UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Saúde Pública

ADITIVOS PARA ALIMENTOS SOB O ASPECTO TOXICOLÓGICO

Tese de Mestrado
ANTONIA MATTOS SIMÃO

São Paulo

1977

BIBLIOTECA
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SP - 8

*A presente tese foi elaborada com a orientação
do Professor Doutor Homero Fonseca, da Escola
Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", da
Universidade de São Paulo.*

Desejamos manifestar nosso apreço e gratidão,

Ao Professor Doutor Homero Fonseca, da Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", que nos orientou na execução deste trabalho.

Ao Professor Dr. Alfredo Reis Viegas, da Faculdade de Saúde Pública, pelo estímulo e simpatia com que nos distinguiu.

A Professora Dra. Ivete Viegas, da Faculdade de Saúde Pública, pela sua solidariedade e afetuosa demonstração de amizade.

Ao Professor Dr. João Pessoa de Paula Carvalho, da Faculdade de Saúde Pública, pelas suas sugestões e observações.

Ao Professor Dr. José Carlos Seixas, da Faculdade de Saúde Pública, pelo entusiasmo que nos despertou para o assunto e pela sugestão do tema.

Ao Professor Dr. Salim Simão, da Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", pelo seu constante apoio e permanente interesse.

Ao Doutor Fauze Carlos, Diretor do Instituto Butantã, pela sua calorosa simpatia pelos nossos estudos.

À Doutora Maria Eliza W. de Almeida,
Diretora de Alimentos, do Instituto Adolfo Lutz, com
quem trabalhamos durante alguns anos, na área de aditi-
vos, pela oportunidade que nos proporcionou para o de-
senvolvimento destes estudos.

Ao Químico Odair Zenebon, do Institu-
to Adolfo Lutz, pela colaboração na execução da parte
experimental.

A todos que direta ou indiretamente,
colaboraram para a execução deste trabalho.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITO DE ADITIVOS E DIFERENTES CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO	11
2.1 Conceituação de Aditivo	11
2.2 Classificação dos Aditivos	13
2.2.1 Classificação de FURIA et alli	13
2.2.2 Classificação de Oser	13
2.2.3 Classificação de BORGSTROM.....	14
2.2.4 Classificação de MRAK (134)	21
2.2.5 Classificação segundo o Comitê de Proteção de Alimentos	23
2.2.6 Classificação de aditivos na Legislação Brasileira (20)	24
2.2.6.1 Código para rotulagem (aditivos <u>intencionais</u>) D.O.U. - 16-3-1965(20)	26
2.2.6.2 Aditivos Incidentais	29
2.3 Critério de Abordagem	35
3. CORANTES	37
3.1 Introdução	37
3.2 Colour Index (175)	42
3.3 Classificação dos Corantes	45
3.3.1 Corantes vegetais	46
3.3.2 Corantes sintéticos	48

3.3.2.1 Classificação toxicológica dos corantes sintéticos	48
3.3.2.2 Classificação dos corantes sintéticos utilizados em alimentos no que concerne à identificação, uso e cor	50
3.3.2.3 Classificação dos corantes sintéticos com relação à função química	51
3.4 Conclusão	55
4. CONSERVADORES	60
4.1 Introdução	60
4.2 Conservadores	64
4.2.1 Conceito de Conservadores	64
4.2.2 Observações Gerais	64
4.3 Conservadores permitidos	65
4.3.1 Benzoato de sódio	65
4.3.2 Ácido p-hidroxibenzóico e seus ésteres (parabéns)	68
4.3.3 Ácido sórbico e seus sais de sódio e potássio	71
4.3.4 Ácido propiônico e seus sais.....	72
4.3.5 Dióxido de enxofre (SO ₂) e sulfito)...	73
4.3.6 Ácido acético e acetatos	76
4.3.7 Nitritos e Nitratos	77
4.4 Nitrosaminas	79

	Pág.
4.4.1 Formação de Nitrosamina	81
4.5 Antibióticos	82
4.5.1 Antibióticos como aditivos intencio- nais	85
4.6 Conclusão	90
5. ANTIOXIDANTES	93
5.1 Introdução	93
5.2 Oxidação Lipídica: Conceitos e Tipos de Oxidação	96
5.3 Oxidação térmica de óleos	100
5.4 Antioxidantes102.....	102
5.4.1 Conceito de antioxidantes	102
5.4.2 Mecanismo de ação de antioxidantes..	103
5.5 Sinergismo e Quelação	105
5.6 Aspecto Toxicológico	106
5.7 Produtos de oxidação de gorduras e seu me- tabolismo	107
5.7.1 Peróxidos	107
5.7.2 Relação entre o grau de gravidade da arteriosclerose da aorta e o conteú- do de peróxidos	108
5.7.3 Produtos Tóxicos	110
5.8 Atividade Carcinogênica de Gorduras Aque- cidas	111
5.9 Conclusão	111

	Pág.
6. ACIDULANTES	117
6.1 Introdução	117
6.2 Escolha do ácido apropriado	117
6.3 Efeito do pH na esterilização de alimentos..	120
6.4 Acidulantes no processamento de alimentos...	122
6.5 Considerações sobre os ácidos permitidos....	124
6.5.1 Ácido acético	124
6.5.2 Ácido adípico	125
6.5.3 Ácido cítrico	126
6.5.4 Ácido fosfórico (Ácido ortofosfórico).	128
6.5.5 Ácido fumárico	129
6.5.6 Ácido lático	130
6.5.6.1 Yogurt	131
6.5.7 Ácido málico	132
6.5.8 Ácido propiônico	134
6.5.9 Ácido sórbico	136
6.5.10 Ácido succínico	138
6.5.11 Ácido tartárico	138
6.6 Legislação	139
6.7 Acidulantes permitidos (D.O.U.-14-5-1971)...	141
7. SEQUESTRANTES	145
7.1 Importância e Mecanismos de Ação em Alimen- tos	145
7.2 Uso de sequestrantes em alimentos	146
7.2.1 Estabilização de gorduras e óleos.....	147
7.2.2 Sequestrantes em bebidas e produtos de laticínios	150

	Pág.
7.2.3 Produtos de carne	151
7.3 Sinergismo (Mecanismo de Ação)	152
7.4 Exemplos de Sinergistas e Limites Máximos	
Permitidos em Alimentos	152
8. GCMAS	154
8.1 Introdução Geral	154
8.2 Gomas Naturais	163
8.2.1 Extratos de Plantas Marinhas	163
8.2.2 Exsudatos e Extratos de Plantas	175
8.2.3 Gomas de sementes	185
8.3 Gomas modificadas ou semi-sintéticas	189
8.4 Gomas sintéticas	192
8.5 Gelatina	193
8.5.1 Gelatina como Aditivo	194
9. FRAÇÕES DO AMIDO E DERIVADOS.....	199
9.1 Amido	199
9.2 Propriedades da amilose e usos adicionais....	202
9.2.1 Complexos	204
9.2.2 Derivados: Ésteres	205
9.2.3 Aplicações em Alimentos	205
9.3 Propriedades da amilopectina e usos adicio-	
nais	207
9.3.1 Aplicações da amilopectina	207
9.4 Dextrina	208
9.4.1 Aplicações das Dextrinas	210

10.	AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE	211
10.1	Introdução: Importância dos agentes ativos de superfície na tecnologia de alimentos.	211
10.2	Ocorrência natural de agentes ativos de su perfície	212
10.3	Definição ou Conceituação	212
10.4	Diferentes funções dos agentes ativos de superfície	215
10.4.1	Umectantes de superfícies cerosas..	215
10.4.2	Hidratação por capilaridade	215
10.4.3	Hidratação de pó aglomerado.....	216
10.4.4	Dispersão	216
10.4.5	Emulsão	216
10.4.6	Suspensões	217
10.4.7	Espessantes ou modificadores de vis cosidade	217
10.4.8	Lubrificação	217
10.4.9	Complexação	218
10.5	Métodos de Seleção de um Surfactante	218
10.6	Classificação dos compostos tensoativos com base no seu equilíbrio hidrofílico- lipofílico	219
10.7	Estrutura química de alguns agentes ati- vos de superfície	222
11.	POLIÓIS	228

11.1 Atividades da água (a_w)	228
11.1.1 O papel da água em alimentos	228
11.1.2 Atividades da água e crescimento de microrganismos	229
11.1.3 Conceito de atividades da água	238
11.1.4 Efeito da atividade da água	239
11.1.5 Água ligada e livre	242
11.1.6 Alimentos com teor de umidade interme- diário	243
11.1.7 Determinação do a_w	245
11.2 Polióis	246
11.2.1 Introdução	246
11.2.2 Ocorrência	246
11.2.3 Propriedades físicas	247
11.2.4 Razões para uso dos álcoois polidroxi- lados em alimentos	248
11.2.4.1 Modificadores de cristalização	249
11.2.4.2 Umectantes	249
11.2.4.3 Plastificantes	250
11.2.4.4 Viscosidade	250
11.2.4.5 Gosto	251
11.2.4.6 Ação solvente	251
11.2.4.7 Auxiliares de reidratação	252
11.2.4.8 Alimentos dietéticos	252
11.2.5 Determinação do conteúdo de umidade	252
11.2.5.1 Método termovolumétrico	253
11.2.5.2 Métodos por cromatografia a gás	254
11.2.5.3 Ressonância Magnética Nuclear	254

	Pág.
11.2.5.4 Condutividade	254
11.2.5.5 Capacitância: $C = \frac{1}{V} \cdot q$	255
12. FLAVORIZANTES	267
12.1 Introdução	267
12.2 Histórico	267
12.3 Mecanismo sensorial e estrutura química dos flavorizantes	269
12.4 Estrutura química e "flavor" (gosto).....	271
12.5 Biogênese	273
12.6 Nomenclatura e classificação dos ingredien <u>t</u> tes do "flavor"	274
12.7 Conclusão	276
12.8 Parte Experimental	278
12.9 Potenciadores de "flavor"	290
12.10 Monoglutamato de sódio sob o ponto de vista de Saúde Pública	292
13. EDULCORANTES	296
13.1 Introdução	296
13.2 Aspectos toxicológicos	297
13.3 Sacarina sob o aspecto toxicológico	300
13.4 Estrutura química	302
13.5 Observações com relação ao uso de ciclamato e sacarina	303
13.6 Conclusão	304
14. ADITIVOS ACIDENTAIS	305

	Pág.
14.1 Praguicidas	305
14.1.1 Resíduos em alimentos processados....	308
14.1.2 Protetores de sementes	309
14.1.3 Produtos químicos usados como pulve- rizes após a colheita	310
14.1.4 Resíduos agrícolas	311
14.2 Antibióticos	314
14.3 Hormônios	315
14.4 Tratamento da cultura de frutas	315
14.5 Propelentes	316
14.6 Agentes desinfetantes	316
14.7 Detergentes	317
14.8 Defumação	318
14.9 Biosfera aquosa	318
14.9.1 Efeitos de gosto e odor	319
14.9.2 Aditivos químicos em águas para abas- tecimentos industriais ou em caldei- ras	320
14.10 Óleos minerais	321
14.11 Elementos de traços	321
14.11.1 Arsênio	322
14.11.2 Cádmio	323
14.11.3 Estudos dos recipientes alimenta- res em matéria plástica	324
14.11.4 Chumbo	325
14.11.5 Cobre	326
14.11.6 Estanho	328
14.11.7 Mercúrio	329
14.11.8 Níquel	331

14.11.9 Zinco	332
14.11.10 Outros elementos	333
15. LEGISLAÇÃO.....	335
15.1 Introdução	335
15.2 Legislação de Alimentos em Outros Países....	336
15.2.1 Legislação nos Estados Unidos	336
15.3 Legislação no Canadá	343
15.4 Código Latino-Americano de Alimentos	344
15.5 Legislação do Reino Unido	345
15.6 Legislação da Alemanha-Occidental	346
15.7 Codex Alimentarius	347
15.8 Os Aditivos na Legislação Brasileira	351
16. CONCLUSÕES	358
SUMÁRIO	361
SUMMARY	362
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	363

1. INTRODUÇÃO

Conceitua o Código Nacional de Saúde, pelo Decreto Lei nº 986 de 21 de outubro de 1969(22) que "Alimento é toda substância ou mistura de substâncias, no estado sólido, líquido, pastoso ou qualquer outra forma adequada, destinado a fornecer ao organismo humano os elementos normais à sua formação, manutenção e desenvolvimento".

A totalidade dos alimentos é constituída de substâncias químicas denominadas glicídios, protídios, lipídios, vitaminas, sais minerais e água. Além desses componentes naturais dos alimentos, produtos químicos adicionais podem ser incorporados, direta ou indiretamente, durante o cultivo, estocagem ou processamento.

Esses produtos adicionados intencionalmente durante o processamento do alimento ou em fases anteriores podem permanecer como resíduos não previstos. Toda a presença de substâncias estranhas nos alimentos industrializados tem sido imputada à área de jurisdição dos aditivos, constituindo pesado fardo, decorrente dos exaustivos controles analíticos de todos esses materiais. São na maioria das vezes constituídos de traços de substâncias químicas determinados em poucos laboratórios do mundo, requerendo técnicos altamente especializados e aparelhos de alto custo (análise instrumental), ao contrário dos contaminantes biológicos, detectáveis por meio de microscopia e processos de culturas.

O aditivo químico ou aditivo alimentar é objeto de preocupação mundial dado o aspecto atual da tecnologia de alimentos. De acordo com um Comitê Mixto da FAO/OMS * "Aditivos alimentares são matérias não nutritivas que se incorporam intencionalmente aos alimentos, em geral em pequena quantidade, para melhorar seu aspecto, seu sabor, suas consistências ou suas propriedades de conservação"(45). Todavia, "o aumento crescente do número de produtos químicos que se empregam ou se pretende empregar nos alimentos ou sobre estes, impõe às autoridades sanitárias e outros organismos oficiais a obrigação de decidir se tais substâncias devem ou não ser empregadas"(45)

Com relação à inocuidade do emprego de aditivos alimentares FAO/OMS* estabelece: "A inocuidade de um aditivo alimentar está relacionada com um determinado coeficiente de segurança que se baseia no conhecimento do coeficiente máximo de ingestão que não produz reação desfavorável em animais de experimentação.

Ao estabelecer-se, porém, critério de inocuidade de um produto, deve-se ter em conta que podem existir grupos em uma população determinada que, devido ao estado fisiológico ou de enfermidades orgânicas, sejam especialmente sensíveis ao aditivo de que se trata. Em tais grupos figuram os que sofrem de diversas afecções crônicas como por exemplo desnutrição, parasitoses e certos estados degenerativos. É, pois, evidente que o estudo e os ensaios de laboratório de uma substância e o assessoramento cientí-

*Food Agriculture Organization/Organizacion Mundial de La Salud.

fico relativo a seu emprego pode muito bem variar de um país para outro. Em alguns países, empregam-se os aditivos sem a garantia consequente de seu estudo adequado." (41)

É este um dos aspectos que pretendemos desenvolver em nosso trabalho. É evidente que os "aditivos podem contribuir muito para a conservação de alimentos e podem ajudar a impedir o desperdício de excedentes de safras. Em países de insuficiente desenvolvimento econômico, a falta de instalações modernas de armazenamento, a insuficiência de transporte, de meios de comunicações, pode haver a necessidade de aumentar o emprego de determinados aditivos para a conservação de produtos alimentícios. Por sua vez, em regiões tropicais, em que a elevada temperatura ou umidade favorecem o ataque microbiano e a intensidade do ritmo de desenvolvimento de processos de oxidação, os aditivos devem ser empregados para completar a eficácia dos métodos tradicionais de conservação de alimentos. Portanto, à medida em que provavelmente há necessidade dos aditivos alimentares, a sua natureza variará consideravelmente de uma região para outra e de um país para outro". (45)

O aumento da capacidade de conservação ou estabilidade de um produto é um dos Princípios Gerais que regulam o emprego de Aditivos Alimentares (FAO/OMS). (45)

Há, porém, determinados aditivos cujo uso deve ser limitado e em torno do qual exercido controle legal. Eles podem se tornar verdadeiros poluidores dos alimentos.

É frequente nos jornais e revistas a expressão poluição atmosférica, hídrica, sonora, etc. Numa Faculdade de Saúde Pública é natural, portanto, que se estudem aditivos alimentares como possíveis poluidores de alimentos e que se cogite de levá-los ao conhecimento público, a exemplo do que se faz em países altamente desenvolvidos.

São oportunas as observações irônicas de LUCKEY(121) :a mistura pronta ou o bolo que compramos na confeitaria(EUA) provavelmente, contem mais de quinze (15) espécies de aditivos. Alguns não deixam resíduo no bolo, sendo todos declarados como seguros, quando usados convenientemente, e todos são úteis na manufatura com relação ao gosto, odor e aspecto, pois, as crianças gostam de açúcar, condimentos e de tudo quanto é belo, principalmente colorido.

Eis como é feito o bolo: As sementes de trigo foram tratadas com fungicidas mercuriais para evitar parasitas. Às plantas se pode dar uma dose de inseticida principalmente malation ou paration. Para matar insetos os grãos receberam na colheita um fumegante tetracloreto de carbono, bissulfeto de carbono etc. e um outro protetor principalmente metoxicloro.

Farinhas requerem um produto químico como alvejante, cloro ou cloreto de nitrosila são os comumente usados. Produtos químicos para enriquecimento, tiamina, riboflavina, niacina e ferro são acrescentados co-

mo armas contra a deficiência de vitaminas. Fermento em pó e sal contêm agentes antiuementantes como silicato de cálcio.

O amido foi alvejado com permanganato de potássio.

A manteiga ou banha usada deve conter necessariamente antioxidantes como BHT - butilhidroxitolueno, para conservá-la adequadamente contra a rancidez; um mínimo de emulsificante e espassante para melhorar a textura, auxiliar no crescimento do bolo, etc. Entre os emulsificantes comuns, temos: mono e diglicerídios de ácidos alifáticos e lecitina. A clara de ovo nos bolos comerciais contém outros emulsificantes ou agentes ativos de superfície (hipotensores) como ácido cólico e citrato de trietila.

