

O EMPREGO DOS ESTEAROIL-2-LACTIL-LACTADOS DE SÓDIO E CÁLCIO EM PANIFICAÇÃO

CLÁUDIO ERNANI MENDES DA SILVA*
NORMA ANGÉLICA MANCILLA DIAZ**

Aborda aspectos da composição dos Lactilatos. Cita métodos para sua quantificação na massa, e o mecanismo de atuação desses emulsificantes no pão. Para o entendimento das propriedades que os Lactilatos conferem às massas, avalia-se alguns aspectos teóricos.

1 INTRODUÇÃO

Esses emulsificantes de panificação foram introduzidos no Brasil há algum tempo, e já alcançaram um potencial de uso interno de cerca de 150 toneladas/ano. E esse mercado tende a se expandir na razão direta do aumento do consumo da farinha de trigo.

Pelas quantidades comercializadas, comparadas com o volume de utilização de outros ingredientes de panificação (farinha, sal, fermento) esses dados não parecem ter grandeza significativa, pois que são aditivos de uso não "ad libitum", e portanto de adição limitada às farinhas (máximo de 0,5% em relação ao peso da farinha).

A exemplo de outros emulsificantes, eles foram introduzidos em panificação para aumentar a elasticidade do glúten, reduzir o consumo de gordura e principalmente, retardar o envelhecimento e aumentar o volume do pão. Entretanto, não se deve creditar o efeito "milagroso" que esses lactilatos conferem às massas, apenas a sua atuação independente de outros fatores tecnológicos, como absorção de água das farinhas, o tempo de mistura das massas, o tipo de processo de fabricação do pão, etc., suas propriedades são mais facilmente sentidas, quando todos esses fatores tecnológicos, são corretamente manipulados.

A nível de utilização comercial, os fabricantes ou distribuidoras desses emulsificantes oferecem a melhor assistência técnica possível para o correto uso desses produtos, dentro dos padrões permitidos por lei, mas deixam muito a desejar no oferecimento de informações científicas de maior profundidade sobre aspectos

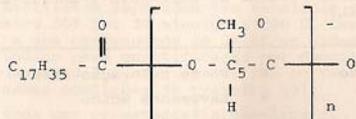
* Professor do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal da Paraíba.

** Professora do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP (in memoriam).

como: o mecanismo desses emulsificantes nos produtos de panificação, algumas propriedades químicas e físicas de relevância e métodos químicos para sua quantificação. Com a pretensão de descobrir essa lacuna, resolveu-se realizar o presente trabalho.

2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DOS LACTILATOS

Os Estearoil-2-Lactil-Lactatos de Sódio (SSL) e Cálcio (CSL), também conhecidos como Lactatos de Sódio e Cálcio, são produtos resultantes da reação de dois ácidos orgânicos: o Ácido Estearico e o Ácido Láctico, apresentados como sais de Sódio (SSL) e Cálcio (CSL). Do ponto de vista molecular, a combinação desses dois ácidos pode resultar em vários arranjos estruturais, que formam a série homóloga, cuja fórmula geral está apresentada abaixo:



onde n pode variar de 1 a 5 (7). Consequentemente esses Lactilatos comerciais não são substâncias puras de composição constante pois além dessa mistura homóloga estão também presentes Palmítoil Lactilatos e diferentes quantidades de Ácido Palmítico, Estearico e Láctico, dependendo da pureza dos produtos reagentes e do processo tecnológico de fabricação.

THEWLIS (10) analisando a composição de quatro Estearoil-Lactilatos comerciais encontrou a composição mostrada na Tabela 1. Ainda em seu trabalho, esses emulsificantes foram adicionados a uma formulação de pão elaborada pelo processo Chorleywood e verificou o grau de complexação da forma monomérica do SSL com o amido e as proteínas da farinha, obtendo-se altos índices de recuperação de SLA¹, após o tratamento do pão elaborado, com alfa-amilase bacteriana seguido de proteases.

