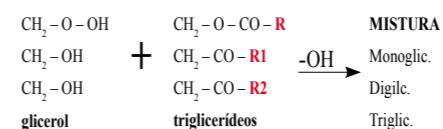
Com exceção da lecitina, que é um fosfolípido, todos os emulsificantes

são ésteres parciais de ácidos graxos de origem animal ou vegetal e álcoois polivalentes, como glicerol, propilenoglicol, sorbitol, sacarose, etc. Estes podem ser adicionalmente esterificados com ácidos orgânicos, como ácido láctico, tartárico, succínico, cítrico, etc.

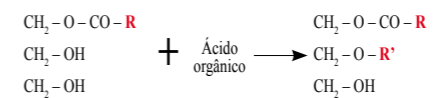
**Monoglicerídeos:** os monoglicerídeos constituem a principal categoria de agentes emulsificantes de uso alimentício. Comercialmente disponíveis, são uma mistura de mono, di e triglicerídeos. Porém, o emulsificante funcional é somente a porção do monoglicerídeo presente na mistura. Além disso, os monoglicerídeos são emulsificantes mais funcionais na posição  $\alpha$  do que na posição  $\beta$ .



A preparação do emulsificante consiste na interesterificação do triglicerídeo com excesso de glicerol em meio alcalino, resultando em uma mistura de monoglicerídeos (45%), diglicerídeos (45%) e triglicerídeos (10%). Para a obtenção de altas concentrações de monoglicerídeo, a destilação molecular é utilizada, obtendo-se no mínimo 90% de monoglicerídeo.



**Derivados de monoglicerídeos:** A partir dos monoglicerídeos destilados, é possível obter os derivados ácidos dos monoglicerídeos. A maior parte é obtida a partir de ácidos orgânicos.



- R' = **Ácido acético** (acetoglicerídeos)
- Ácido láctico** (gliceril-lacto-palmitatos)
- Ácido cítrico** (citroglicerídeos)
- Ácido tartárico** diacetilado (DATEM)
- Ácido acético e tartárico**

Assim como os monoglicerídeos, estes compostos são solúveis em subs-

tâncias gordas e insolúveis em água. Por isso são usados para estabilizar emulsões do tipo A/O.

Os DATEM são conhecidos por suas propriedades no emprego em processos de panificação. Funcionam como acondicionantes da massa e como agentes de textura do produto acabado.

Os citroglicerídeos são usados em margarinas especialmente como agentes anti-salpicantes.

Os acetoglicerídeos são emulsificantes de tendência e são particularmente interessantes para a estabilidade da espuma.

**Derivados de ácidos graxos e álcoois (sacaroésteres e sacaroglicerídios, éster de propilenoglicol, esteroil lactilato e éster de sorbitana)**

Os **sacaroésteres** são obtidos de ácidos graxos por esterificação direta com sacarose ou com os ésteres metílicos dos ácidos graxos. Os sacaroglicerídios são misturas constituídas de mono- diglicerídeos e sacaroésteres. Estas misturas são relativamente hidrofílicas, fáceis de dissolver em água, seu sabor é menos pronunciado que o dos monoglicerídeos e são facilmente hidrolisados pelo calor. Porém, devido a inconvenientes, como toxicidade, quanto ao uso de solvente na produção dos sacaroglicerídios, estes emulsificantes são pouco empregados em produtos alimentícios.

O **éster de propilenoglicol** é obtido a partir da polimerização do glicerol com posterior esterificação direta com ácido graxo. Trata-se de moléculas menos hidrofílicas que os monoglicerídeos de ácidos graxos. Sua aplicação pode realizar-se na indústria de margarina, onde são utilizados muitas vezes como emulsificantes e como antisalpicantes.

O **esteroil lactilato** é obtido através da reação dos ácidos graxos e láctico e de uma fonte de sódio e cálcio. Em virtude de sua capacidade de complexar com amido e proteínas é muito utilizado na indústria de panificação e amido.