Em seguida um enzima é usado, como agente de fermentação. Conjuntamente flavorizante naturais e sintéticos são acrescentados como um aperfeiçoamento natural e o "glacê" da cobertura do bolo pode ter para torná-lo mais bonito um corante.

Finalmente para evitar bolor, um bolo comercial deve conter um ou mais conservadores: propionato de sódio, propionato de cálcio ou sorbato de sódio.

O "glacê" pode conter os seguintes ingredientes e aditivos: açúcar, dextrose, xarope de milho, trigo e maizena, leite em pó desengordurado, água, sal, manteiga com antioxidante, chocolate processado com flavo-

rizantes naturais, lecitinas, pectina ou goma de celulose (carboximetilcelulose sódica) que é um espesante, monoglicerídeo ou diglicerídeo, polissorbato (surfactantes) sorbato de potássio, fosfato de sódio, citrato ou estearato de sódio, ácido cítrico e possivelmente corante artificial. Se um vaporizador a jacto (pintura a revolver) fosse usado, o propulsor poderia não ser ouvido (desde que se adaptasse um silenciador). Igualmente anônimos são os ingredientes do sorvete que pode ter integrado o bolo". Isto ocorre nos Estados Unidos onde a fiscalização é rigorosa e a ética profissional observada, o interesse da coletividade é respeitado, o que não acontece em outros países menos desenvolvidos em que a fiscalização é menos atuante, a manufatura de alimentos é de baixo padrão técnico e a ganância desenfreada. Até mesmo a aparência do estabelecimento deixa muito a desejar, sob o ponto de vista de instalação e higiene.

Os aditivos, entretanto, são necessários para produzir eficientemente e em abundância alimentos de alta qualidade, constituindo um marco na vida da humanidade, principalmente, dos Estados Unidos.

Todo esforço possível para produção e distribuição de alimentos se faz necessário para alimentar a próxima geração que será o dobro da atual

O alimento, porém, é um vasto campo que requer pesquisa e fiscalização permanentes, para salvaguarda da economia das nações e bem estar da saúde do ho-

mem. Nos Estados Unidos organizações, tais como a "The Food and Drug Law Institute Inc." patrocinam anualmente reuniões e seminários com a indústria e governo, e publicações de pesquisas em revistas e livros. A "Manufacturing Chemist's Association Inc." mostra ao público pouco esclarecido a enorme participação da indústria na contribuição da "Food Protection Committee of Food and Nutrition Board of National Academy of Science and the Research Council" e as atividades educacionais da indústria.

Intercâmbio entre governo e indústria é aproveitado por meio de publicações da FDA papers* revista oficial de "Food and Drug Administration".**

A indústria de alimentos desse país é uma das mais esclarecidas e progressistas do mundo. Há perto de 30 milhões de pessoas empregadas no campo da alimentação e agricultura. Para prover as necessidades nestes setores há cerca de 500 (quinhentas) diferentes especializações. Usualmente investigam-se e resolvem-se problemas em potencial, antes que leis necessárias sejam criadas.

Um dos principais objetivos da regulamentação é proporcionar ao povo cada vez mais segurança, alta qualidade e baixo custo dos alimentos. Não é de se admirar que outros países tenham aprendido com os Estados Unidos.

Cabe, ainda, as autoridades sanitárias e às indústrias esclarecer a comunidade no sentido de cor

* FDA Consumer (a partir de 1972).

** Administração de Alimentos e Drogas.

roborar na execução das leis.

Permite-se nos Estados Unidos o uso de produtos químicos em alimentos para o aperfeiçoamento da tecnologia alimentar, quando eles são seguros ao nível destinado.

"Um dos problemas principais referentes aos aditivos alimentares é a inspeção e vigilância satisfatórias de seu emprego. Em muitos países esta missão fica a cargo de organismos ou departamentos especiais e em alguns existem, além disso, centros científicos, que contribuem para este trabalho. Outros muitos países, sem dúvida, não dispõem de um mecanismo adequado, mediante o qual as autoridades sanitárias podem ocupar-se eficazmente deste problema. Ressalta-se, ainda que as soluções que podem ser efetivas em um país, não são necessariamente aplicáveis em outro, pois, a natureza dos alimentos consumidos e o tipo de vida de uma para outra região variam sensivelmente. É evidente que certos grupos de países podem por-se de acordo com certas listas de aditivos alimentares, o que seria desejável, pois, representaria uma contribuição valiosa para o fomento do comércio internacional". (45)

* O Comitê da FAO/OMS recomenda insistentemente que os alimentos para crianças sejam preparados, se possível, sem aditivos alimentares. Se um aditivo alimentar for necessário em alimento para crianças, deverá ter-se

muito cuidado na eleição do aditivo e na dose em que será empregado.

"Jamais se insiste bastante em que os aditivos alimentares somente deverão ser usados quando necessários e que a concentração empregada não deverá exceder a concentrações mínimas, certamente eficazes na boa prática tecnológica"(41)

Com a finalidade de chamar a atenção sobre determinados aspectos do problema de aditivos alimentares propusemo-nos:

1. Conceituá-los, já que esse tópico é bastante controvertido, principalmente no que se refere a aditivos acidentais.
2. Classificá-los de acordo com o Código Nacional de Saúde e segundo alguns autores estrangeiros.
3. Descrever sucintamente as diversas classes dos aditivos alimentares, segundo seu aspecto químico e toxicológico.
4. Por meio de mecanismos bioquímicos de alteração de alimentos evidenciar a importância de seu uso.
5. Apresentar com exemplo prático alguns aspectos da análise dos aditivos.

6. Expor esquemáticamente a legislação de alguns países e do Brasil.

7. Conclusões.

Segundo o esquema dos trabalhos de Mestrado, o presente é uma monografia. Inserimos, entretanto, uma parte experimental para dar ênfase às dificuldades da parte analítica.

Cumpre-nos esclarecer, ainda, que a finalidade deste trabalho não é fazer alarde mas, apenas, de chamar a atenção:

1. para o uso indiscriminado de adititivos;
2. para aqueles que exigem vigilância especial;
3. para que as autoridades em Saúde Pública se sensibilizem e fiquem alertas quanto aos seus efeitos nocicivos.

De acordo ainda com a OMS, os hã-bitos alimentares de um povo, estão condicionados mais ao problema de educação que ao de legislação.

O presente tema é, portanto, da alçada de higiene de alimentos e com esse critério o desenvolvemos.

2. CONCEITO DE ADITIVO E DIFERENTES CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO

2.1 CONCEITUAÇÃO DE ADITIVO

O Decreto-Lei Federal nº986 de 21 de outubro de 1969 (22) , conceitua:

Aditivo intencional é toda substância ou misturas de substâncias dotadas ou não de valor nutritivo, adicionada ao alimento com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, modificar ou manter seu estado físico geral ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação de alimento.

Aditivo incidental é toda substância residual ou migrada, presente no alimento em decorrência dos tratamentos prévios a que tenham sido submetidos a matéria prima alimentar e o alimento "in natura" e do contato do alimento com os artigos e utensílios empregados nas suas diferentes fases de fabrico, manipulação, embalagem, estocagem, transporte ou venda.

No entender de LUCKEY(121) um aditivo alimentar é uma substância, ou mistura de substâncias, ou mesmo qualquer material básico alimentar que está presente em um alimento como resultado de qualquer aspecto de produção, processamento, estocagem ou embalagem. Este conceito de aditivo alimentar exclue o de aditivo accidental. O "Comitê de Proteção ao Alimento do "National Council" dos EUA, porém, admite o conceito de aditivo accidental.

O termo aditivo alimentar significa qual quer substância de uso intencional da qual resulta ou pode razoavelmente ser esperado, direta ou indiretamente, um componente que pode afetar as características de qualquer alimento.

O conceito inclui, portanto, substâncias usadas intencionalmente na produção, manufatura, embalagem, preparação, tratamento, beneficiamento, transporte, ou alimentos conservados por tratamento com qualquer fonte de radiação.

Em termos de alimentos manufaturados um aditivo alimentar pode ser definido como uma substância ou mistura de substância, outro elemento básico de gêneros alimentícios, que está presente no alimento como resultado de premeditada manipulação no processamento, estocagem ou empacotamento do alimento. O termo não inclui produtos químicos agrícolas acrescentados durante o cultivo ou colheitas de vegetais ou nas rações de animais, que podem permanecer nos produtos alimentícios como resíduos (aditivo acidental) indesejáveis contaminantes de alimentos manufaturados. Algumas vezes a esse grupo de aditivos é dada a designação de aditivos acidentais, um lamentável e enganoso termo, já que estas substâncias, frequentemente constituindo um risco à saúde, não são um aditivo no senso técnico do termo (17)

Em senso lato, um aditivo pode ser nutritivo ou não, pode ser fisiologicamente ativo ou inerte; pode ser meramente acidental não servindo para propósitos úteis no produto final.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS ADITIVOS

2.2.1 Classificação de FURIA et alii

FURIA et alii (81) para fins didáticos, agrupa os aditivos nas seguintes categorias:

1. Corante alimentares
2. Enzimas
3. Vitaminas e Amino Ácidos
4. Antimicrobianos
5. Antioxidantes
6. Acidulantes
7. Sequestrantes
8. Gomas
9. Amido e derivados
10. Agentes ativos de superfície
11. Alcoóis polihidroxilados
12. Flavorizantes naturais e artificiais
13. Potenciadores de "flavor"
14. Adoçantes não nutritivos

Frisa na sua conceituação que a classificação apresentada em detalhes é comparável ao sistema simplificado de Oser (121) que fornece uma visão global inferior.

2.2.2 Classificação de Oser

a) Aditivos alimentares intensionais:

Agentes

1. Nutritivos

2. Manutensores do frescor - conservadores

3. Agentes sensoriais

4. Auxiliares do processamento

b. Aditivos alimentares incidentais ou acidentais

Como aditivos alimentares intencionais ou aditivos diretos entende-se que cada composto desse grupo é propositadamente acrescentado para uma função específica, de acôrdo com requisitos legais.

Para dar uma visão global FURIA et alii (81) fornecem uma lista dos compostos usados de acordo com as classes funcionais:

30 conservadores (preservativos); 28 antioxidantes; 44 sequestrantes; 85 hipotensores ou agentes ativos de superfície; 31 estabilizantes; 24 branqueadores e agentes de maturação; 60 tampões, ácidos, álcalis; 35 corantes; 9 adoçantes especiais; 116 suplementadores (nutrientes), 720 compostos flavorizantes; 357 matérias flavorizantes naturais; 158 materiais conceituados como indefinidos.

2.2.3 Classificação de Borgstrom

BORGSTROM (17) considera como principais as seguintes categorias básicas de aditivos: 1. Preservativos; 2. Suplementos nutricionais; 3. Corantes; 4. Agentes flavorizantes; 5. Agentes que modificam as propriedades funcionais; 6. Auxiliares de processamento; 7. Agentes controladores de umidade; 8. Acidulantes e alcalinizantes; 9. Agentes controladores de atividades fisiológicas.

1. Preservativos são usados para prevenir as alterações microbiológicas, as transformações químicas e infestações de insetos.

As transformações de substâncias químicas podem envolver uma variedade de reações, incluindo o escurecimento não enzimático, descoloração, mudança de textura, perda de "flavor" e rancificação. (Diversos produtos químicos são usados para retardar ou inibir tais reações.

2. Suplementos nutricionais são acrescentados em farinhas, incluindo tiamina, riboflavina e ferro. Enriquecimento do pão através da farinha é praticado em muitos países para assegurar adequada nutrição. Um outro exemplo é o iodo acrescentado ao sal (NaCl) para prevenir o bócio.

3. Corantes naturais e sintéticos são agentes empregados para evidenciar nos alimentos sua aparência característica e para garantir-lhes a consistência da cor.

4. Agentes flavorizantes: uma das razões mais importantes para o uso de aditivos consiste em melhorar ou estabilizar o "flavor". Tais agentes compreendem um maior e mais diversificado grupo.

O glutamato monossódico pertence a uma categoria especial sendo acrescentado para realçar mais o "flavor" não conferindo gosto especial (Potenciador de "flavor").

5. Um número razoável de produtos químicos é usado para melhorar as propriedades funcionais dos alimentos, entre os quais se incluem agentes estabilizantes, anti-umectantes, substâncias alvejantes, emulsificantes, espessantes e maturadores.

Antiumectantes e alvejantes são usados na moagem em indústria de fermento e farinha. Farinha de trigo recentemente moída tem uma cor amarelada. O uso de produtos químicos apressa o processo natural de branqueamento de farinha e padroniza o produto, obtendo-se farinhas de alta qualidade.

Emulsificantes permitem a dispersão em pequenas partículas de um líquido no outro. Eles constituem pré-requisitos para temperos de saladas, maioneses etc.

6. Aditivos alimentares, que podem ainda ser classificados como auxiliares de processamento são os produtos químicos utilizados para remover materiais estranhos, compostos com ligações metálicas (quelantes) e agentes antiespumíferos. Detergentes são usados para facilitar a remoção de sujeira e insetos.

7. Produtos químicos empregados para aumentar e decrescer níveis de umidade como a glicerina que é usada em doces e em gelatina como umectante.

8. Vários ácidos, álcalis e sais são acrescentados em alimentos para obter-se um pH desejável, que

por sua vez pode estar relacionado com gosto, preservação ou estabilidade.

9. Produtos químicos que controlam atividades fisiológicas são aplicados em produtos frescos e agem como amadurecedor ou agentes antimetabólicos. O gás etileno, por exemplo acelera o amadurecimento de melões, bananas, peras, maçãs, etc. Por outro lado a hidrazida maleica (MH-30) previne o brotamento de batatas.

BORGSTROM (17) classifica e enumera os seguintes aditivos incidentais:

"Os aditivos incidentais são indesejáveis contaminantes e sua presença em alimentos é tolerada dentro dos limites mínimos estabelecidos pela FAO e pela WHO.

Como produtos químicos contaminantes, frequentemente chamados de aditivos incidentais (acidentais) ou indiretos, incluem-se os seguintes:

I. Radioisótopos

65	90	89	137	131	140
Zn	Sr	Sr	Cs	I	Ba e outros

II. Contaminantes

a) Lubrificantes e óleos minerais sobre produtos agrícolas;

b) Produtos químicos poluentes encontrados em alimentos cuja fonte de abastecimento seja a água (peixes, etc.): 1. creosoto; 2. pesticidas; 3. produtos químicos industriais tóxicos; 4. radioisótopos.

III. Resíduos de produtos químicos agrícolas

a) em plantas:

1. inseticidas; 2. fungicidas; 3. herbicidas; 4. agentes ou substâncias químicas que agem sobre brotos; 5. rodenticidas; 6. desinfetante; 7. desfolhante; 8. promotores de crescimento em plantas - hormônios de plantas; 9. desseccantes; 10. protetores de grãos (fumegantes).

b. em animais domésticos

1. antibióticos: penicilina, estreptomicina, tetraciclina, polimixina, bacitracina; 2. hormônios: estilbestrol; 3. outros medicamentos para animais domésticos; 4. aditivos de rações.

IV. Fumegantes

Brometo de metila, ácido prússico, etc.

V. Detergentes

a) água (via aquosa)

b) via maquinárias e equipamentos.

VI. Cloro (Cl_2)

VII. Material para embalagem "como migrantes" ou seja como veículo de contaminação de alimentos.

a) estabilizantes: fosfato de magnésio, salicilato de magnésio, estearato de cálcio e magnésio, silicato de sódio, fosfato de sódio, ricinoleato cálcio, heptenoato de cálcio;

b) plastificantes: ricinoleato, adipato, tricresilfosfato, fosfato de tricresila, fosfato de etil hexil difenila, óleo de antraceno, ftalato de dibutila;

c) antioxidantes: 2,6 - Di-terc.butil o-cresol ou DBPC;

d) adesivos;

e) agentes fungicidas (preservativos de madeira): Cu-8-quinoleato;

f) composto para vedação e revestimento (migrantes):

g) corantes: óxido de ferro, sulfato de cádmio;

h) propulsores;

i) tintas e corantes para impressão.

VIII. Revestimento de alimentos (frutos, batatas) cêras e óleos minerais

IX. Tratamentos da superfície dos alimentos

- a) inibidores dos efeitos de tratamentos de superfície de alimentos: difenilamina (DPA);
- b) inibidores de fungos, tais como boratos, etc.;

X. Aditivos - Água de caldeiras (indústria)

- a) trifosfato de sódio
- b) alginato de sódio
- c) sílica
- d) tanino

XI. Compostos usados na manufatura de alimentos, permanecendo no produto final como contaminantes, mas que não deveriam fazer parte do alimento de consumo

- a) catalizadores;
- b) solventes (hexano, tricloroetileno, etc.);
- c) emulsificantes;
- d) agentes químicos para limpeza de leveduras (persulfato de amônio);
- e) agentes branqueadores.

XII. Agentes desinfetantes, empregados em manufatura

- a) agentes para lavagem (desinfetantes);
- b) tintas e vernizes.

XIII. Combustível e óleos lubrificantes

XIV. Poluentes

XV. Elementos de traços

2.2.4 Classificação de MRAK (134)

1. Preservativos

- a) deteriorações microbianas
- b) deterioração química
- c) controle de insetos e roedores

2. Suplementos Nutricionais

- a) vitaminas
- b) amino ácidos
- c) sais minerais
- d) alimentos calóricos

3. Modificadores de cores

- a) matéria corante natural
- b) corantes para alimentos "registrados"
- c) derivados de corantes

4. Agentes flavorizantes

- a) sintéticos
- b) naturais
- c) potenciadores de "flavor"

5. Produtos químicos que afetam as propriedades funcionais dos alimentos

- a) controle das propriedades coloidais:
 - 1. gel; 2. emulsão; 3. espuma; 4. suspensoides
- b) agentes espessantes
- c) agentes

6. Produtos químicos usados em alimentos processados

- a) com os seguintes propósitos: para desinfetar e torná-los estéticos.
- b) para facilitar a remoção de cobertura indesejável (pele, couro, penas, cabelos, etc.)
- c) agentes antiespumantes
- d) agentes quelantes
- e) nutrientes de fermentos

7. Produtos químicos para controle de umidade

- a) cêra; b) agentes antiaglutinantes

8. Produtos químicos usados para controle de pH

- a) ácidos b) bases; c) sais

9. Produtos químicos usados para controle das funções fisiológicas em relação a qualidade

a) agente de amadurecimento

10. Miscelânea

a) gases

2.2.5 Classificação segundo o Comitê de Proteção de Alimentos

Em sua publicação de 1965 o "Food Protection Committee (1965) relaciona cerca de 3.000 aditivos alimentares intencionais agrupados em 12 classes.