Tabela 1 - COMPOSIÇÃO DE VÁRIAS AMOSTRAS DE LACTILATOS COMERCIAIS

| Componente % | Amostra | | | |
|--------------------------|---------|--------|--------|--------|
| | I | II | III | IV |
| Ácido Láctico | 7,3 | 6,1 | 7,4 | 1,4 |
| Ácido Palmítico | 6,6 | 15,3 | 4,5 | 2,4 |
| Ácido Estearico | 15,7 | 30,9 | 29,4 | 19,3 |
| Ácido Palmítoil-Láctico | 16,0 | 11,0 | 10,8 | 4,6 |
| Ácido Estearoil-Láctico* | 23,7 | 19,0 | 36,8 | 39,1 |
| Cinzas | Na= 4,3 | Ca=4,3 | Na=4,1 | Na=4,3 |

Fonte: THEWLIS, B.H. (10), 1981
 (*) Forma monomérica, $n = 1$.

¹Forma ácida do Estearoil-2-Lactil-Lactato ou Estearoil-Lactilato de Sódio ou Cálcio.

Deve ser ainda observado que dentre os possíveis arranjos estruturais, até o presente, ainda não se conhece qual das formas dos Lactilatos apresenta maior poder de complexação com os componentes da farinha, ou se todas essas formas são igualmente eficazes em conferir as reconhecidas propriedades à massa de trigo, já comprovadas através de vários trabalhos (5, 8, 9, 11, 12, 13).

Comercialmente, os Lactilatos são apresentados tanto na forma simples (como Lactilato de Sódio ou Lactilato de Cálcio) ou na forma mista (mistura de ambos). Somente para efeito de ilustração apresenta-se na Tabela 2 as propriedades físicas do Estearoil-2-Lactil-Lactato de Sódio (SSL) simples de marca comercial Emplex*.

Tabela 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO ESTEAROIL-2-LACTIL-LACTATO DE SÓDIO (SSL)

| | | |
|-----------------------|---|--|
| Forma de apresentação | - | Pó de coloração creme |
| Sabor | - | Levemente ácido |
| Ponto de fusão (C) | - | 46 - 52 |
| Valor ácido | - | 60 - 80 |
| Número éster | - | 150 - 190 |
| Teor de sódio (%) | - | 3,5 - 5,0 |
| Solubilidade | - | Em água quente, álcool, propileno glicol, glicerina e óleos vegetais |

Fonte: PATCO - Technical Bulletin: Emplex.

Com relação às propriedades de dois Lactilatos puros, isolados, são conhecidas apenas os pontos de fusão de suas formas ácidas, ou seja, do Ácido Estearoil-Láctico (forma monomérica, mistura dos isômeros L e D, 58 - 61 C, segundo THEWLIS) e do Ácido Estearoil-2-Lactil-Láctico (forma dimérica, 66 - 69 C, segundo ELLIGER (4)).

Seria ainda oportuno questionar as vantagens do emprego alternativo do CSL e do SSL em panificação. Do ponto de vista tecnológico, parece não existir diferença na atuação de ambos na massa, pois ambos conferem aumento de volume do pão, maciez ao miolo, retardam o envelhecimento, além de serem agentes fortalecedores do glúten. Segundo TENNEY & SCHMIDT (9) "O CSL tem baixa capacidade de emulsificação em sistemas água - óleo, pois o íon Cálcio comunica um pequeno caráter hidrofílico à porção Acil-Lactilato de molécula". Entretanto, o SSL tem maior emprego em produtos de panificação como merengues, biscoitos, bolos, etc., porque além dele ser condicionador de massa, é um agente emulsificante desenvolvido para ser utilizado em produtos como alguns biscoitos semi-duros de alto teor de gordura (18-20%) onde o CSL não desempenha funções emulsificantes (estabilizantes) satisfatórias.

* A citação do nome desse produto não implica em recomendação para seu uso.

3 MÉTODOS QUÍMICOS PARA SUA QUANTIFICAÇÃO

A literatura registra poucos métodos de análise para o SSL e CSL encontrando-se disponíveis apenas dois métodos cromatográficos, um por cromatografia de camada delgada e outro por cromatografia gás-líquido, existindo também um método espectrofotométrico, apresentado apenas como nota de pesquisa.