O **éster de sorbitana** é obtido pela esterificação de ácidos graxos com sorbitol desidratado. Os ésteres de sorbitana podem reagir com óxido de etileno, obtendo-se assim um produto com propriedades hidrofílicas muito interessantes. É utilizado para estabilizar emulsões do tipo O/A.

## EMULSIFICANTES NATURAIS: UM MERCADO EM EXPANSÃO

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 mistura de fosfolipídios (50%), triglicérides (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 mistura tenha propriedades emulsificantes relativamente limitadas. Na obtenção de emulsões mais estáveis, a lecitina deve ser utilizada em combinação com outros emulsificantes, ou ainda modificada química ou enzimaticamente.

Os princípios químicos da modificação da lecitina, baseiam-se na remoção ou transformação da fosfatidiletanolamina. O fracionamento alcoólico é baseado na diferença de solubilidade. É possível obter lecitinas de diferentes composições em fosfolipídios e BHL. A fosfatidiletanolamina é mais solúvel em álcool, portanto, com etanol 90% é possível concentrar a PE e obter um produto com melhor propriedade emulsificante O/A (BHL = 14-15).

A lecitina tem sido aplicada em alimentos devido às suas propriedades emulsificantes e também relacionadas à molhabilidade e dispersibilidade. 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, aumenta o prazo de validade devido a propriedades antioxidantes. Em margarinas, combinada com outros emulsificantes, a lecitina contribui para a estabilização A/O, evitando que espirrem durante a fritura, e também atua como antioxidante.

Em produtos instantâneos, refrescos, leite em pó, cacau em pó, suplementos alimentares, sopas, etc., é típica a aplicação da lecitina via pulverização.

As suas propriedades de molhabilidade diminuem a tensão superficial, ajudando para que o produto entre em solução rapidamente, e de dispersibilidade, que reflete a velocidade com que

o produto irá se dispersar em água sob agitação, viabilizam a instantaneidade dos produtos.

Muitos emulsificantes sintéticos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, mas a lecitina permanece em uso pela simples razão de que, em muitos casos, funciona melhor do que outras alternativas. Uma das principais aplicações da lecitina é na margarina, onde é comumente usada como um co-emulsificante com lecitinas sintéticas, evitando os salpicos durante a fritura. A lecitina é útil também nos *spreads* de gordura reduzida, ajudando no desenvolvimento do sabor.

## O MERCADO DE EMULSIFICANTES: UMA VISÃO GLOBAL

O mercado de emulsificante sofreu um revés nos últimos anos, quando o volume de vendas de alimentos, bebidas e de produtos para cuidados pessoais diminuiu drasticamente devido à queda nas despesas de consumo em diferentes categorias de produtos, em meio à desaceleração econômica. Os produtores de emulsificantes deram ênfase à substituição e reformulação de produtos, devido a orçamentos mais apertados e aumento da concorrência. Com margens comprimidas e elevados custos das matérias-primas, a indústria continua a enfrentar desafios decorrentes da globalização, da consolidação da base de clientes e das pressões ambientais. Devido às preocupações financeiras dos consumidores e consequentes reduções dos gastos, os fabricantes suspenderam o desenvolvimento e o

Anteriormente, a principal aplicação dos emulsificantes era na estabilização de uma emulsão; atualmente, eles também podem ser usados para melhorar as características sensoriais dos alimentos.

lançamento de novos produtos. No entanto, iniciativas em pesquisa e desenvolvimento continuam baseadas na expectativa de recuperação do mercado.

Análises internacionais do mercado mostram que a Europa, a área Ásia-Pacífico e os Estados Unidos detêm a parte do leão do mercado global de emulsificantes. Nos próximos anos, é a região Ásia-Pacífico que deverá apresentar a maior taxa de crescimento anual, com CAGR (*Compound Annual Growth Rate*), de 8,0%.