. Preservativos	7. Tampões, ácidos, álcalis
. Antioxidantes	8. Corantes de alimentos
. Sequestrantes	9. Adoçantes não nutritivos e dietéticos especiais
. Agentes ativos de superfície	10. Nutrientes suplementares
. Estabilizantes, Espessantes	11. Agentes flavorizantes
. Agentes branqueadores e maturadores, Amidos modificados	12. Aditivos miscelâneas

Fontes de Aditivos não intencionais de possível importância toxicológica (29)

Durante a Produção

1. Resíduos de animal e insetos (inclusive insetos e partes de insetos)
2. Antibióticos e outros agentes usados para prevenção e controle de doenças
3. Substâncias promotoras de crescimento (hormônios)
4. Microrganismos de significado toxicológico
5. Organismos parasitas.
6. Resíduos de pesticidas (inseticidas, fungicidas, herbicidas, etc.)
7. Metais tóxicos e compostos metálicos
8. Compostos radioativos

Durante o Processamento

1. Resíduos de animais e insetos (inclusive insetos e partes de insetos)
2. Microrganismo e seus metabolitos tóxicos
3. Resíduos de processamento e objetos estranhos -
miscelâneas
4. Radioisótopos

Durante a embalagem e estocagem

1. Resíduos de animais e insetos
2. Materiais da etiqueta e rotulagem
3. Microorganismos e seus metabolitos tóxicos
4. Substâncias migrantes dos materiais de embalagem
5. Produtos químicos tóxicos de fontes externas (inclusive vapores e solventes)

2.2.6 Classificação de aditivos na Legislação Brasileira (20)

O Decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965 estabeleceu normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. (20)

Classifica-os em aditivos intencionais e acidentais.

Considera como aditivo intencional "toda substância intencionalmente adicionada ao alimento com a finalidade de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades desde que não prejudique seu valor nutritivo. Exclui desta categoria os ingredientes normalmente exigidos para o preparo do alimento."

Como aditivo accidental considera "toda substância residual ou migrada presente no alimento como decorrência das fases de produção beneficiamento, acondicionamento, estocagem e transporte do alimento ou das matérias primas neles empregadas. Estes aditivos accidentais não devem ter efeitos sobre as propriedades do alimento".

São as seguintes as respectivas classes de aditivos intencionais, assim como seus conceitos:

1. Corante: a substância que confere ou intensifica a cor dos alimentos
2. Flavorizante: a substância que confere ou intensifica o sabor e o aroma dos alimentos e aromatizante a substância que confere e intensifica o aroma dos alimentos.
3. Conservador: a substância que impede ou retarda a alteração dos alimentos provocada por microorganismos ou enzimas.
4. Antioxidante: a substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos.
5. Estabilizante: a substância que favorece e mantém as características físicas das emulsões e suspensões.
6. Espumífero e Antiespumífero: a substância que modifica a tensão superficial dos alimentos líquidos.
7. Espessante: a substância capaz de aumentar nos alimentos a viscosidade de soluções, emulsões e suspensões.
8. Edulcorante: a substância orgânica artificial, não glicida, capaz de conferir sabor doce aos alimentos.

9. Umectante: a substância capaz de evitar a perda de umidade dos alimentos.
10. Antiumectante: a substância capaz de reduzir as características higroscópicas dos alimentos.
11. Acidulante: a substância capaz de comunicar ou intensificar o gosto ácido dos alimentos.

2.2.6.1 Código para rotulagem (aditivos intencionais)
D.O.U. - 16-3-1965 (20)

Corantes

Naturais	C.I ou Natural
Artificiais.....	C.II
Caramelo	Isento de decla <u>ração</u>

Conservadores

Ácido benzóico	P.I
Ácido bórico	P.II
Ésteres de ácido p-hidroxibenzoico.	P.III
Ácido sórbico	P.IV
Dióxido de enxofre e derivados ..	P.V
Antibióticos (oxitetraciclina e clorotetraciclina).	P.VI
Nitratos	P.VII
Nitritos	P.VIII
Propionatos	P.IX
Éster dietil pirocarbônico	P.X

Acidulantes

Ácido adípico	H.I
Ácido cítrico	H.II
Ácido fosfórico.....	H.III
Ácido fumárico	H.IV
Ácido glicônico.....	H.V
Ácido glicólico.....	H.VI
Ácido láctico	H.VII
Ácido málico	H.VIII
Ácido tartárico.....	H.IX

Antioxidantes

Ácido ascórbico	A.I
Ácido cítrico	A.II
Ácido fosfórico	A.III
Ácido nordihidroguaiarético	A.IV
Butil hidroxianisol	A.V
Butil hidroxitolueno	A.VI
Citrato de monoisopropila	A.VII
Fosfolipídios (Lecitina)	A.VIII
Galato do propila ou de duode-	
cila ou de octila	A.IX
Resina de guaiaco	A.X
Tocoferóis	A.XI

Flavorizantes e Aromatizantes

Naturais.....	F.I ou natural
Artificiais	F.II
Extrato vegetal aromático	F.III
Quimicamente definidos	F.IV

Estabilizantes

Fosfolipídios	ET.I
Goma arábica	ET.II
Mono e diglicéridos	ET.III
Polifosfatos	ET.IV
Óleo vegetal bromado	ET.V

Espessantes

Agar-Agar	EP.I
Alginatos	EP.II
Carboximetilcelulose sódica	EP.III
Goma adragante	EP.IV
Goma arábica	EP.V
Goma carajá.	EP.VI
Goma guar	EP.VII
Goma jatai	EP.VIII
Mono e diglicerídios	EP.IX
Musgo irlandês (Caragena)	EP.X

Edulcorantes

Sacarina	D.I
Ciclamatos	D.II

Umectantes

Glicerol	U.I
Sorbitol	U.II

Antiumectantes

Carbonato de cálcio	AU.I
Carbonato de magnésio	AU.II

Fosfato tricálcico AU.III

Citrato de ferro IV amoniacal
(fêrrico)..... AU.IV

2.2.6.2 Aditivos Incidentais

(Legislação Brasileira, Decreto Nº 55.871 de 6.3.1965)(20)

Pesticidas ou Pra- guicidas	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Ácido cianídrico	Grãos armazenados Outros alimentos	25,00 zero
Aldrin	Cereais Frutas frescas Hortaliças Tubérculos	zero 0,10 0,10 0,10
Arseniato de cálcio	Hortaliças Frutas frescas	3,50 3,50
Arseniato de chumbo	Hortaliças Frutas frescas	7,00 7,00
BHC (1)	Frutas frescas Vegetais	2,50 2,50
Dissulfeto de carbono	Cereais	isento
Brometo de metila	Alho e cebola Grãos armazenados Frutas frescas Óleos de semente de algodão Tomate Tubérculos e raízes	20 (em Br) 50 (em Br) 10 (em Br) 200 (em Br) 20 (em Br) 75 (em Br)
Butóxido de piperonila	Grãos armazenados Frutas frescas	20,00 8,00
Cianeto de cálcio	Grãos armazenados Outros alimentos	25,00 zero
Clordana	Frutas frescas Hortaliças	0,30 0,30

Continua

Continuação

Pesticidas ou Pra- guicidas	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Dalapon	Frutas frescas	3,00
	Beterraba	5,00
	Batatinha	10,00
	Aspargo	30,00
D D T (2)	Frutas frescas	5,00
	Hortaliças	5,00
	Leite	zero
	Carne e gordura animal	5,00
Diazinon	Frutas frescas	1,00
	Hortaliças	1,00
Dieldrin	Cereais	zero
	Frutas frescas	0,10
	Hortaliças	0,10
	Tubérculos e raízes	0,10
Dinitro-o-cresol	Qualquer alimento	zero
Dinitro-O-fenol	Frutas frescas	1,00
	Feijão	1,00
Dinitro-o-sec-bu- til-fenol	Qualquer alimento	zero
2,4 D(3) (seus sais e ésteres) Diuron	Frutas frescas	5,00
	Frutas frescas	1,00
	Batatinha	1,00
	Trigo (grão)	1,00
Endrin	Cereais	zero
	Hortaliças	zero
	Tubérculos e raízes	zero
Enxofre	Qualquer alimento	isento
E P N (4)	Frutas frescas	3,00
	Hortaliças	3,00
Fosdrin	Cereais	0,25
	Frutas frescas	0,25
	Hortaliças	0,50
	Tubérculos	0,50

Continua

Continuação

Pesticidas ou Pra- quicidas	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Gusation	Frutas frescas	2,00
Heptaclor	Hortaliças	0,10
	Tubérculos e raízes	0,10
H E T P (5)	Qualquer alimento	zero
Keltana	Frutas frescas	5,00
Lindana	Frutas frescas	10,00
	Hortaliças	10,00
Malation	Frutas frescas	8,00
	Hortaliças	8,00
	Tubérculos e raízes	8,00
	Grãos armazenados	8,00
	Carne e gordura animal	4,00
Metilparatin	Cereais	1,00
	Hortaliças	1,00
	Frutas frescas	1,00
	Tubérculos	1,00
Metoxiclor	Cereais	2,00
	Frutas frescas	14,00
	Gorduras animais	3,00
	Hortaliças	14,00
	Leite	zero
Monuron	Frutas frescas	1,00
	Alho e cebola	1,00
	Aspargo	7,00
	Espinafre	1,00
Nicotina (compos- tos à base)	Frutas frescas	2,00
	Hortaliças	2,00
O M P A (6)	Cereais	1,00
	Frutas frescas	1,00
	Hortaliças	1,00
	Tubérculos	1,00
Óleos emulsioná- veis	Qualquer alimento	isento
Piretrinas	Cereais	1,00
	Frutas frescas	1,00
	Grãos armazenados	3,00
	Hortaliças	1,00
	Tubérculos	1,00

Continua

Continuação

Pesticidas ou Pra- guicidas	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Pertana	Hortalijas	15,00
Rotenona	Qualquer alimento	isento
S E S (7)	Aspargo	2,00
	Amendoin	6,00
	Batatinha	6,00
	Morango	2,00
Sistol	Frutas frescas	0,75
	Hortalijas	0,75
	Tubérculos e raízes	0,75
T D E (8)	Frutas frescas	7,00
	Hortalijas	7,00
	Tubérculos e raízes	7,00
T E P P (9)	Qualquer alimento	zero
Toxafeno	Frutas frescas	7,00
	Vegetais	7,00

- (1) B H C ...1,2,3,4,5,6-hexacloro-ciclohexano
 (2) D D T ...1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil)etano
 (3) 2,4 D... ácido 2,4-diclorofenoxiacético
 (4) E F N ...Benzenotiofosfato de O-etil-O-p-nitrofenila
 (5) H E T F ... Tetrafosfato de hexaetila
 (6) O M P A ... Octametil pirofosforamida
 (7) S E S ... 2,4, diclorefenoxietil sulfato de sódio
 (8) T D E ou ... 1,1 dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano D.D.D
 (9) T E P P ... Pirofosfato de tetraetila

Tóxicos inorgânicos	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Antimônio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	1,00
	Outros alimentos	2,00
Arsênio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tilada	0,10
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
Cádmio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
Chumbo	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	0,50
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	8,00
Cobre	Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	10,00
	Refrescos e refrigerantes	5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais	30,00
	Outros alimentos	30,00
Cromio	Qualquer alimento	0,10
Estanho	Qualquer alimento	250,00
Mercurio	Qualquer alimentos	0,05
Níquel	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,10
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	3,00
	Refrescos e refrigerantes	0,10
	Sucos de frutas e xaropes naturais	3,00
	Produtos hidrogenados	4,00
	Outros alimentos	5,00

Continua

Continuação

Tóxicos inorgânicos	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo Tolerância p.p.m.
Selênio	Alimentos líquidos	0,05
	Alimentos sólidos	0,30
Zinco	Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-des-tiladas	5,00
	Refrescos e refrigerantes	5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais	25,00
	Outros alimentos	50,00

Food Chemicals Codex

A aprovação de uma substância química como aditivo alimentar aceitável e o estabelecimento dos níveis máximos de uso de aplicações específicas pode ainda ser insuficiente para dar o grau de proteção pretendido se a substância química é de pureza variável. Em tais casos um aditivo intencional aprovado, pode ser o veículo para a introdução no alimento de um aditivo incidental questionável. O "Food Chemical Codex", preparado pelo Comitê de Proteção de Alimentos da "National Academy of Sciences - National Research Council", foi publicado em 1966. Esta publicação estabelece padrões de pureza de substâncias químicas para alimentos em termos de traços máximos de contaminantes permitidos e métodos de análises destes. O "Codex" aprovado pela FDA é particularmente útil para a entidade compradora de produtos químicos para alimentos e se assemelha à Farmacopéia Americana (USA), no que se refere a drogas (medicamentos). (46)

2.3 CRITÉRIO DE ABORDAGEM

No decreto 55.871 de 6 de março de 1965 encontram-se entre as 11 classes de aditivos intencionais os estabilizantes e espessantes. Estas duas classes de substâncias, embora não sejam havidas como de grande relevância no campo toxicológico, destacam-se quando se cuida de sua aplicação na tecnologia de alimentos. Daí a razão de havermos desenvolvido este capítulo segundo a orientação de KLOSE(110) que agrupa e define as gomas e outras substâncias afins, de maneira bastante original, objetiva e didática. Demonstra o citado autor, que algumas substâncias desses grupo, podem agir como espessantes, emulsificantes e estabilizantes, etc. Consequentemente em diferentes circunstâncias podem ser utilizadas para várias finalidades.

Gelificantes podem ser ainda a gelatina, as pectinas, as gomas, as féculas, o amido e os alginatos. Assim, podemos concluir da dificuldade de classificar uma substância em decorrência de sua atividade funcional, que pode ser múltipla. Logo torna-se mais didático e racional agrupá-las segundo sua natureza química, quando possível.

Adotando também critério que nos pareceu prático, conceituamos e exemplificamos os agentes ativos de superfície, em vez de nos referirmos a agentes espumíferos e antiespumíferos, baseando-nos em trabalhos de PINTO (152) e REMINGTON (145)

No que diz respeito aos umectantes e anti-umectantes, TANNENBAUM (180) do MIT*, MATZ (129) e ainda outros autores (1,113,114, etc...) ressaltam a importância do controle da atividade da água (A_w), relacionando-a com o desenvolvimento de bactérias deterioradoras e de esporos de Clostridium botulinum em conservas. Em face desses estudos entendemos da conveniência de inserir em nosso trabalho, um resumo desses estudos e pesquisas de relevante importância na manipulação de alimentos.

É oportuno ressaltar, entretanto, que FURIA et alii (81) não faz qualquer referência a umectante e anti-umectante, dando ênfase, porém, aos polióis que entre outras funções destaca a de baixar a atividade da água nos alimentos em conserva, evitando a proliferação de microrganismos.

É ainda necessário esclarecer que nos baseamos em FURIA et alii (81) apenas como critério de classificação, omitindo, porém, os capítulos referentes a enzimas, vitaminas e aminoácidos por não serem considerados aditivos intencionais segundo a legislação brasileira.

Fizemos, de acordo com a orientação adotada para tese de mestrado, uma pesquisa bibliográfica minuciosa, estudando os aditivos intencionais de conformidade com as revistas da OMS (Organizacion Mundial de La Salud) e outras publicações no que se refere a seu aspecto toxicológico a fim de apresentar o tema proposto sob o ponto de vista de Saúde Pública.

* MIT - Massachusetts Institute of Technology.

3. CORANTES

3.1 INTRODUÇÃO

Os egípcios usavam corantes há 3.500 anos e um doce de cana colorido chamado Khand (deu origem à candy) e foi introduzido na Europa alguns séculos antes de Cristo.

O capítulo de corantes é bastante complexo e controvertido. "São muitos os que consideram desnecessário o emprego dessa classe de aditivos em alimentos. O Comitê Misto da FAO/OMS, de peritos em aditivos alimentares, em sua reunião de 1956 converteu que existem casos nos quais o uso de corantes alimentares é justificado e que o melhor modo de regular o seu uso é o estabelecimento de uma lista de corantes autorizados, que tenham sido ensaiados adequadamente por experimentação em animais". (43)

Com relação aos corantes naturais sua origem é quase exclusivamente vegetal, exceção feita à cochonilha (cochenille) obtido a partir de corpos dessecados das fêmeas do inseto Coccus cacti. A cochonilha contém um corante vermelho brilhante, o ácido carmínico.

Outras espécies do gênero Coccus, porém, produzem pigmentos, tais como Coccus ilices, Coccus lacas.

Todas as espécies Coccus produzem pigmentos derivados da antraquinona.

Os corantes minerais são excluídos da classificação de corantes naturais porque resultam de modificações produzidas em tais substâncias.

Os corantes minerais são frequentemente denominados pigmentos e são usados para colorir loções, cosméticos e outras preparações para aplicações externas, como óxido vermelho de ferro, óxido de titânio, etc. Outros são usados como tintas em geral em cerâmica e, ainda, em aplicações que não se relacionam nem com alimentos nem com medicamentos.

Índigo: é a matéria corante vegetal mais antiga e mais importante. Foi primeiramente estudada por Pelletier, Remington e Caventou (126) Uma série de plantas originárias da Ásia Oriental do gênero Indigofera, continha ou contem um glicosídeo que se hidrolisava com ácido ou fermentos em glicose e endoxilo, que por sua vez se oxida imediatamente com o oxigênio do ar, transformando-se em indigotina (azul de índigo, índigo ou anil)

Além desses corantes vegetais, um dos pigmentos vermelhos mais bem conhecidos é a bixina, derivado do revestimento da semente Bixa orellana.