3.1 Métodos cromatográficos

O primeiro método cromatográfico de quantificação do CSL ou SSL (mistura comercial) consiste na separação dessa mistura em placas de vidro cobertas com sílica gel adicionada de terra diatomácea, utilizando-se um sistema de solvente contendo Benzeno-Metanol-Ácido Acético (98; 1,5; 0,5; v/v/v). Em seguida os lipídios e os Lactilatos separados são revelados por oxidação com Ácido Sulfúrico 50% por 30 minutos a 200 C. Uma substância separada (em geral a que corresponde ao 2º RF em ordem crescente) é escolhida como "índice para quantificação por densitometria" em comparação com quantidades conhecidas do SSL ou CSL aplicadas sobre a placa nas mesmas condições de trabalho (3).

No método por cromatografia gás-líquido, THEWLIS (10) sintetiza a forma monomérica de SLA em escala de laboratório, a partir da reação do Lactato de Sódio a 60% com Cloreto de Estearoila, sendo posteriormente purificada em coluna cromatográfica. Essa forma monomérica consiste numa mistura de diastereoisômeros com ponto de fusão variando de 58 - 61 C. Em seguida uma quantidade desse padrão sintetizado (100 mg) é dissolvido em Etanol, acidificada e tratada com Diazometano. Após filtração e evaporação, o resíduo é dissolvido em 2,2,4-Trimetilpentano usando-se Sulfato de Sódio anidro como agente desidratante. Com o padrão em solução, aplica-se 0,1- 1,0 microlitros em Cromatógrafo a gás com coluna contendo Dietileno glicol succinato (DEGS) como fase líquida. O gás de arraste deve operar uma vazão de 1 ml/s, e a coluna deve estar aquecida a 180 C.

3.2 Método espectrofotométrico

A quantificação dos Lactilatos por espectrofotometria baseia-se na formação de um complexo colorido entre os Estearoil-Lactilatos com o sulfato de cobre amoniacal. Quando uma solução do SSL em clorofórmio é agitada com uma solução aquosa de sulfato cúprico amoniacal, após a separação de fases, faz-se a medida da absorbância do pigmento inorgânico colorido da fase aquosa (6).

4 MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS LACTILATOS EM PANIFICAÇÃO

Sem dúvida o efeito da atuação desses emulsificantes (a exemplo dos demais) são sentidos através da interação desses aditivos com os principais componentes da farinha, ou seja, com o amido e as proteínas. Assim discutir o mecanismo de atuação dos emulsificantes em panificação é falar da interação dos emulsificantes com esses componentes citados.

4.1 Interação dos Lactilatos com o amido

Especificamente em panificação, a interação dos Lactilatos com o amido tem um grande significado, pois esta interação (formação de complexos de inclusão) é apresentada como um dos principais agentes de retardamento do envelhecimento do pão, comumente quantificada através do aumento de dureza do miolo com o tempo.

A formação de complexos entre emulsificantes e a amilose (fração linear do amido) é um fenômeno já bem conhecido e bem estudado há vários anos. As primeiras observações do fenômeno foram feitas há 30 anos em estudos de complexação entre o amido de milho e ácidos graxos. Existe uma concordância geral por parte dos pesquisadores, de que a fração linear do amido (amilose) forma uma estrutura helicoidal na presença de agentes complexantes (iodo, butanol, ácidos graxos ou emulsificantes). A superfície interior da forma helicoidal é formada por grupos CH de natureza lipofílica, enquanto que na parte exterior, estão posicionados os grupos OH polares. A forma helicoidal é assim estabilizada pela penetração no interior da hélice, das cadeias dos hidrocarbonetos dos emulsificantes através de um processo irreversível, tornando o complexo irreversível, tornando o complexo formado, insolúvel em água (Figura 1).