Além da crescente demanda no setor de alimentos, bebidas e produtos para cuidados pessoais, os emulsificantes estão encontrando mercado também na forma de microemulsão no setor farmacêutico. No entanto, acredita-se que seja a demanda por produtos de maior valor agregado e a consolidação na indústria de aditivos alimentícios que serão os principais responsáveis por criar novos desafios para o mercado de emulsificantes alimentícios. Assim, os avanços tecnológicos na indústria de processamento de alimentos deverão impulsionar o crescimento do mercado nos próximos anos.

Uma tendência que deve contribuir para o crescimento do mercado de emulsificantes é a redução do teor de gordura nos alimentos.

A redução de gordura é uma das principais alternativas que os fabricantes estão utilizando para tornar os seus produtos mais atraentes para os consumidores que buscam alimentos saudáveis. No entanto, a redução de sal e açúcar gera um problema para os formuladores, já que a gordura reduzida pode prejudicar o sabor.

De acordo com um recente estudo, é justamente esse fator que deve permitir aos emulsificantes ampliarem sua área de aplicação. Anteriormente, a principal aplicação dos emulsificantes era na estabilização de uma emulsão; atualmente, eles também podem ser usados para melhorar as características sensoriais dos alimentos. Segundo o estudo, como os emulsionantes superaram os problemas de estabilidade, viscosidade e propriedades organolépticas causados pela redução de gordura, estão cada vez mais sendo usados como substitutos de gordura, o que tem aumentado o consumo de emulsificantes, impulsionando o crescimento do mercado.

Outra inovação são os emulsificantes de alta resistência. O crescimento do setor de conveniência é um dos fatores mais significativos que tem incentivado os fabricantes de emulsificantes em inovar continuamente. Atualmente, o setor de alimentos de conveniência está testemunhando um crescimento significativo, devido à vida agitada, mudanças no padrão alimentar regular e desenvolvimento de técnicas modernas de processamento. Os alimentos congelados, produtos lácteos refrigerados, sobremesas, pizzas e alimentos prontos para consumo, são produtos que estão experimentando um crescimento elevado. Na Europa Ocidental, por exemplo, o valor das vendas de alimentos embalados tem apresentado um crescimento de cerca de 63%. Isso tem impulsionado o crescimento de emulsificantes, quanto mais processados ou industrializados torna-se um produto alimentício, mais emulsificantes são usados para produzi-lo. Os emulsificantes proporcionam a estabilidade necessária, a superioridade

de organoléptica, o realce, o volume e a extensão da vida de prateleira.

A maioria dos produtos que utilizam emulsificantes são produtos de nicho, com uma posição privilegiada no mercado. Os alimentos funcionais, como pães enriquecidos, produtos de confeitaria de baixa caloria e baixo teor de gordura são alguns exemplos dessa categoria. Atualmente, a demanda por esses produtos está aumentando na sequência da evolução da saúde do consumidor e afluência crescente de consumidores. Os emulsificantes especiais são usados em produtos *premium*, o que permite a seus fabricantes obterem melhores negócios com relação a preço e, portanto, aumento da margem de lucro. Assim, surgiram os emulsificantes que reduzem custos. Os preços das *commodities* estimularam os fabricantes de emulsificantes a desenvolverem produtos que melhoram a redução do custo de produção, diminuindo o uso de tais mercadorias. Grãos e óleos vegetais são exemplos de produtos que sofreram um aumento crescente nos preços. Existem emulsificantes que visam reduzir o uso de trigo e óleos vegetais, reduzindo assim o custo. Existem emulsificantes que reduzem o custo por trabalhar de forma eficiente em doses pequenas. Esses emulsificantes são usados em uma ampla gama de aplicações em panificação.

A indústria mundial de alimentos, de forma global, também procura por emulsificantes multifuncionais, ou seja, que executam funções de estabilização e emulsificação.

O mercado de emulsificantes é um exemplo lúcido de um mercado maduro, com crescimento revivido através da implementação de inovações estratégicas.

O mercado de emulsificantes naturais é dominado pela lecitina, o que representa uma variedade de fontes, formatos e funcionalidades. A lecitina tem sido aplicada em alimentos devido às suas propriedades emulsificantes e também relacionadas à molhabilidade e dispersibilidade.