A bixina não é considerada carcinogêni
ca.

O urucú, material corante entre amarelo e vermelho, extraído da polpa das sementes, foi usado como material corante em manteiga, queijo, margarina e outros alimentos.

A astaxantina, extraída de mariscos, foi introduzida na Escandinávia para colorir em vermelho pratos a base de mariscos.

Segundo BORGSTROM (17) deveriam ser pesquisados e introduzidos novos pigmentos naturais em produtos alimentícios em vez de se recorrer aos corantes sintéticos.

A síntese de anilina por Perkin em 1856 deu margem à fabricação de inúmeros corantes sintéticos. (69)

"A capacidade dos produtos de síntese de comunicar uma intensidade de cor suficiente às preparações, às quais os incorporamos, é de tal forma mais importante do que a maioria dos compostos orgânicos naturais que ocasionou a rejeição no mercado dos corantes naturais há muitos anos". (147)

Pouco antes da segunda Guerra Mundial foi divulgada a constatação, em experiências realizadas por cientistas japoneses, de que o corante Dimetilaminoazobentol, também conhecido como "amarelo de manteiga", pelo seu uso

na coloração de manteiga e outras gorduras alimentares, provocam cancer em ratos aos quais foi adiministrado o corante em dietas prolongadas. Os tumores cancerosos se localizavam no fígado.

BROCK, DRUCKREY e HAMPERL (25) realizaram experiências que confirmaram os resultados obtidos pelos cientistas japoneses. O Instituto de Saúde Pública Germânico baixou portaria proibindo o uso de Dimetilaminoazo - benzol.

Experiências análogas foram levadas a efeito com corantes semelhantes, com relação à estrutura química. Especialmente importantes foram os estudos de DRUCKREY e KUFMULLER(58) na Alemanha, evidenciando que mesmo doses ínfimas de Dimetilaminoazobenzol se acumulavam formando depois de algum tempo tumores no fígado de ratos.

Em face desses estudos a legislação Alemã em 1952 agrupou os corantes em três classes:

1) Classe dos corantes inofensivos.

2) Corantes que até melhor juízo poderiam ser usados mas que antes de sua admissão como inofensivos ainda dependeriam de algumas experiências.

3) Classe dos corantes naturais.

Uma revisão da WHO*, porém, em 1956 estabeleceu uma lista de corantes permitidos em 43 países, na qual incluía 114 (cento e quatorze) sintéticos e 50 (cinco-

* World Health Organization.

enta) corantes naturais.

Nos Estados Unidos a legislação que vigora é a "Food, Drug and Cosmetic Act" de 1938 (138) com as emendas do "Color Additives Amendments" de 1960. Com relação aos Estados Unidos, para a compreensão da situação presente é necessário fazer-se um retrospecto histórico. Em 1900, os oitenta corantes que eram usados para colorir alimentos se apresentavam sob o seguinte aspecto: naquele tempo não havia regulamentação a respeito da natureza e pureza desses materiais corantes. A mesma substância corante usada para colorir tecidos poderia ser encontrada num confeito.

A primeira legislação específica foi o "Food and Drug Act of 1906" que enumerava 7 (sete) corantes, os quais eram permitidos em alimentos.

Cronologicamente, a adição de novos corantes a esta lista foi a seguinte:

- 1916 - tartrazine
- 1918 - Yellow AB & OB
- 1922 - Guinea Green
- 1927 - Fast Green
- 1929 - Sunset Yellow
- 1929 - Brilliant Blue

O Food, Drug and Cosmetic Act of 1938, que substituiu o Act of 1906, criou 3 categorias de coran-

tes FD & C colors, D & C colors e Ext D & C.

Sob o novo ato os nomes dos corantes foram suprimidos. Passaram a ser usados prefixos e números.

Ex.: amaranth - passou a ser FD & C Red nº2.

Com relação às três categorias ou grupos de corantes temos:

1) FD & C colors - são corantes que podem ser legalmente usados em alimentos, drogas e cosméticos.

2) D & C colors - corantes que podem ser legalmente usados em drogas e cosméticos.

3) Ext. D & C colors - podem ser legalmente usados somente em drogas de aplicação externa e cosméticos.

O registro passou a ser obrigatório sob a jurisdição da FDA.

Em 1950 ocorreram três incidentes desagradáveis como resultado do exagerado uso de corantes em confeitados e pipocas observando-se intoxicações de crianças.

3.2 COLOUR INDEX (175)

A expansão da indústria britânica de fabricação de tintas durante a guerra de 1914 a 1918 enfatizou a necessidade de um levantamento de dados atualizados das tintas comerciais disponíveis. Esse trabalho que foi empreendido pela "Society of Dyers and Colourists" através

de uma equipe tendo como Coordenador F.M. Rowe, e resultou na publicação do "Colour Index" (175) em 1924 e de seu suplemento em 1928. Após as duas grandes guerras e a depressão econômica, o trabalho foi retomado, tendo sido convidada a colaborar a "American Association of Textile Chemists and Colorists" dos EUA.

O "Colour Index" de 1945 após considerações e discussões foi dividido em duas partes:

Parte I. Contendo tintas agrupadas de acordo com sua categoria de usos.

Parte II. De acordo com sua constituição química.

A segunda edição de 1956 foi dedicada à memória de Perkin, como fundador da indústria de corantes derivados de ulha. Tornou-se conhecida como padrão sobre matéria em língua inglesa.

A compilação deste Index se estendeu por uma década. Além de membros da "Society's Editorial Panel and Association's Editing Committee" teve também a colaboração dos fabricantes, organizações e empresas de quase todos os países do mundo, neste setor, com poucas exceções.

O "Colour Index", 2ª edição de 1956 se compõe de quatro volumes, cujo conteúdo está dividido em três partes:

Parte I. Tintas e pigmentos classificados de acôrdo com seu uso (volumes I e II).

Parte II. Tintas e pigmentos classificados de acôrdo com sua constituição química.

Index dos compostos intermediários (volume III).

Parte III. Abreviações usadas no Colour Index. Esclarecimentos para as abreviaturas usadas pelos fabricantes de tintas e pigmentos. Referências literárias, etc.

No Colour Index, os corantes são identificados por meio de números contendo 5 algarismos. Ex.: Amarelo Crepúsculo-15.985 (Colour Index). Havia e há uma completa falta de concordância com relação aos corantes aditivos seguro nos mercados mundiais. Isto é devido à deficiência de registros de testes farmacológicos. Também a situação em qualquer país (incluindo os Estados Unidos) é muito instável e é difícil saber se um corante aprovado atualmente o será no futuro.

A lista de corantes aprovados em qualquer país é frequentemente determinada por uma grande extensão de pressões nacionalistas e opiniões obstinadas (frequentemente não científicas).

Há alguns anos atrás a EEC (Comunidade Econômica Européia) adotou uma lista de corantes aprovados. Esperou-se com isto uma maior universalidade dos corantes.

Isso não aconteceu e não foi prestada muita atenção a essa lista.

Em dezembro de 1964 técnicos da FAO e da WHO reuniram-se em Genebra para traçar especificações para corantes de alimentos. Estudos toxicológicos sobre a matéria corante resultaram numa publicação da FAO/WHO que os classificava de acordo com dados experimentais em animais, em alguns grupos. (43)

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

De maneira simples os corantes podem ser agrupados em corantes naturais e sintéticos.

Os corantes naturais são obtidos dos três reinos: mineral, vegetal e animal. Segundo outra conceituação, os corantes são classificados em naturais, minerais e sintéticos(147).

"Os corantes naturais foram utilizados nos alimentos durante longo tempo e foram aceitos sem prova alguma de que carecessem de toxicidade, do mesmo modo como se aceitaram os produtos vegetais, como os

cereais, por exemplo. Ao estudar tais corantes alimentares os peritos da FAO/OMS tiveram que enfrentar graves problemas decorrentes da identificação e composição química de tais corantes". (43)

3.3.1 Corantes vegetais

O termo pigmento é também aplicado genericamente aos corantes vegetais pelos fitoquímicos.

Muitas drogas vegetais contêm pigmentos cuja presença é meramente accidental, pois, o princípio terapêutico é devido a outros constituintes. Ex.: beladona, digitalis, drogas obtidas de folhas verdes contendo clorofila.

Relação de pigmentos vegetais segundo sua ordem alfabética

Alizarina: obtida de raiz de Rúbia tinctorum pelos antigos egípcios, indianos e persas. Foi sintetizada por Caro, Graebe e Liebermann (126) em 1969. Ela ocorre em plantas como glicosídeos, que consistem de duas moléculas de glicose ligadas a 1,2 dihidroxiantraquinona.

Antocianinas: são pigmentos de cor vermelha, azul e violeta encontrados em flores, frutos e folhas. Sob o ponto de vista químico são glicosídeos que por hidrólise fornecem duas unidades de carboidratos e uma aglicona.

A aglicona é denominada antocianidina.

Todas as agliconas de pigmentos vegetais solúveis em água apresentam um esqueleto básico:

Há cinco grupos diferentes de antocianidinas conforme a natureza química de R, R' e R''(radicais).

Outras agliconas constituintes de outros pigmentos que apresentam o mesmo esqueleto básico são as flavonas e flavanóis, flavanonas, calconas e auronas.

Carotenos: $C_{40}H_{56}$ é uma mistura de três hidrocarbonetos vermelhos ou alaranjados, α , β e γ .

Xantofila: $C_{40}H_{56}O_2$ são substâncias hidroxilícas ou cetônicos derivadas do caroteno, de cor amarela.

Fucoxantina: pigmento marrom avermelhado, derivado carotenóide encontrado em certas espécies de algas marrom.

Licopeno: é o responsável pela cor vermelha do tomate e outros frutos maduros, sua estrutura está estreitamente relacionada com o β -caroteno.

Clorofila: é um complexo orgânico organo-magnesiano, pigmento verde dos tecidos vegetais. É de certa forma semelhante ao heme, pigmento vermelho da hemoglobina, que entretanto apresenta em seu núcleo ferro ao invés de magnésio. (126)

3.3.2 Corantes sintéticos

Havia e há uma falta de concordância com relação aos aditivos corantes "seguros" nos mercados mundiais.

3.3.2.1 Classificação toxicológica dos corantes sintéticos

Em dezembro de 1963 a FAO/WHO reuniram-se em Genebra para resumir as especificações para corantes alimentícios. Como resultado dessa reunião, sob o ponto de vista toxicológico, os corantes foram classificados nas seguintes categorias: A, B, C.I, C.II, C.III, D, E.

Categoria A

"Corantes que são aceitáveis para serem empregados em alimentos. Para estes se estabeleceu uma ingestão diária admissível máxima. Na categoria A estão incluídos os seguintes corantes:

Amaranto 16.185 (Colour Index): ingestão diária admissível para o homem em mg/kg de peso corporal: 0 - 1,5.

Amarelo crepúsculo: 15.985 (Colour Index): 0 - 5,0 mg/kg.

Tartrazina: 19.140 (Colour Index):

0 - 7,5 mg/kg

A inclusão de um corante nesta categoria não deve ser interpretada no sentido de que isto significa que não são necessárias mais investigações sobre o mesmo. São particularmente importantes investigações no que concerne aos efeitos dos corantes sobre a reprodução e o feto.

Categoria B

Corantes para os quais os dados de que se dispõem não são totalmente suficientes para incluí-los na categoria A.

Categoria C.I

Corantes para os quais se dispõem de dados detalhados concernentes a ensaios em animais, com relação à toxicidade prolongada.

Consideram-se incluídos nesta categoria os ensaios prolongados, feitos para descobrir a formação de tumores.

NOTA: Os efeitos sobre o sistema nervoso, cardiovascular ou sobre a reprodução não são perceptíveis nos ensaios de curta duração, de uma espécie de vida curta ou de mais de uma geração de tal espécie.

Categoria C.II

Corantes acerca dos quais não existem praticamente dados referentes a toxicidade prolongada.

Categoria C.III

Corantes para os quais praticamente não se dispõem de dados que indiquem a possibilidade de efeitos prejudiciais.

Categoria D

Corantes para os quais praticamente não se dispõem de dados sobre sua toxicidade.

Categoria E

Corantes que se têm demonstrado ser prejudiciais e que não devem ser usados nos alimentos.(43)

3.3.2.2 Classificação dos corantes sintéticos utilizados em alimentos no que concerne à identificação, uso e cor

a) Com relação a sua identificação em:

corantes ácidos (Método de Arata)

corantes básicos (Método de Koenig)

b) De acordo com seu método de uso em:

corantes diretos

corantes mordentes

c) De acordo com a cor.

Pode-se, entretanto, afirmar que os corantes na sua quase totalidade são ácidos e apresentam na sua maioria, função sulfonada ligada ao íon de Na^+ (sódio) ou de K^+ (potássio). Exceções: azul patente, o radical sulfônico contém ou está ligado ao íon de cálcio; eritrosina, é o

sal sódico ou potássico de uma ftaleína-iodada, o azul de so-
lantreno é um pigmento antraquinínico insolúvel.

d) Com relação a côr, os corantes que podem ser
vir de exemplo, são:

corantes vermelhos: Escarlata GN, Bordeaux S,
eritrosina;

corante alaranjado: amarelo crepúsculo;

corantes amarelos: amarelo ácido ou amarelo
sólido, tartrazina;

corantes azuis: indigotina, azul de indantre-
no(147).

3.3.2.3 Classificação dos corantes sintéticos com re- lação à função química

I. Corantes monoazóicos

São os mais importantes tanto em relação
ao número (8) como à frequência de seu uso. Característica :
apresenta o grupo azo: $-N=N-$. Exemplo de corantes monoazói-
cos com relação a côr:

vermelhos: escarlata GN, amaranço;

alaranjado: amarelo crepúsculo;

amarelo: tartrazina;

II. Corantes bis-azóico

Apresentam dois grupos: $(-N = N -)$ - azo

Temos como representante deste grupo, o
Negro brilhante N-AF (Ciba) ou Negro brilhante A (Geigy).

III. Compostos indigoides:

Indigotina - apresenta dois núcleos indólicos

Derivados da indrantrona (indantreno, segundo do BOHN (1903)

Exs.: azul de indantreno RS ou azul antraquinônico.

IV. Derivado do trifenilmetano (incolor)

Exs.: azul patente ou azul patente V.

V. Derivado da quinoleína

Exs.: amarelo de quinoleína e o Food Yellow
13 do Colour Index (1956) nº 47.005.

VI. Derivado da antraquinona

Exs.: alizarina, primeiro corante natural ob-
tido sinteticamente por Caro, Graebe e
Liebermann em 1869.

O corante sintético é um derivado sul-
fonado.

O produto que nos interessa é derivado
sulfonado monossódico da Alizarina natural ou Rubia tinctor-
ium.

Rubia tinctorium L., é uma planta origi-
nária da Ásia e do meio da Europa. É cultivada na França,
e na Holanda.

A alizarina atualmente é quase exclusivamente fabricada por síntese.

VII. Eritrosina

Sal dissódico ou dipotássio da tetraiodo-fluoresceína.

Eritrosina (Itália).

Erythrosina I ou J (Alemanha) Red. nº 3

FD & C Red nº 3.

Descoberto por Kussmall em 1876. Corante usado em alimentos, produtos farmacêuticos ou cosméticos é o Acid Red 51 do Colour Index.

Discute-se na Europa o problema de seu grande teor de iodo e o uso em bombons ingeridos por crianças.

3.4 CONCLUSÃO

"Dados preliminares de um estudo a longo prazo em camundongos despertaram dúvidas sobre a segurança do corante FD & C Red nº 40*, o principal corante vermelho usado em alimentos nos Estados Unidos, desde que o FD & C Red nº 2 foi banido pela FDA (Federal Register of 10 and 13).

Os novos dados submetidos à FDA em 25 de fevereiro pela "Allied Chemical" possuidores da patente Red nº 40 mostraram que após 41 semanas de observações, de um estudo, envolvendo 400 camundongos e cujo tempo de duração deverá ser de 78 semanas, em 6 entre os camundongos alimentados com rações contendo Red nº 40, desenvolveram prematura e inesperadamente linfo-sarcoma. O FDA solicitou a "Allied" para sacrificar camundongos adicionais afim de determinar o significado desses resultados preliminares, que levariam no mínimo 30 dias.

Todos os dados disponíveis do Red nº 40 foram submetidos a Comissão do Conselho Toxicológico da FDA em março de 1976.

Em contraste com os Estados Unidos o Canada's Health Protection Branch (Divisão de Proteção a Saúde do Canadá) continua permitindo o uso do Red nº 2 porque concluíram que não há evidência suficiente para justificar sua proibição, porém, não permitem o uso do Red nº 40 há dois anos". (137)

* Bordeaux S

Como podemos deduzir o problema do uso de corantes artificiais em alimentos é bastante complexo e controvertido, concluindo que seria mais lógico sua proibição em alimentos principalmente naqueles usados por crianças. Tanto mais que os nossos órgãos oficiais de controle de alimento se limitam a análise qualitativa.