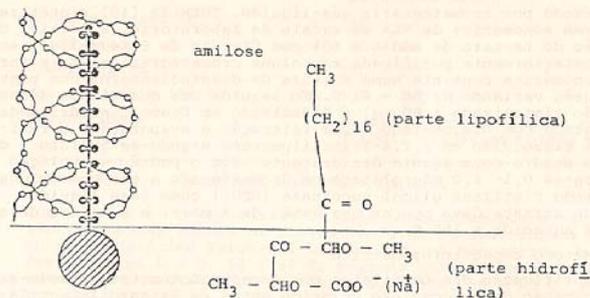


FIGURA 1 - Modelo de complexação da amilose (fração linear do amido) com o SSL

Esse modelo apresentado para mostrar o mecanismo de complexação dos emulsificantes com a amilose, exemplificado aqui com o sal sódico do Ácido Estearoil-Lactílico, explica porque teoricamente o sal de Cálcio (CSL) tem um índice de complexação com a amilose (Amilose Complexing Index - ACI = 65) inferior ao ACI do SSL, 72.

No sal de Cálcio, existem dois ânions lactilatos ligados ao cátion com possíveis impedimentos estéricos dificultando a penetração de grupos lipofílicos do CSL no interior da estrutura helicoidal da amilose. Entretanto do ponto de vista prático, essa diferença parece não ser notada.

A complexação com o amido é ainda dependente do pH e da temperatura do sistema, conforme ficou demonstrado por DE STEFANIS et alii (3) em estudo realizado sobre a translocação do SSL na massa (entre o amido e as proteínas) durante a elaboração de pão pelo processo esponja. Em sistemas modelo amido - SSL, eles verificaram que a 30 C, o SSL apresentava 8,1% de complexação em relação ao aditivo inicialmente adicionado, a 40 C - 35,1%; a 70 C - 62,2%; etc., chegando a 100% de complexação a 90 C, em sistemas com pH 5,35. Em outro experimento, a temperatura fixa de 60 C, eles verificaram que quando se aumentava o pH de 3,95 a 7,35, o índice de complexação variava de zero a 87,5%.

4.2 Interação dos Lactilatos com as proteínas da farinha

Sabe-se que os lipídios da farinha e os emulsificantes (CSL e SSL) são similares em estrutura molecular e nas características químicas e físicas, havendo assim a possibilidade desses emulsificantes interferirem na interação entre os lipídios da farinha e seus demais constituintes (2).

Baseado nessas observações, CHUNG (1) investigou essas interações estudando as mudanças experimentadas pelos lipídios de farinha durante o processo de mistura da massa; os efeitos combinados da mistura e dos emulsificantes (incluindo-se o SSL e CSL) sobre os componentes lipídicos e protéicos; e o efeito desses surfactantes na interação lipídio/proteínas/amido da farinha ao longo do desenvolvimento da massa até o ponto ótimo de mistura. Durante o processo de mistura dos surfactantes utilizados, SSL, CSL, EMG (monoglicéridos etoxilados), o SSL foi o emulsificante de maior capacidade de ligação com os componentes da farinha. Os emulsificantes utilizados formaram diferentes espécies de complexos macro-moleculares. O CSL e SSL formaram agregados, consistindo de um "complexo duplo", do tipo "complexo protéico/complexo amido" visualizado na Figura 2.

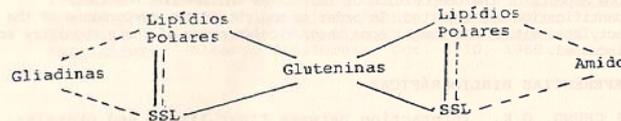


FIGURA 2 - Complexo proteína-complexo amido com o SSL (_____ ligações hidrofóbicas, ----- ligações hidrofílicas) segundo CHUNG (2).

Nesse complexo os Lactilatos servem como ligantes entre as gluteninas e o amido, assim também como com as gliadinas. Os Lactilatos são capazes assim de integrar num mesmo complexo, o glúten e o amido, produzindo massas que retrogradarão a uma menor velocidade.