Tabela 1

Corantes permitidos no Brasil
D.O.U. 14.5.71. (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo (%)
Corantes artificiais (Colour Index - 1956)	Corante	Balas artificiais, produtos similares e recheios de bombons	0,01
		Crostas de queijos nos tipos consagrados	0,01
Amarelo ácido ou amarelo sólido (13.015)		Gelatina	0,01
		Gelêias artificiais	0,01
Amarelo Crepúsculo (15.985)		Leite aromatizado	
		Licores artificiais	0,01
		Licor de menta	0,01
		Óleos emulsionados	0,01
		Pós para gelêias artificiais	0,01*
Azul de idantreno ou azul de alizarina (69.800)		Pós para mingaus artificiais	0,01*
		Pós para pudins artificiais	0,01*
		Pós para refrescos artificiais	0,01*
Bordeaux S ou Amarante (16.185)		Pós para sorvetes artificiais	0,01*
		Produtos de leite fermentado	
		Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos similares (com exceção dos recheios de creme)	0,01
Eritrosina (45.430)		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria (com exceção dos recheios de creme)	0,01
Escarlate GN (14.815)		Recoloração de frutas em calda (somente cerejas)	0,01
Indigotina (73.015)		Refrescos e refrigerantes artificiais	0,01
Laranja GGN (15.980)		Sorvetes, gelados, xaropes, cobertura para sorvete à base de polpa de goiaba ou de morango e suco de maracujá	0,01
Tartrazina (19-140)		Xaropes artificiais	0,01*
Vermelho sólido (16.045)		Elaboração de iogurtes (emprego de pedaços, de polpa, pastas ou sucos das frutas: abacaxi, morango e pêssego)	Limite mínimo 10,00
Vermelho 40 Ponceau 4R (16.255)			

CONTINUA

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo(%)
Azul brilhante FCF (42.090)	Corante	Refrigerantes artificiais, de de que associado a outro co- rante incluído nesta tabela	0,004 (calcu- lado s/o pro- duto final)
Citrus Red nº 2		Somente em casca de laranjas que tenham atingido o grau de maturação	2ppm na fru- ta (calcula- do sobre pe- so total da fruta)
Corantes natu- rais (Colour Index-1956)	Corante	Aguardentes compostas Amargos e aperitivos Balas e produtos similares e recheios de bombons	sem limite sem limite sem limite
Açafrão (75.100)		Condimentos mistos e molhos Geléias artificiais Gelatinas	sem limite sem limite sem limite
Antocianinas		Licores	sem limite
Beterrabas		Leite aromatizado Manteiga	Regul.DIPOA (Art.586)
Beta-caroteno		Margarina	sem limite
Cacau		Massas alimentícias sem ovos Óleos emulsionados	sem limite sem limite
Carotenóides		Óleos vegetais (somente clo- rofila)	sem limite
Carvão		Pós para cobertura de bolos Pós para mingaus Pós para pudins Pós para refrescos Pós para sobremesas Pós para sorvetes	sem limite sem limite sem limite sem limite sem limite sem limite
Chonilha (45.470)		Queijos (somente tipo con- sagrado)	sem limite
Curcuma (75.290)	Corante	Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos simila- res (com exceção dos re- cheios de creme)	sem limite
Indigo (73.015)		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria (com exceção dos recheios de creme)	sem limite
Páprika		Recoloração de frutas em calda (somente cerejas)	sem limite
Verde-Brazil (75.280)		Refrescos e refrigerantes artificiais Revestimentos de queijo	sem limite sem limite

CONTINUA

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
Pau-Campeche (75.290)	Corante	Sorvetes	sem limite
		Vinhos compostos (somente Urzela)	sem limite
		Xaropes artificiais	sem limite
Riboflavina		Iogurtes	lim.matéria prima
Urucu (75.120)			
Urzela			
Xantofila			
Hemoglobina		Produtos de salsicharia	
Alumínio ouro prata		Drágeas, confeitos e similares	sem limite
Dióxido de titânio		Drágeas, confeitos e similares	1,00
		Padronização de cor de farinhas mistas à base de soja e/ou cereais	
Caramelo	Corante	Aguardente simples e composta	sem limite
		Amargos e aperitivos	sem limite
		Balas e produtos similares	sem limite
		Biscoitos e produtos similares	sem limite
		Cereais processados industrialmente	sem limite
		Cervejas	sem limite
		Condimentos (vinagre)	sem limite
		Geléias	sem limite
		Licores	sem limite
		Óleos emulsionados	sem limite
		Pós para coberturas de bolos	sem limite
		Pós para mingaus	sem limite
		Pós para pudins	sem limite
		Pós para sobremesas	sem limite
		Pós para sorvetes	sem limite
		Produtos de confeitaria	sem limite
		Sopas, caldos concentrados	sem limite
		Sorvetes	sem limite
		Refrescos e refrigerantes	sem limite
		Vinhos compostos	sem limite
		Xaropes	sem limite

* no produto a ser consumido

4. CONSERVADORES

4.1 INTRODUÇÃO

A preservação de alimentos tem sido uma constante na vida do homem desde que ele começou a viver em grupos, principalmente para os que habitam certas áreas do globo onde as colheitas se limitam a alguns meses do ano.

Ácidos, sal, açúcar e fumaça de madeira foram utilizados como preservativos há longos anos, mas com a expansão de outros métodos de preservação tornaram-se obsoletos como antimicrobianos.

O arsenal de preservativos químicos postos a disposição dos técnicos em alimentos variou muito pouco durante os últimos anos. Compostos antigos vêm sendo largamente usados.

Embora países altamente industrializados venham se esforçando no sentido de aperfeiçoar a tecnologia de preservação pelo calor, resfriamento, dessecamento e de introduzir um novo método - irradiação - há alguns alimentos em que esses processos não podem ser aplicados ou são apenas parcialmente empregados. Portanto, os preservativos ou conservadores são usados isoladamente ou de modo a complementar outras técnicas.

Procedimentos de Conservação

- I. Conservação pelo frio;
- II. Conservação pelo calor;
- III. Conservação por radiações;
- IV. Dessecação, desidratação e liofilização.

Conservação pelo frio

Consiste em submeter os alimentos a ação de baixas temperaturas para reduzir ou eliminar as atividades microbianas e enzimáticas mediante os seguintes processos:

- a) refrigeração;
- b) congelação.

Refrigeração, consiste em submeter os alimentos a baixas temperaturas sem alcançar as de congelação.

Congelação, consiste em manter o alimento a temperaturas inferiores ao seu ponto de congelação.

Conservação pelo calor

Consiste em submeter os alimentos a ação de adequadas temperaturas para reduzir ou eliminar a ação de microrganismos e enzimas mediante os seguintes processos:

- a) esterilização;
- b) esterilização industrial ou técnica;
- c) pasteurização;
- d) cocção.

Esterilização, é o processo pelo qual se destroem nos alimentos, a temperaturas adequadas, aplicadas de uma só vez ou por tindalização, todas as formas de vida de microrganismos patogênicos ou não (não é utilizada na prática).

Esterilização industrial ou técnica, é o processo pelo qual se destroem ou inativam por um período determinado de tempo todas as formas de vida dos microrganismos capazes de produzir alterações nos alimentos, em condições normais de armazenamento.

Pasteurização, é o processo pelo qual se destroem nos alimentos as formas vegetativas dos microrganismos de natureza patogênica ou não, submetendo-os a temperaturas variáveis, em função do período de tratamento, de forma que os alimentos não sofram modificações essenciais em sua composição e assegurem sua conservação durante um período de tempo inferior a quarenta e oito horas.

Cocção, é o processo pelo qual se submetem os alimentos a temperaturas de ebulição em períodos de tempo variáveis, de acordo com as exigências de cada produto.

Conservação por radiações

Consiste em submeter os alimentos a ação de radiações obtidas por procedimentos autorizados que destroem os microrganismos ou os inativam. Atuam também sobre hormônios, e insetos.

Dessecação, desidratação, liofilização

São processos que se fundamentam, dentro da técnica respectiva, na redução do conteúdo de água, dos alimentos.

Dessecação é a extração da umidade contida nos alimentos utilizando as condições ambientais naturais.

Desidratação. Neste processo utilizam-se ação do calor artificial.

Liofilização é a extração da umidade contida nos alimentos, mediante congelação e posterior sublimação em câmaras com pressão reduzida.

Salga, pode ser a seco ou em salmoura.

Defumação, consiste em submeter os alimentos a ação dos produtos voláteis procedentes da combustão incompleta de madeiras determinadas, podendo estar ou não misturadas com proporções distintas com plantas românticas inofensivas.

Há outros procedimentos, mas o que nos interessa no momento, são os aditivos usados como conservadores, autorizados e sujeitos em casos especiais a limites de tolerância.

Nos preservativos alguns tem espectro de atividade maior em relação aos microrganismos espoliadores. (28)

4.2 CONSERVADORES

4.2.1 Conceito de Conservadores

São substâncias que impedem ou retardam as alterações dos alimentos provocadas por microrganismos ou enzimas. (181)

4.2.2 Observações Gerais

Os benzoatos e parabens (p-hidroxibenzoato) tem maior amplitude de atividade; abrangem bactérias, fungos e leveduras.

Sorbatos são usados principalmente contra leveduras e mofos. São também utilizados como preservativos, determinados ácidos fracos e sua atividade está relacionada com a concentração da forma não dissociada.

Nas concentrações empregadas nenhum dos conservadores utilizados na prática, são letais para microrganismos; a ação é somente inibitória, com exceção do dietilpirocarbonato, óxido de etileno e propileno.

Os benzoatos e propionatos são relativamente mais baratos que os sorbatos e parabens.

Os antibióticos foram estudados extensivamente nestes últimos vinte anos como antimicrobianos em alimentos, mas estão sendo vistos sob reserva, dada a possibilidade de criar germes patogênicos em relação ao homem, mutantes resistentes, devido a ingestão através de alimentos de pequenas doses dos antibióticos, principalmente daqueles utilizados em terapêutica.

Dos antibióticos, os mais ativos são do grupo das tetraciclinas, usados em inoculação intramuscular no animal vivo e em solução para imersão de aves.

Os conservadores são de grande importância para os países de insuficiente desenvolvimento econômico, onde há falta de instalações modernas, de armazenamento e o transporte de produtos alimentícios é deficiente. Principalmente quando se trata de regiões tropicais, onde o grau de umidade e a temperatura favorecem o desenvolvimento de microrganismos.

Convém lembrar novamente que o emprego de aditivos alimentares está condicionado às necessidades locais e a natureza do produto, portanto, deve variar de uma região para outra, de um país para outro.

Um dos princípios que regulam o emprego de aditivos alimentares é a sua inocuidade. A inocuidade constitui um fator fundamental. É, porém, impossível determinar uma prova absoluta da não toxicidade para todos os seres humanos. Os ensaios toxicológicos se referem aos efeitos fisiológicos em animais de experiências em relação a um determinado coeficiente de ingestão(41).

4.3 CONSERVADORES PERMITIDOS

4.3.1 Benzoato de Sódio

O benzoato de sódio, assim como o ácido benzóico são largamente empregados como antimicrobianos em alimentos nos Estados Unidos e frequentemente níveis altos são permitidos. Por outro lado, a França permite benzoa-

to de sódio só em coalho (coalhada). Não é permitido em bebidas na Itália e Portugal. O ácido benzóico e seus sais derivados atuam como conservadores em muitos produtos, tais como, sucos de frutas, sidras, vinhos, picles, molhos e outros(181).

O benzoato de sódio é geralmente considerado um dos mais ativos conservadores contra leveduras e bactérias. Testes de toxicidade subaguda mostram que o benzoato de sódio é relativamente mais tóxico que o sorbato de sódio. Esses testes consistiram em se acrescentar durante um período de 90 dias, 8% de benzoato de sódio e sorbato de sódio, respectivamente, nas dietas de ratos. Nos que recebiam benzoato de sódio observou-se perda de peso. O mesmo não foi verificado com o lote que ingeria sorbato de sódio.

Após investigações cuidadosas em relação ao homem, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, concluiu:

a) o benzoato de sódio em doses pequenas, 0,5 g por dia, não é prejudicial à saúde;

b) o benzoato de sódio em grandes doses (acima de 4 g por dia), misturado com alimento, não tem efeito prejudicial sobre a saúde, não é veneno na acepção do termo. No entanto, altera ligeiramente certos processos biológicos;

c) não altera o valor biológico do alimento.

O ácido benzóico exibe alguns tipos de ação, uma das quais parece ser a competição com o coenzima, parte não proteica do enzima. Experimentos publicados mostraram que uma maior atividade do ácido benzóico pode ser demonstrada em meios de baixo teor de amino ácidos, o que é observado em caldos de cultura e que sob certas condições o ácido nicotínico interfere com a inibição do benzoato. Concluindo que há em relação ao ácido benzóico, seus sais e certos ésteres, interferências com a membrana celular e atividade enzimática. (196)

Benzoato de sódio - pH = 2,5 à 4,0

<u>Conservador utilizado no Brasil</u>	%
(D.O.U. - 14 5-1971) (23)	
Concentrados de frutos para refrigerantes	0,1
Conservas vegetais	0,1
Queijos fundidos (embalados)	0,2
Margarinas	0,1
Molhos	0,1
Refrigerantes	0,1

4.3.2 Ácido p-hidroxibenzóico e seus ésteres (parabens)

São usados largamente em produtos farmacêuticos e cosméticos como conservadores e de acordo com nossa legislação, em conservas vegetais (0,10%).

Publicações européias informaram sua utilização como conservador, também, em alimentos a partir de 1932.

Os parabens compreendem os ésteres: metil, etil, propil e butil do ácido p-hidroxibenzóico e a atividade antimicrobiana é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia lateral.

Os parabens são mais ativos contra mofo e leveduras.

MATTHEWS et alli (128) em experiência utilizando camundongos, cães e ratos brancos concluíram, que todos os parabens produzem intoxicações agudas, de modo geral, mas, fracas em camundongos, que há aumento do poder tóxico com relação aos seus sais sódicos e com o comprimento da cadeia lateral.

No caso dos ésteres o efeito tóxico principal é uma depressão aguda miocardial com hipotensão, porém, não acumulativo.

Oralmente o metil e o propil parabens tinham $LD_{50} > 8000$ mg/kg administradas juntamente com amido, propilenoglicol ou óleo de oliva.

Em ratos brancos foram constatadas intoxicações crônicas após 96 semanas, quando eram alimentados por dietas contendo de 2 a 8% de metil ou propil parabens. As observações foram baseadas no aumento de peso em relação a grupos de controle.

Cães da raça Mongrel mostraram níveis de crescimento e condições de saúde satisfatórias quando alimentados durante um ano ou mais com rações contendo 1 mg/kg e 0,5 mg/kg de ésteres de metila e propila.

O metabolismo destes ésteres tanto no organismo de cães como do homem consiste na hidrólise da ligação éster e conjugações metabólicas. A esta conclusão chegaram os pesquisadores JONES et alli (104) mediante exames da urina após a ingestão de parabens, os quais eram encontrados em média de 50 a 95%, exceção feita ao butil cuja excreção era de 40% através daquela via de eliminação.

Há um paralelismo entre o uso dos parabens e benzoato de sódio em países onde aqueles são permitidos.

Na Inglaterra e países de Gales o uso de parabens se limita a poucos alimentos. No Japão é usado o éster butílico.

PARABENS

D.O.U. 14-5-1971 (23)

Uso no Brasil: Produtos farmacêuticos e cosméticos

Conservas vegetais concentradas... 0,1%

4.3.3 Ácido sórbico e seus sais de sódio e potássio

A atividade do ácido sórbico e seus sais contra leveduras e fungos depende do pH do meio, cujo ótimo de efetividade vai até a pH 6,5.

Os sorbatos são superiores ao benzoato na conservação de margarina, queijos, peixe, pão e bolos. A ordem de toxicidade do ácido sórbico é menor que do ácido benzóico e seu metabolismo no corpo dos mamíferos é semelhante aos ácidos alifáticos, tais como ácido caprônico e butírico, segundo DEUEL et alli. '56

Ácido Sórbico (D.O.U. 14-5-1971) (23)

Sais de Na ou K ou Ca	%
Alimentos e Índices permitidos	
Chocolate	0,10
Concentrados de frutos para refrigerantes	0,10
Conservas de carne	0,10
Conservas de vegetais	0,10
Doces em massa	0,20
Geléias	0,20
Leite de côco	0,10
Maioneses	0,10
Margarinas	0,05
Nêctar de laranja	0,10
Preparados de polpas, sucos, pastas ou pedaços de morangos, pêssegos e abacaxí	0,20
Produtos de confeitaria	0,20

Continua

Queijos de diferentes acondicionamentos	0,10
Refrigerantes	0,01
Sucos de frutos	0,02
Vinhos	0,10
Xaropes	0,10

4.3.4 Ácido propiônico e seus sais

Ácido propiônico e seus sais foram estudados em larga escala por HOFFMAN, SCHWEITZER e DALBY (98) que estudaram ou avaliaram as propriedades fungistáticas de ácido alifático de cadeia normal contendo de 1 a 14 átomos de carbono sob intervalos de pH de 2 a 8. Constataram que a atividade antifúngica varia de acordo com:

- a) tamanho da cadeia;
- b) concentração do ácido;
- c) com o pH do meio.

Ácido propiônico é líquido de cheiro forte e um tanto corrosivo. Os propionatos pouco usados em alimentos industrializados como antimicrobianos são os de sódio e cálcio.

Propionatos são mais ativos contra mofos que o benzoato de sódio, mas não tem essencialmente nenhuma atividade contra leveduras.

Ácido propiônico é um metabolito encontrado no rúmen dos animais ruminantes.

Por meio de carbono radioativo foram estudados o metabolismo dos propionatos, assim como de outros ácidos alifáticos em 1948.

Não foi constatada toxicidade perceptível. Propionatos não estão porém incluídos nas regulamentações de aditivos alimentares na França, Alemanha Ocidental, Grécia, Portugal e Turquia.

Tabela Brasil (D.O.U. 14-5-1971) (23)

<u>Propionatos de Na ou Ca</u>	<u>Limite Máximo (%)</u>
Chocolate	0,20
Conservas vegetais	0,20
Extrato de malte	0,40
Farinhas	0,20
Produtos de Confeitaria	0,20
Queijos	0,20

4.3.5 Dióxido de enxofre (SO₂) e sulfito

Fumos de enxofre eram utilizados pelos antigos egípcios e romanos como agente desinfetante na fabricação de vinho (105).

O dióxido de enxofre (SO₂), sulfitos (SO₃⁻), bissulfitos, metassulfitos de sódio e potássio são empregados como agentes inibidores de mofos, leveduras e bactérias numa infinidade de produtos, tais como vinhos, frutos e vegetais desidratados. Segundo STADTMAN et alii (181) o tempo de vida de estocagem dos abricôs secos é proporcional ao nível inicial de dióxido de enxofre (SO₂). O gás desaparece durante a estocagem na razão aproximadamente proporcional ao logarítmico de sua concentração.

Desvantagens: Chegou-se a conclusão de que o sulfito residual, presente em algumas caseínas comercialmente aproveitáveis, era responsável pela decomposição da tiamina (vitamina B₁), à temperatura ambiente, durante o armazenamento. Este efeito foi também estudado à temperatura de 15°C.

Atualmente o dióxido de enxofre (SO₂) não é utilizado em produtos comerciais de caseína nos Estados Unidos, mas é possível precipitar caseinato de leite desnataado por ácido sulfuroso. Neste produto o conteúdo de dióxido de enxofre (SO₂) varia largamente, como foi demonstrado pela General Biochemicals (107).

Dióxido de enxofre (SO₂) é também usado para fumegar caseína afim de prevenir a infestação de insetos.

Estudos demonstraram que as perdas de tiamina observadas se deviam exclusivamente a resíduos de dióxido de enxofre.

Farrer estudou a relação entre concentração de SO₂, a destruição térmica e a ação do pH sobre tiamina. Concluiu que considerando o pH a uma determinada temperatura a destruição de tiamina era proporcional ao aumento de pH a partir do pH = 5,5.

Ao lado da destruição de tiamina, altos níveis de SO₂ nas dietas, podem produzir efeitos inesperados em animais de laboratório.

Recomenda-se que a caseína livre SO₂ ou SO₃²⁻ (sulfito) seja utilizado e que o conteúdo de SO₂ seja

determinado antes da incorporação de caseína em dietas líquidas para animais experimentais.

Na fabricação de vinho o sulfito é utilizado em diferentes estágios. Para desinfetar o equipamento, antes da fermentação, o mosto é tratado com sulfito para eliminar a flora microbiana natural. Durante a fermentação o dióxido de enxofre usado em níveis de 200 a 600 ppm atua como seletor de leveduras e antibacteriano, como antioxidante, clarificante e agente dissolvente. Durante a estocagem o dióxido de enxofre evita mudanças pós-fermentação por microrganismos. Entretanto o uso de sulfito em carnes e peixes é geralmente proibido nos Estados Unidos. No Canadá e outros países é porém, permitido.

Vapores de dióxido de enxofre são muito irritantes aos olhos e ao trato respiratório. Deverá existir ventilação adequada em toda sala de trabalho para manter a concentração na atmosfera abaixo de 5 ppm.

No Brasil (D.O.U. 14-5-1971) (23)

<u>Dióxido de enxofre e derivados</u>	<u>Limites Máximo (%)</u>
Alimentos e Índices permitidos	
Geléias artificiais	0,02
Legumes e verduras desidratadas	0,02
Pectina líquida	0,02
Produtos de frutas	0,02
Sucos de frutas	0,02
Sucos de frutas concentrados	0,03
Vinagres	0,02
Vinhos	0,045
Xaropes de glicose	0,045

4.3.6 Ácido acético e acetatos

A ação preservativa do ácido acético na forma de vinagre foi empíricamente reconhecida desde a mais remota antiguidade.

O ácido acético e seus compostos não tem somente ação preservativa, mas funcionam como sequestrantes, acidulantes e agentes flavorizantes.

As especificações para ácido acético, acetato de sódio, acetato de cálcio e diacetato de sódio, encontram-se no Food Chemicals Codex.

A seguir relacionamos a efetividade do ácido acético de acordo com diferentes pH para diferentes tipos de microrganismos.

Eficácia comparativa anti-microbiana do ácido (32) acético

<u>Microrganismos</u>	<u>pH inibitório</u>	<u>pH letal</u>
<u>Sal. aettrycke</u>	4,9	4,5
<u>Staph. aureus</u>	5,0	4,9
<u>Phytomonas phascoli</u>	5,2	5,2
<u>Bacilus mesentericus</u>	4,9	4,9
<u>Sacch. cerevisiae</u>	3,9	3,9
<u>Aspergillus niger</u>	4,1	3,9

Nos Estados Unidos as regulamentações vigentes reconhecem o uso do vinagre, ácido acético, acetato de sódio e acetato de cálcio, como seguro para alimentos. Ácido acético é corrosivo e deve ser manuseado com cuidado

4.3.7 Nitritos e Nitratos

Os nitritos são utilizados em misturas para curar carnes com a finalidade de fixar e desenvolver cor.

Nitratos tem papel um tanto incerto. Admite-se que o nitrato possa funcionar como reservatório de nitritos, obtidos por redução daqueles.

Os nitritos e também os nitratos tem ação antimicrobiana "in vitro" (172).

Os nitritos podem agir como estabilizantes em enlatados de carnes em pedaços.

Segundo outros autores, entretanto, promovem proteção inadequada quando há abundância de esporos resistentes.

O uso de nitritos e nitratos nos Estados Unidos é permitido em produtos para curar carnes (sais de cura) e certos tipos de peixe. Na Inglaterra são permitidos também em queijos. Na Noruega é utilizado em produtos tais como peixes e mariscos enlatados, carnes e queijos.

A efetividade ou a eficiência dos nitritos, como os outros sais de ácidos fracos, reside no pH.

Pelo "Codex of Federal Regulations (121.1063-1064) dos Estados Unidos", nitrato de sódio e nitrito podem ser usados como preservativos e fixador de cor em sais de cura para carnes.

O nível de nitrato não deve exceder de 500ppm e de nitrito de 200ppm. Em curas para atum o nível máximo deve ser de 10ppm. No Canadá, nitrito de sódio é usado na concentração máxima de 200 ppm em soluções para imersão de filé de peixe (96).

Níveis permitidos no Brasil (D.O.U.
14.5.1971 (23)

<u>Conservador</u>	<u>Produto</u>	<u>Limite Máximo(%)</u>
NaNO_3 e KNO_3	Conservas de carne	0,20
NaNO_3	Leite para fabricação de queijos	0,05
	Queijos	0,02
NaNO_2 e KNO_2	Conservas de carne em salmoura	0,24
Isolados ou Combinados	Carne picada ou triturada	0,015
	Em cura seca	0,06

Magee e Barnes em 1.967(190) estudaram a presença da nitrosaminas em produtos alimentícios e a possibilidade de sua ocorrência ser devida a reação entre nitritos e aminas secundárias. Considera-se como um dos mais ter-ríveis e versáteis grupos carcinogênicos até agora descobertos. Seu papel na etiologia do câncer tem causado crescente preocupação dos pesquisadores.

Níveis permitidos nos Estados Unidos:

Conservadores

NO_3^-	500 ppm
NO_2^-	200 ppm

Cura para atum

NO_2^- (nível máximo) 10 ppm

4.4 NITROSAMINAS

Uma classe muito importante de substâncias químicas carcinogênicas foi descoberta há 15 anos. A observação de operários com icterícia devido a exposição a substâncias tóxicas, incluindo dimetilnitrosamina, levaram Magee e Barnes em 1967 (190) a descoberta de que esse agente era altamente hepatotóxico para roedores e que reproduziam lesões observadas no homem. Mais tarde concluíram que esta classe de substância figurava entre os mais potentes materiais carcinogênicos até então conhecidos. Muitos alquil ou alquilaril nitrosaminas são carcinogênicas ao contrário do que se observa em outras classes de substâncias onde relativamente poucos compostos são ativos.

Nos roedores os compostos dialquil simétricos exibem organotropismo específico. Assim a dimetil e dietilnitrosamina causam câncer no fígado de ratos, enquanto que o dibutil derivado provoca carcinoma na bexiga destes animais. Nitrosaminas assimétricas especialmente aqueles com um grupo metila frequentemente ocasionam câncer do esôfago, assim como algumas aminas secundárias cíclicas (190). (Tabela pág. 80).

Tabela 2

Nitrosaminas Carcinogenicas e Principais Orgãos Afetados em Roedores		
Dimetilnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{NO} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	fígado, rins, pulmões
Diethylnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	fígado, pulmões, esôfago
Dibutylnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	bexiga, fígado, pulmões
Diamilnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	pulmões, fígado
Metilamilnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	esôfago, fígado
Metilfenilnitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	esôfago
Nitrosopiperidina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	esôfago, fígado, seio nasal
Heptametenonitrosamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	pulmões, esôfago, traqueia, língua
Dinitrosopiperidina	$\begin{array}{c} \text{OH}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{NO} \end{array}$	esôfago, fígado, seio nasal
Diethylenonitrosamina	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO} \quad \text{NO} \end{array}$	esôfago, fígado

4.4.1 Formação de Nitrosamina

Em muitas áreas, nitrito é utilizado como aditivo alimentar intencional ou acidental. Nitrato está normalmente presente no meio ambiente e é também usado como um componente de conservadores alimentícios, sob determinadas condições, nitrato é reduzido a nitrito particularmente por sistemas microbiológicos. Esta redução ocorre provavelmente sobre alimentos estocados a temperatura ambiente, uma ocorrência relativamente comum em países pouco desenvolvidos onde refrigeradores domésticos não são disponíveis. Aminoaminas secundárias e substratos semelhantes possíveis de sofrerem nitrosação igualmente são largamente espalhados no meio ambiente e alcançam também os processos digestivos. Foi recentemente demonstrado por Sander (190) que nitrosação de aminoaminas secundárias específicas ocorre mais facilmente no estômago humano em pH de 3 a 5. Porém, não é conhecido até o presente momento se nitrosação de substrato apropriados contribuem para a ocorrência de câncer humano especialmente no trato gastrointestinal. Alimentos tem sido encontrados contaminados com nitrosaminas. (190) Essa área deve merecer exploração mais intensa.

As aminoaminas secundárias se combinam com ácido nitroso eliminando água entre as duas moléculas e substituindo o único átomo de hidrogênio amínico por radical nitroso (-NO). Os produtos resultantes recebem o nome de nitrosaminas.

Amina secundária

N-Nitroso dietil amina

N-nitroso-dimetilamina (óleo amarelo PE= 153°C)

N-nitroso-di-n-propilamina

As N-nitroso dimetil, dietil, di-n-propil e outras nitrosaminas vem sendo pesquisadas em alimentos.

4.5 ANTIBIÓTICOS

Problema dos antibióticos como aditivos acidentais e intencionais

Observou-se que a adição de certos antibióticos a rações de animais traz favorável efeito sobre o crescimento, o que foi objeto de publicações no mundo todo.

Os animais alcançam seu peso ótimo, em curto espaço de tempo, quando se incorporam suas rações determinados antibióticos.

No tocante ao alimento humano, os antibióticos prolongam o tempo de conservação e de armazenamento de certos produtos alimentícios quer sejam "in natura" ou manipulados. É portanto, mais um recurso de que dispõe o homem na preservação do alimento a cuja tarefa se propõe todo arsenal da tecnologia alimentar.(142)

Conceito de antibiótico segundo Comitê da OMS

"Antibiótico é qualquer substância química produzida por microrganismo que, em concentrações muito pequenas, pode inibir a proliferação de outros microrganismos. Ficam, portanto, excluídas dessa definição as substâncias sintéticas empregadas com o mesmo fim".(142)

A adição de antibiótico às rações é particularmente eficiente na criação de aves de granja; os antibióticos mais frequentemente empregados para estimular o crescimento de animais são penicilina, clorotetraciclina, oxitetraciclina, bacitracina, eritromicina, oleandomicina, espiromicina, estreptomicina e a tilosina. Os três primeiros, porém, são os mais usados. Não se chegou entretanto, a uma conclusão quanto às substâncias e as doses exatas para obter-se estímulo de crescimento em animais domésticos. Sabe-se, porém, que doses na ordem de 20 mg/kg (20 ppm) não deixam resíduos apreciáveis na carne, os quais só aparecem quando as concentrações nas rações são de 100 a 200 mg/kg em relação ao peso do animal.

A presença de antibióticos no leite é devida a sua aplicação na terapêutica das mastites. As doses aplicadas vão de 0,15 a 0,30 g conforme a zona afetada. Parte do medicamento é eliminada pelo leite durante curto lapso de tempo (as suspensões aquosas após 48 horas, e as oleosas até 96 horas). Os antibióticos mais empregados neste caso são: benzilpenicilinato de procaína, tetraciclina, cloranfenicol, misturas de penicilina e estreptomicina, bacitracina, colestina, neomicina e polimixina B.

A presença da penicilina no leite pode provocar sensibilização tendo como consequência, reações alérgicas.

A sensibilização por cloranfenicol é de natureza mais grave "Uma pequena proporção de enfermos apresentando lesões da medula óssea, bem poderia ser resultado de uma sensibilização anterior motivada por ingestão de pequenas quantidades de antibiótico no leite.

A presença de cloranfenicol no leite é um perigo que exige precauções excepcionais". (142)

A clorotetraciclina ou a oxitetraciclina parecem ser inócuas. (91) (Tabelas 3 e 4).

4.5.1 Antibióticos como aditivos intencionais

O uso de antibióticos como aditivos intencionais não foi generalizado em virtude dos perigos que poderão ocasionar ao homem.

O uso de antibióticos para a conservação de alimentos é permitido em certos países, sendo a clorotetraciclina, a oxitetraciclina, a nisina e a nistatina, os autorizados.

As tetraciclinas são empregadas na conservação do pescado e aves de granja.

Há países onde se injeta no boi, tetraciclinas, pouco antes de ser abatido. Nas baleias administra-se o antibiótico por injeções intraperitoniais. Considerando as práticas mencionadas ao aparecimento destes produtos como resíduos nos alimentos, temos os limites de tolerância: para clorotetraciclina ou oxitetraciclina, 7 mg/kg de peso para aves de granja e para pescado e mariscos em torno de 5 a 10 mg/kg. Durante a cocção são quase que totalmente destruídos, restando apenas como resíduo 1 mg/kg de peso.

No emprego de antibiótico na conservação de alimentos, podemos considerar dois casos: no primeiro o alimento é conservado a baixas temperaturas durante a preparação, distribuição e até o momento de consumo; no segundo, a temperatura de conservação dos alimentos pode exceder frequente ou ocasionalmente a 15°C.

Na conservação de alimentos a baixas temperaturas (inferiores a 5°C) quando tratados com antibiótico, os microrganismos patogênicos não poderão reproduzir-se mesmo os resistentes. Deve-se frisar, porém, que a eficácia do tratamento depende da intensidade de contaminação anterior de microrganismos resistentes ao tratamento com antibiótico e que são capazes de reproduzir-se mesmo a baixas temperaturas.

Também, deve ser lembrada a possibilidade da falta de esterilização do material usado. Por exemplo, tem ocorrido contaminações com *Pseudomonas* em depósito de gelo, em estabelecimentos avícolas, barcos de pesca, caixas que servem para transportar o pescado e em matadouros onde são empregados antibióticos.

Os antibióticos podem ser também utilizados para o combate de enfermidades de plantas, produzidas por fungos e bactérias. Para os vegetais os mais empregados são a estreptomicina (que pode estar ou não associada a oxitetraciclina) e a cicloheximida.

O problema de hipersensibilidade já foi mencionado, porém, temos a possibilidade do aparecimento de cepas bacterianas resistentes, tanto em rações como em alimentos.

Na deterioração de alimentos intervêm numerosos tipos de bactérias, assim como nos intestinos dos

animais há uma rica microflora. Entre esses diferentes tipos de microrganismos há espécies com resistência natural a certos antibióticos. Haveria, portanto, possibilidade de reprodução seletiva de determinadas espécies. A resistência adquirida por microrganismos é explicada por duas teorias: a das mutações e a da adaptação.

A possibilidade de resistência adquirida pelas bactérias ao antibiótico está relacionada com vários fatores, tais como: concentração, natureza e tempo em que o produto é empregado.

Entre os antibióticos misturados a rações a estreptomicina pode provocar mais resistência que a penicilina, ou as tetraciclinas. "Geralmente, a penicilina não provoca resistência adquirida, a não ser uma seleção favorável às cepas que tem resistência natural, como por exemplo, aos de Staphylococcus aureus que produzem penicilina se." (142)

Sob o ponto de vista de Saúde Pública é interessante frisar que "observou-se que a adição de pequenas quantidades de antibióticos às rações durante longo tempo podem provocar o aparecimento de cepas resistentes de S. aureus que infectam o pessoal encarregado de cuidar dos animais". (142) Ignora-se, porém, a existência de um aumento de portadores de S. aureus resistentes, entre a população rural.

"A Salmonella typhimurium é a mais difundida das espécies de Salmonelas da flora intestinal dos animais e a que adquire facilmente, resistência à tetraciclina

nas . Esse fato não constitui, porém, grande problemática em relação à terapêutica das tetraciclinas por não serem o medicamento de eleição nas salmoneloses humanas". (142)

As Salmonelas, principalmente a S. typhimurium, intervêm, porém, em uma elevada proporção de surtos de intoxicações alimentares em numerosos países.

Clostrídios: Os riscos com relação a proliferação do Cl. botulinum ou de Cl. welchii na carne, pescado ou aves de granja, dependem dos hábitos alimentares locais. A maioria das cepas de Cl. botulinum são sensíveis a clorotetraciclina nas concentrações normalmente empregadas. A maior parte das experiências de conservação de carne por meio de clorotetraciclina, entretanto, foi feita com animais cujas rações não haviam sido enriquecidas com antibiótico.

Como a adição de pequenas doses de tetraciclinas na rações tem provocado o aparecimento de cepas de Cl. welchii, pode-se supor que nas concentrações de tetraciclinas, em carnes de animais alimentados com tais rações, não tenha o mesmo efeito inibidor sobre os Clostridium presentes.

Estafilococos: Casos de intoxicações alimentares por estafilococos são devidas à contaminação do alimento durante o preparo ou depois deste, portanto, "in loco".

Como os antibióticos mencionados atuam exclusivamente sobre as bactérias, seu emprego não constitui nenhum problema de resistência em relação a outros microrganismos como os vírus, protozoários, mofo e leveduras.