Ainda foi verificado por DE STEFANIS et alii (3) que o SSL durante o cozimento do pão elaborado pelo processo esponja, transloca das proteínas para o amido conforme pode ser medido pelas porcentagens de complexação do SSL com as proteínas e o amido ao longo do processo de produção do pão. A Tabela 3 mostra com mais detalhes essa transferência do SSL das proteínas para o amido.

Tabela 3 - PORCENTAGEM DE SSL LIGADA A MASSA E AOS COMPONENTES DO PÃO NOS VÁRIOS ESTÁGIOS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO (PROCESSO ESPONJA)

| Estágio do processo | SSL não reagente ou fracamente ligado (%) | Solúvel em água (%) | Ligado às proteínas (%) | Ligado ao amido (%) |
|---------------------|---|---------------------|-------------------------|---------------------|
| Esponja | 97,7 | 5,4 | 1,9 | 0 |
| Massa | 38,4 | 8,8 | 50,6 | 2,2 |
| Pão | 13,7 | 0 | 14,5 | 71,8 |

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar do SSL e CSL terem larga tradição de uso comercial em panificação, pouco se conhece cientificamente a seu respeito com relação a seus mecanismos de aumento de volume do pão, o que faz com que eles confirmem maciez ao miolo, assim como sua interação com outros fatores de retardamento do envelhecimento do pão, ou como suas reconhecidas propriedades podem ser reduzidas ao acentuadas nos vários processos de fabricação do pão.

Abstract

Some aspects of the composition of lactylates and methods for their quantification are reported. In order to understand the performance of the lactylates within the dough, some theoretical aspects of their chemistry are discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 CHUNG, O.K. Interaction between flour lipids and proteins: effects of mixing and surfactants on lipid and protein components of dough and bread. Manhattan, 1973. Tese, Doutorado. Kansas University.
- 02 CHUNG, O.K. & TSEN, C.C. Changes in lipid binding and protein extractability during mixing in presence of surfactants. Cereal Chemistry, 52:549-559, 1975.
- 03 DE STEFANIS, V.A. et alii. Binding of crumb softness and dough strengtheners during bread making. Cereal Chemistry, 54(1):13-24, 1977.

- 04 ELLIGER, C.A. A convenient preparation of pure Stearoyl-2-Lactylic Acid. J.Agric.Food Chem., 27(3):527-8, 1979.
- 05 KAIMAL, T.N.B. & LAKSHMINARAYANA, G. Preparation of Sodium Stearoyl-2-Lactylate and its evaluation in Breadbaking. Journal of Food Science and Technology, 15:28-30, 1978.
- 06 SLACK, P.T. & PORTER, D.C. A novel method for the rapid determination of emulsifiers in foods. Chemistry and Industry, 23:896, 1983.
- 07 SSL: WHEAT BOARD ASSESSMENT. Food Industry in South Africa, May./Jun. 33-9, 1985.
- 08 TENNEY, R.J. & SKILLICORN, A.T. Comparative effects of Sodium Stearoyl-2-Lactylate and various emulsifiers in simple oil-water emulsions and food systems. Food Product Development, Aug./Sep., 1972.
- 09 TENNEY, R.J. & SCHMIDT, D.M. Sodium Stearoyl-2-Lactylate: its functions in yeast-leavened bakery products. Bakers Digest, 42(6):38-42, 1968.
- 10 THENLIS, B.H. The fate of Stearoyl Lactylates when used in bread making. J.Food Aqri., 32:129-33, 1981.
- 11 THOMPSON, J.B. & BUDDMEYER, B.P. Improvement of flour mixing characteristics by a Stearoyl Lactylic Acid Salt. Cereal Chemistry, 31:296-302, 1954.
- 12 TSEN, C.C. & HOOVER, W.J. The shortening-sparing effect of Sodium Stearoyl-2-Lactylate and Calcium Stearoyl-2-Lactylate in bread baking. Bakers Digest, 45(3):38-40, 1971.
- 13 TSEN, C.C. The action of surfactantes on flour protein in relation to their dough strengthening effect. Proceedings Annual meeting of the American Bakers Association - Technical Liaisin Committee with United Department of Agriculture. Albany, California, Oct. 8-10, 1969.