Concluimos do exposto que a aplicação de antibióticos em zootecnia deve ser feita com a máxima cautela, durante o crescimento do animal, em concentrações de 20 mg/kg, e seus resíduos em alimentos não deve ultrapassar os limites pré-estabelecidos. Nos Estados Unidos da América, por exemplo, se permite até 4 mg/kg de clorotetraciclina em carne de peixe ou de aves destinadas a cocção.

O Comitê Misto FAO/OMS recomenda que ovos de aves tratadas com antibióticos não sejam utilizados para o consumo humano.

Leite de vacas submetidas a tratamento com antibiótico, no caso de mastites: o leite de vacas tratadas com penicilina não pode ser usado para consumo humano dentro de determinado prazo (72 horas no mínimo), que será mais longo quando se tratar de medicamento de ação prolongada. Com relação ao cloranfenicol, seu emprego pode apresentar tais riscos que a FAO/OMS recomenda que não se use em casos de mastites bovina.

Com relação ao emprego de antibióticos na conservação de alimentos: como o enriquecimento de rações com antibióticos aumentam as probabilidades de aparecimento de variedades de microrganismos (bactérias). Recomenda-se que para conservar carne à temperatura ambiente, que se empregue antibióticos diferentes dos utilizados nas rações dos animais destinados ao abate.

No caso de pescado, o uso das tetraciclina nas concentrações de 5 mg/kg em gelo triturado ou de 10 mg/kg em solução, pela análise dos dados conclue-se que a prática tem sido relativamente útil na conservação dos pescados inteiros ou em filé. Dependendo entretanto, dos contaminantes e em regiões onde o pescado seja diferente, há necessidade de ensaios prévios.

Para a conservação de aves de granja, previamente evisceradas, emprega-se tetraciclina ou oxitetraciclina com gelo triturado na proporção de 100 mg/kg de peso da ave em questão.

4.6 CONCLUSÃO

"Conservadores: Este grupo de aditivos alimentares é particularmente útil (embora apresente alguns riscos sérios) na prevenção do desperdício e da deterioração de alimentos. Sua grande importância se evidencia nos problemas de armazenamento e o de utilização racional dos excedentes, sobretudo nos países menos avançados, em tecnologia alimentar, muitos dos quais se situam em zona tropicais onde o armazenamento se esbarra com dificuldades especiais.

O principal obstáculo é a falta de técnicas analíticas que forneçam determinações quantitativas, assim como, identificações inequívocas". (43)

Um aditivo alimentar antimicrobiano ou conservador deveria possuir alto poder inibidor e nenhuma

toxicidade em relação aos animais usados nos testes experimentais e sobretudo para o homem. Tal conservador infelizmente não existe e como é de absoluta necessidade na conservação de alimentos continuam a ser usados ou conhecidos.

Nossa sugestão no entretanto, é no sentido de que haja maior esclarecimento em relação aos seus efeitos nocivos e de acordo com a FAO e a WHO, mesmo dentro dos limites permitidos.

Tabela 3

Conservadores permitidos no Brasil

D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo%
do benzóico benzoato de (sódio)	Conservador	Concentrados de frutas para refrigerantes	0,10
		Conservas vegetais (exceto as que seja submetidas à esterilização)	0,10
		Embalagens de queijo fundido	0,20
		Margarinas	0,10
		Molhos	0,10
		Refrigerantes	0,10
do bórico	Conservador	Coalho (exclusivamente)	0,50
do diidroa- lato (diidro- tato de sódio)	Conservador	Refrescos de leite fermentado	0,004
do p-hidroxibenzóico (ésteres)	Conservador	Conservas vegetais (em meio lático e acético)	0,10
do sórbico tribato de sódio de potássio de cálcio)	Conservador	Chocolate	0,10
		Concentrados de frutas para refrigerante	0,10
		Conservas de carne (exclusivamente nos revestimentos dos embutidos)	0,10
		Conservas vegetais (exceto as que sejam submetidas à esterilização)	0,10
		Doces em massa	0,20
		Leite de coco	0,10
		Maioneses	0,10
		Margarinas	0,05
		Produtos de confeitaria	0,20
		Queijos (nos revestimentos)	0,10
		Queijos (ralados e em fatias expostos ao consumo empacotados)	0,10
		Refrigerantes	0,01
		Sucos de frutas e seus xaropes	0,10
		<u>Vinhos</u>	0,02

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo%
Antibióticos Oxido de tetraciclina e sulfato clorotetra- lina)	Conservador	Animal vivo (inoculação intra muscular)	0,0006
		Animal vivo (inoculação intra peritonial)	0,0006
		Aves (para imersão em solução aquosa)	0,001
		Charque (na salga a seco para sua elaboração)	0,001
		Charque (na pulverização de mantas na submetidas à salmoura para sua elaboração)	0,001
		Charque (na salmoura destinada à sua elaboração)	0,003
		Pescado (na fabricação de gelo destinado à conservação)	0,0006
		Pescado (para imersão em solução aquosa)	0,0005
Óxido de enxofre e derivados que formam SO ₂	Conservador	Geléias artificiais	0,02
		Legumes e verduras desidratadas	0,02
		Pectina líquida	0,02
		Produtos de frutas	0,02
		Sucos de frutas	0,02
		Sucos de frutas concentrados	0,03
		Vinagres	0,02
		Vinhos	0,045
		Xaropes de glicose	0,045
Éter dietil ocarbonico	Conservador	Refrigerantes contendo suco de frutas naturais	0,01
		Sucos de frutas naturais filtrados	0,02
		Sucos de frutas naturais turvos	0,04
		Sucos cítricos puros e concentrados	0,05
		Vinhos doces	0,02

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo%
Nitrato de potássio ou de sódio	Conservador	Conservas de carne	0,20
Nitrato de sódio	Conservador	Leite para fabricação de queijos	0,05
		Queijos	0,02
Nitrito de sódio ou de potássio, isolados ou combinados	Conservador	Conservas de carne: em salmoura	0,24
		Em carne picada ou triturada	0,015
		Em cura seca	0,06
Propionato de cálcio ou de sódio	Conservador	Chocolate	0,20
		Conservas vegetais	0,20
		Extrato de malte	0,40
		Farinhas	0,20
		Produtos de confeitaria	0,20
		Queijos	0,20

Antibióticos permitidos para uso em alimentos
em diferentes países

<u>País</u>	<u>Antibiótico</u>	<u>Usos</u>	<u>Tolerância</u> <u>em ppm</u>
Argentina	Clorotetraciclina Oxitetraciclina	Carne, frango, peixe e gelo p/ peixes (1)	7
Austrália	Nisin *		
Bélgica	Nisin		
Canadá	Clorotetraciclina Oxitetraciclina	frango, peixes preservados em gelo filé de peixes	7 5 10
Tchecoslo- vália	Nisin		
Inglaterra e País de Gales	Clorotetraciclina Oxitetraciclina Nisin	peixe bruto queijo alimentos enlatados	5 (2)
França	Nisin		
Alemanha O- cidental	Nisin		
Israel	Nisin		
Itália	Nisin		
Japão	Clorotetraciclina	Peixes conserva- dos em gelo. Pei- xes p/ pastas. Salmão p/enlatados	5 em gelo 1 em peixe
México	Nisin	(3)	
Suécia	Nisin	leite cond., quei- jo cremoso, enla- tados, peixe pre- servado quimica- mente	
U.R.S.S.	Clorotetraciclina	Gelo para peixe	

(1) Permissão especial requerida.

(2) Nenhum limite porque quantidades variá-
veis estão normalmente.

(3) Permitido em todos os alimentos.

* Nisin é um antibiótico exclusivo para
alimentos. É um polipeptídeo (Index
Merck).

5. ANTIOXIDANTES

5.1 INTRODUÇÃO

Sob condições operacionais modernas, os antioxidantes desempenham importante papel na tecnologia de óleos e gorduras, assim como, na de alimentos contendo alto teor de gorduras.

O uso de um antioxidante depende, porém, de determinados conhecimentos básicos:

- a) da estrutura química dos óleos e gorduras;
- b) do mecanismo de oxidação;
- c) do mecanismo de ação de um anti-oxidante.

Os antioxidantes são, também, utilizados para evitar o escurecimento de certos frutos e verduras congelados.

Oxidação

Os alimentos consistem principalmente de carboidratos, proteínas, gorduras e água.

Há varios tipos de oxidação, e na maioria dos casos eles ocorrem simultâneamente, principalmente nos alimentos complexos.

Oxidação de carboidratos

A oxidação dos carboidratos na maioria dos alimentos é evidenciada pela mudança de cor e perda do "flavor". Essa variação de cor é frequentemente para marron ("brown"), ligeiramente parda ou amarelada. Pode-se processar reações enzimáticas e não enzimáticas. Há ainda um terceiro tipo de perda de cor em alimentos contendo carboidratos devido a oxidação de pigmentos(carotenóides). Esse tipo de reação se processa por meio de radicais livres,isto é, semelhante aos lipídios. É catalizada por metais (íons) e depende da temperatura. Os íons metálicos são removidos por meio de quelantes.

BRAVERMAN (24) há três mecanismos, para produção de escurecimento("browning") não enzimático em alimentos:

- a) reação de Maillard ou condensação da melanoidina;
- b) mecanismos do ácido ascórbico;
- c) teoria do aldeído ativo.

a) Reação de Maillard ou condensação da melanoidina -"browning"

É geralmente a reação entre carboidratos e aminoácidos ou vários compostos nitrogenados e ácidos orgânicos. A reação de Maillard é dividida em três fases, sendo, a degradação de Strecker a terceira fase, a mais importante fonte de CO_2 . A reação de Maillard, não sendo de

natureza oxidativa, não será abordada.

b) Mecanismo de escurecimento pelo ácido ascórbico (não enzimático)

Verificou-se que o escurecimento de sucos cítricos, principalmente os concentrados e especialmente nos de limão e pomelo - maçã se deve à decomposição ou oxidação do ácido ascórbico a dehidroascórbico. JOSLYN (105) demonstrou que este tipo de escurecimento não se produzia enquanto não havia desaparecido todo ácido ascórbico. Quando o ácido ascórbico é aquecido com um ácido (pH baixo) se transforma em furfural e CO_2 . O furufural sofre uma polimerização e escurecimento.

c) Teoria do aldeído ativo

O terceiro mecanismo para o escurecimento não enzimático é a degradação dos açúcares por oxidação com a correspondente formação de aldeídos muito ativos. Nas soluções ácidas há neste caso formação de furfural. Sem dúvida as hexoses, assim como todos os ácidos urônicos, se degradam com facilidade quando aquecidos em meio ácido. Ex.: hidrólise de amido em meio ácido, formando produtos castanhos. Há ainda, a denominada caramelização dos açúcares, que se processa mesmo na ausência de proteínas ou aminoácidos.

Oxidações Enzimáticas

Este tipo está associado com várias enzimas, tais como peroxidase, polifenol oxidase e catalase, e que na maioria das vezes termina com

uma polimerização, cujo produto final são escuros ou mar-
rons. Esse tipo de reação é comumente inibida por processa-
mento à quente para inativação dos enzimas ou por tratamento
com dióxido de enxofre, sulfitos e ácido ascórbico.

Oxidação de Proteínas

Oxidação de proteínas por si não é consi-
derada como fator da mudança de odor ou "flavor" em alimen-
tos. Proteínas são quebradas por enzimas proteolíticas e
são desnaturadas (cisão das ligações eletrostáticas) pelo
aquecimento e reações enzimáticas.

5.2 OXIDAÇÃO LIPÍDICA: CONCEITOS E TIPOS DE OXIDAÇÃO

I. Ranço

Esse termo é muito usado na indústria
de alimentos e abrange geralmente um grande número de "fla-
vors" desagradáveis originados da autooxidação de ácidos ali-
fáticos insaturados, resultando numa mistura de componentes
voláteis.

Tipos de Deterioração

1. Oxidativa
2. Hidrolítica
3. Polimerização

1. Deterioração oxidativa

a) autooxidação dos lipídios: é a mais
comum. É a oxidação pelo oxigênio atmosférico, autocalisada
pelos próprios lipídios.

b) Reversão do "flavor": é do mesmo tipo da reação anterior. Difere apenas, no que diz respeito ao número de duplas ligações dos ácidos insaturados. É importante no caso de ácidos insaturados com três duplas ligações. Difere também, da anterior, com relação aos gastos de oxigênio (50 vezes menos oxigênio) e na velocidade da reação que é bem maior. Ambas reações apresentam, porém, o mesmo mecanismo (179).

Mecanismo de oxidação lipídica universalmente aceito
(Sumário) (141)

I. Indução

RH (ácido graxo)

II. Propagação

Radicais livres
 $\text{R}^\cdot, \text{RO}^\cdot, \text{RO}_2^\cdot, \cdot\text{OH}$, etc.

III. Término

O mecanismo se dá portanto, em três fases. (122)

Os polímeros, de acordo com Perkins pode conter estruturas cíclicas.

Segundo a teoria de Farmex (76) há três hidroperóxidos isômeros de linoleato de metila:

"Flavor" oxidado é uma modificação do "flavor" que parece relacionada com a oxidação lipídica. O gosto do peixe rancificado é causado pela reação: (76)

2. Deterioração hidrolítica

Ocorre por ação das lipases, principalmente nas gorduras (triglicerídios) de ácidos graxos com quatro a dez átomos de carbono. Os ácidos graxos libertados são mais facilmente oxidados.

Os produtos de oxidação conferem "flavor" desagradável às gorduras.

Hidrólise de triglicerídios (179)

3. Polimerização

Qualquer tipo de polímero pode ser formado por associação direta de radicais alcoxi e alquila livres originados pela autooxidação lipídica. Por associação de ácidos graxos com peróxidos:

Outros tipos de polímeros formados por ligações carbono-carbono podem originar-se da interação de radicais alquilas livres. Exemplo:

Os polímeros podem conter também estruturas cíclicas (149)

5.3 OXIDAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS

Certos tipos de tratamento podem resultar em baixa do valor nutricional da gordura.

Pesquisas têm demonstrado que as gorduras podem ser alteradas pelo aquecimento, como por exemplo, durante as frituras. Demonstrou-se que durante o aquecimento de gorduras há formação de polímeros. Nos estudos realizados incluem trabalhos sobre o modo de formação de polímeros, estruturas, condições ótimas de formação, efeitos nutricionais e fisiológicos.

Os trabalhos publicados postulam neste caso, três tipos de mudança que ocorrem nestas condições: (17) (180)

- autoxidação,
- polimerização térmica,
- oxidação térmica.

a) Autoxidação

Nos testes acelerados de autoxidação, borbulha-se O_2 (oxigênio) dentro do óleo ou da gordura fundida.

Nestes casos temos:

$$\frac{d \text{ ROOH}}{dt} \neq \frac{d \text{ O}_2}{dt}$$

Isto é, a velocidade de formação dos peróxidos independente do consumo de O_2 (oxigênio). Neste caso a formação de peróxido atinge rapidamente um "plateaux". O conhecimento da altura do "plateaux" condiciona a aplicação de antioxidantes.

Assim como há formação de peróxido, há decomposição, originando-se produtos secundários como aldeídos, etc, (17)

b) Polimerização Térmica

Tem-se usado no estudo da polimerização, éster metílico do ácido linoléico. A polimerização térmica do linoleato de alquila é processada pela migração de duplas ligações para a posição conjugada. Acredita-se que se faça através da adição 1,4 (Diels-Alder) com outros conjugados ou monoconjugados dienos para formar um anel com seis membros. (69)

Como modelos podemos tomar:

c) Ácido linolêico

Reage com o oxigênio do ar para formar reativos hidroperóxidos, particularmente por aquecimento.

Esses hidroperóxidos são reduzidos e perdem água convertendo-se em um altamente reativo tetraeno que facilmente dá produtos de clivagem oxidativa de baixo PE, que são responsáveis pelo "off-falvors" e "off-odors" específicos.

5.4 ANTIOXIDANTES

Enquanto espoliações microbianas são mais importantes, no que se refere a preservação de carboidratos e proteínas, oxidações, particularmente, em presença de oxigênio do ar, são de suma importância na degradação de gordura ou de alimentos gordurosos.

Essas oxidações provocam cheiro e sabor desagradáveis nas gorduras. Mais ou menos cerca de 10% das moléculas de ácidos graxos insaturados sofrem rupturas devidos à oxidação por meio do oxigênio atmosférico.(141)

5.4.1 Conceito de antioxidantes

Antioxidantes são na maioria das vezes substâncias mais suscetíveis de oxidação que o alimento considerado.(141)

Entre os antioxidantes naturais os primeiros utilizados foram a lecitina e resina de guáico (0,005%) (179)

Fosfolipídios (Antioxidante natural)

São constituídos de um álcool que é esterificado com ácido fosfórico e com ácido graxo.

O ácido fosfórico se combina com uma base nitrogenada: colina, betaina ou etanolamina.

Os dois fosfolipídios mais comuns são lecitina e cefalina.

Os fosfolipídios encontram-se em torno de 1 a 2% em muitos óleos vegetais e em mais altas porcentagens em gorduras animais. Gema de ovo, por sua vez, contém aproximadamente 20% de fosfolipídios e é oxidada facilmente sob certas condições.

5.4.2 Mecanismo de ação de antioxidantes (122)

Os antioxidantes podem intervir no processo de auto-oxidação de óleos e gorduras de diversas maneiras. Há quatro mecanismos segundo os quais um antioxidante pode funcionar como interruptor de uma cadeia de radicais livres no mecanismo de oxidação lipídica:

- 1) doação de hidrogênio pelo antioxidante;
- 2) doação de elétrons pelo antioxidante;

- 3) adição do lipídio ao anel aromático do antioxidante;
- 4) formação de um complexo entre o lipídio e o anel aromático do antioxidante. (122)

Mecanismo 1

- a) $\text{ROO}^\bullet + \text{AH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{A}^\bullet$
- b) $\text{A}^\bullet + \text{A}^\bullet \longrightarrow \text{A-A}$
- c) $\text{ROO}^\bullet + \text{A}^\bullet \longrightarrow \text{ROOA}$

Esse mecanismo se dá com os antioxidantes primários que são os ésteres do ácido gálico, BHA e BHT.

O radical $\text{A}^\bullet$ é mais reativo que o radical $\text{R}^\bullet$ (dos ácidos alifáticos) que se forma durante a fase de propagação na autoxidação de gorduras. É estabilizado pelas reações b e c. Exemplo do mecanismo de reação 1.

antioxidante = BHA - butil-hidroxianisol

$\text{R}^\bullet$ = radical de ácido insaturado

5.5 SINERGISMO E QUELAÇÃO (141)

Sinergismo tem sido extremamente difícil de se provar em produtos alimentícios complexos, provavelmente, por causa do efeito de inibidores naturais, catalíticos e outras substâncias interferentes. Tomando, porém, o linoleato de metila como modelo podemos citar experiências em que se observou e descreveu efeito sinérgico pronunciados entre compostos polifenólicos e certas substâncias ácidas tais como ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido fólico. Mostrou-se também que quando o ácido cítrico foi acrescentado sozinho o linoleato de metila altamente purificado que não exercia ação antioxidante. Todavia, exerce um marcado efeito sinérgico quando combinado com um antioxidante primário tal como hidroquinona. Kaybrill e outros demonstraram que o BHA exibe sinergismo com hidroquinonas e fosfolipídios. Para estes autores sinérgistas são também efetivos quelantes de metais e deu origem a teoria que suas atividades são devidas a quelação de metais. Cowan num trabalho sobre óleo de soja, nota a importância que vários metais tomam na degradação do "flavor". Por exemplo, quelantes combinados com boas técnicas de processamento melhoram marcadamente a estabilidade do óleo de soja. Estes estudos também sugeriram que ácido cítrico atua somente como quelador e não tem efeito sinérgico.

Algumas substâncias podem atuar como antioxidante, quelante e sinérgista. Exemplo: ácido ascórbico e ascorbato de sódio.

O ácido ascórbico é um antioxidante que se oxida rapidamente em presença de oxigênio, particularmente em soluções alcalinas.

O ácido ascórbico e ascorbato de sódio, são utilizados em cervejas, sucos de frutas, bebidas não alcoólicas, frutas congeladas, etc. Nos alimentos graxos as funções do ácido ascórbico (palmitato de ascorbila) são as seguintes: ação antioxidante, quelante e deslocamento do potencial de oxirredução do alimento. Há ação competitiva e diminuição da formação de produtos de oxidação indesejáveis.

5.6 ASPECTO TOXICOLÓGICO

Os antioxidantes permitidos são os que provavelmente não irão causar dano ao consumidor.

Butil hidroxitolueno (BHT) aparece nas gorduras do corpo animal quando administrado em níveis altos, mas, em geral, os antioxidantes fenólicos são de baixa toxidez, o que é comprovado em testes com diversas espécies de animais. Os testes mais extensivos realizados com BHA, foram feitos por Hodge et alii (1979) que mantiveram cães durante 1 ano com dietas contendo 100 mg/kg, sem efeitos tóxicos. Não houve deposição em nenhum tecido do corpo animal.

Asti et alii (1979) mostraram que 27 a 77% dos BHA no homem, eram excretados pela urina em 24 horas após a ingestão. ORTEN et alii (1973) estudaram a toxidez de galato de propila em ratos, porcos da Guiné e cães, por 2 anos, e não constataram ação tóxica.

O BHA foi estudado por Deichmann et al. (1979) que verificaram que em doses normais, o BHA não causa danos nos animais de laboratório, mas em doses mais altas havia aumento do fígado.

5.7 PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DE GORDURAS E SEU METABOLISMO

Metabolismo dos peróxidos em animais de laboratório. Relação entre grau de gravidade de arteriosclerose da aorta e o conteúdo de peróxido: mecanismo de oxidação de lipídios aquecidos. Atividade carcinogênica de gorduras aquecidas.

Os produtos de autooxidação de lipídios podem ser agrupados segundo dois tipos de substâncias: peróxidos e polímeros, incluindo neste último, os ácidos ciclizados.

5.7.1 Peróxidos

Quando grandes porções de lipídios altamente insaturados, como por exemplo, óleo de fígado de bacalhau, foram ministrados em rações de animais, diversos sintomas puderam ser observados, os quais, foram atribuídos ao efeito catalítico dos produtos de autooxidação dos lipídios sobre as gorduras "in vivo" e a destruição de vitaminas A e E que agiriam como antioxidantes naturais.

KANEDA et al.(109)encontraram peróxidos na parte gordurosa de músculo e fígado de ratos, em cujas rações foram adicionados óleos de peixe altamente oxidados.REPORTER e HARRIS (159) levantaram a hipótese de que haveria destruição de vitamina A nos tecidos gordurosos devida à assimilação desses produtos de oxidação lipídica.

Com relação ao metabolismo dos peróxidos em animais de laboratório, frangos mantidos em dietas deficientes de vitamina A e que continham gorduras oxidadas, de-

envolviam rapidamente encefalomalacia (112).

Injeção intravenosa de 10 mg de hidroperóxido de linoleato de metila em pintos submetidos a dietas com 10% de óleo de milho, produziram desordens cerebelares, como ataxia, tremores, movimento retropulsivo de 1 a 5 horas, após a aplicação.

Pássaros mantidos com dietas que continham 8 mg% de α -tocoferol não apresentaram nenhuma desordem cerebelar.

Exames anátomo-patológicos de tecido de cerebelo, demonstraram que injeção de hidroperóxido de linoleato de metila, produzia considerável edema ou congestão cerebelar dos capilares Tsuchiyama et alii (112). Estas de generações eram idênticas às produzidas em pintos mantidos com dietas deficientes em vitamina E. Dos ácidos oxidados testados, somente os hidroperóxidos produziram sintomas de desordem cerebelar.

5.7.2 Relação entre o grau de gravidade da arteriosclerose da aorta e o conteúdo de peróxidos.

Gravind et alii (112) o grau de gravidade da arteriosclerose da aorta depende do con teúdo de lipoperóxidos e aortas normais são livres destes compostos.

A presença de lipoperóxidos no fígado e músculos de coelhos mantidos em dieta deficientes de vitamina E, foi observada por pesquisadores como Tappel et al. (112) e também por Carpenter et alii (112) em 1969.

Admite-se que, em consequência de certos distúrbios do metabolismo lipídico, possa aparecer lipoperóxidos na aorta "in vivo" e possam desnaturar β -lipoproteínas, facilitando a deposição de materiais lipídicos na aorta.

Nishida et alii (112) 1960, constataram no sêro humano e de frangos o efeito de hidroperóxidos de linoleato de metila sobre β -lipoproteínas de baixas densidades. Por meio de processo de ultracentrifugação, foi constatada a interação "in vitro" de hidroperóxido de linoleato de metila, e lipoproteínas de baixas densidades. Após 10 horas em exposição as lipoproteínas foram completamente desnaturadas. Utilizando-se processo eletroforético (aumento da mobilidade eletroforética) observou-se o mesmo efeito, isto é, após 10 horas de interação (hidroperóxido de metila e β -lipoproteínas) houve desnaturação de 95%. Porém, a agitação do sêro com linoleato de metila aumentou a mobilidade eletroforética das β -lipoproteínas nas mesmas condições (10 horas) mas, em menor grau e não houve desnaturação protéica.

A observação dos espectros no ultra violeta nas regiões de comprimento de onda 233, 265 a 285 nm, demonstrou a associação de hidroperóxido de linoleato de metila com moléculas de lipoproteínas de baixa densidade antes da desnaturação protéica. A presença de dieno conjugado no extrato alcoólico, após a agitação de hidroperóxido de lino-

leato de metila e lipoproteínas foi constatada na região de 233 nm.

Outras lipoproteínas, porém, (que incluíam materiais lipofílicos alfa-1, alfa-2 e lipoalbumina), não sofreram desnaturação sob a ação de hidroperóxidos de linoleato de metila.

Podemos concluir com base nestes resultados, que os hidroperóxido linoleato de metila desnatura seletivamente β -lipoproteínas.

5.7.3 PRODUTOS TÓXICOS

a) O principal produto tóxico cíclico (monômero) é o 4-ciclo hexeno-1,2-dicarboxílate de butila que foi preparado por MATSUO (127) a partir do ácido ciclo hexeno dicarboxílico e butanol. Este éster assemelhou-se ao monômero obtido do linoleato de metila.

1. Ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico
2. Butanol
3. 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de butila

b) Experiências realizadas com ratos, alimentados a partir de rações contendo linoleato de etila, mostraram rápido crescimento dos animais e com polímero de linoleato de etila, os ratos começaram gradualmente a emagrecer e morreram cerca de 15 dias depois.

5.8 ATIVIDADE CARCINOGENICA DE GORDURAS AQUECIDAS

Não foi provado se gorduras aquecidas são verdadeiramente carcinogênicas ou se:

- a) as gorduras aquecidas agem sinergicamente com substâncias carcinogênicas;
- b) o grupo hidroxila e carbonila das gorduras aquecidas podem agir como emulsificantes, estimulando a absorção seletiva de um carcinogênio

Anexamos uma tabela contendo antioxidantes e seus limites máximos, em %, permitidos em alimentos. Evidentemente, há necessidade de controle sistemático para que não se exponha o consumidor a prováveis riscos.(23)

5.9 CONCLUSÃO

Procuramos estudar os óleos e gorduras com relação às substâncias químicas, possivelmente tóxicas, neles encontradas, não só devidas a fase de manipulação(an

tioxidantes) como em decorrência das reações químicas resultantes dos processos de oxidação, hidrólise, aquecimento e outros.

Com base no que foi exposto, um sistema oxidante necessita conforme o tipo de oxidação de três componentes: enzima (não entramos no mérito deste tipo de oxidação), oxigênio e substrato (óleo ou gordura). Conclui-se, pois, que para evitar a oxidação, basta inativar o enzima ou eliminar o oxigênio. Na prática a inativação dos enzimas é às vezes prejudicial e a eliminação total do oxigênio é impossível, ficando portanto, evidenciada a importância dos antioxidantes dentro das devidas precauções.

Tabela 5

Antioxidantes permitidos no Brasil ,
D.O.U. 14.5.71 (23)

Antioxidantes	Alimentos em que podem ser tolerado	Limite Máximo (%)
Ác. ascórbico (D-glucoascórbico e D-galactoascórbico) e seus sais $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{OH} & & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{O} \\ & & & & & & & \\ \text{H} - & \text{C} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{C} & = \text{C} & - \text{C} \\ & & & & & \text{O} & & \\ & \text{OH} & \text{H} & & & & & \end{array} $	cerveja conservas de carne farinhas margarinas óleos e gorduras polpas e sucos de frutas refrescos e refrigerantes	0,20 0,02 0,20 0,20 0,03 0,03 0,03
Ác. cítrico (Sinergista) quelante $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array} $	conservas vegetais emulsões à base de óleos cítricos gorduras margarinas	0,20 0,20* 0,01 0,01
Ác. fosfórico (Sinergista) $ \begin{array}{c} \text{O}^-\text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}^-\text{H}^+ \quad \text{O}^-\text{H}^+ \end{array} $	emulsão à base de óleos cítricos gorduras margarinas	0,01* 0,01 0,01
Ác. Nordihidroguaiarético (NDGA) $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)}_2 \end{array} $	emulsão à base de óleos cítricos farinhas leite de côco margarinas óleos e gorduras produtos de cacau	0,01* 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01

Continua

Antioxidantes	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
<div>Butil Hidroxianisol (BHA)</div> <div> </div>	farinhas Emulsões à base de óleos cítricos Leite de côco e similares margarinas óleos e gorduras produtos de cacau	0,01 0,01* 0,01 0,01 0,01 0,01
<div>Butil Hidroxitolueno (BHT)</div> <div> </div>	farinhas leite de côco e similares margarinas óleos e gorduras produtos de cacau	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01
<div>Cálcio EDTA(Etilenodiaminotetraacetato de cálcio)e sódio</div>	maioneses margarinas molhos e cond.preparados oleos e gorduras	0,01* 0,01* 0,01* 0,01*
<div> </div>		
<div>Citrato de monoglicerídeo (sinergista e solubilizante para formulação de antioxidante)</div>	óleos e gorduras	0,02
<div>Citrato de monoisopropila</div>	emulsões à base de óleos cítricos margarinas óleos e gorduras	0,01* 0,01 0,01

Continuação

Antioxidantes	Produtos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
Fosfolipídios (Lecitinas e outros, tais como cefalina) $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	biscoitos e similares	0,15
	leite de côco	0,20
	leite em pó instantâneo	0,20
	margarina	0,50
	óleos e gorduras	0,20
	produtos de cacau	0,15
	sorvetes	0,10
Galato de propila ou de duodecila ou de octila $ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OH} \\ \\ \text{COOC}_3\text{H}_7 \end{array} $	emulsões à base de óleos cítricos	0,01*
	farinhas	0,01
	leite de côco	0,01
	margarinas	0,01
	óleos e gorduras	0,01
	produtos de cacau	0,01
Idem		
Etoxyquin (Derivado de quinoleína) $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3 \end{array} $		
Resina de Guáico	margarinas	0,10
	óleos e gorduras	0,10
	emulsões à base de óleos cítricos	0,10*

Continua

Continuação

Antioxidantes	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo(%)
Tocoferóis	emulsões à base de óleos cítricos	0,03*
farinhas	0,03
	margarinas	0,03
	leite de côco	0,03
	óleos e gorduras	0,03

* no produto a ser consumido

6. ACIDULANTES

6.1 INTRODUÇÃO

No processamento de alimentos são usados ácidos orgânicos tais como ácido cítrico e inorgânicos como ácido fosfórico e outros. São adicionados, também, os sais desses ácidos, principalmente os sais de sódio para controle de pH (acidez ativa) e do gosto, assim como outras propriedades desejáveis no produto manufaturado.

Os ácidos fortes como clorídrico e sulfúrico são de uso limitado porque produzem frequentemente "flavor" anormal.

Os ácidos utilizados em tecnologia alimentar podem ser encontrados "in natura", obtidos a partir de certos processos de fermentações ou por sínteses. No primeiro caso podemos citar os ácidos cítricos e tartárico; por fermentação são obtidos os ácidos cítrico, láctico, acético e fumárico. Por meio de síntese são fabricados os ácidos málico, acético, fosfórico e adípico. (106)

6.2 ESCOLHA DO ÁCIDO APROPRIADO

A escolha do ácido apropriado para qualquer aplicação específica em alimentos depende de um número de fatores. Cada ácido tem suas propriedades físicas e químicas que lhes são peculiares. A escolha do ácido é baseada

na função do ácido no processamento do alimento. Quando se requer apenas um descrêscimo de pH, utiliza-se um ácido de mais baixo custo e o mais importante neste caso é o ácido fosfórico.

Há também, na maioria dos casos de seleção do ácido devida a habilidade de realçar o "flavor" do alimento. O ácido cítrico é o preferido na manipulação de refrigerantes. O ácido tartárico, porém, é utilizado no casos de refrigerantes de uva, málico no de maçãs e fosfórico na cola. Certas aplicações são devidas a formação de complexos com íons metálicos indesejáveis como os de ferro e cobre. A desejável estabilidade com relação ao problema de turvação de sucos e de vinho depende da habilidade de tais ácidos como o cítrico e tartárico de complexar os íons referidos. A relativa volatilidade dos ácidos, também, pode ter consideração especial, principalmente nos produtos vegetais enlatados, devido ao cozimento.

O comitê da FAO/WHO* estudou um grupo de ácidos mais comuns que intervêm no metabolismo orgânico, especialmente os ácidos acético, lático e málico.

Julgou-se desnecessário fixar-se limites para seu emprego porque pressume-se que eles não serão jamais utilizados além das doses razoáveis. Assim por exemplo, o ácido acético jamais será ingerido em quantidades excessivas devido seu sabor acre.

* Food Agriculture Organization/World Health Organization.

Foi demonstrado que o ácido fumárico a altas doses, em particular quando ele é administrado por via parenteral, provoca lesões testiculares nos animais. Mas esta particularidade é um tanto negligenciada porque o ácido fumárico não é empregado em quantidades suficientes para provocar tais anomalias quando usado como aromatizantes.

O ácido láctico e málico podem ser encontrados na forma D(-) e L(+). Constatou-se em lactentes uma carencia no enzima responsável para a transformação D(-) na forma L(+). O ácido láctico D(-) pode ser, portanto, tóxico para crianças muito jovens. O Comitê da FAO/WHO recomendou que esta substância não seja acrescentada ao regime alimentar de lactentes e que para adultos a forma D(-) dos ácidos málicos e láctico obedeçam limites pré-determinados.

Por outro lado o ácido málico pode estar contaminado pelo ácido maléico que é tóxico. O teor de ácido maléico em ácido málico não deve ultrapassar de 0,05%.

O ácido clorídrico não foi considerado tóxico nas concentrações correntemente utilizadas em tecnologia alimentar. Porém, foram estabelecidos limites para suas impurezas tóxicas. Com relação ao ácido adípico foi elaborada uma monografia relativa a determinações tóxicas e que fixa a dose diária admissível. (44)

6.3 EFEITO DO pH NA ESTERILIZAÇÃO DE ALIMENTOS

Um dos mais poderosos agentes químicos para inibição da ação enzimática é o íon hidrogênio. Quando grandes variações de pH além do ótimo para ação enzimáticas são mantidas há desnaturação irreversível do enzima, que é devida indiscutivelmente a perturbação de natureza coloidal. O efeito bacteriostático, obtido pelo controle de pH ligeiramente acima ou abaixo daquele que permite o crescimento de bactérias, é de grande importância em tecnologia alimentar. A alteração do pH pode indicar deterioração de um dado alimento, por exemplo carnes, nas quais o pH deve ser superior a 5,3. O controle do pH é, também, de grande importância nos processos de fermentação. Na fabricação de vinhos, determina-se a acidez do material que vai ser posto a fermentar e controla-se a acidez afim de se obter um vinho de boa qualidade. (181)

Nos alimentos enlatados um dos fatores mais importante que afeta o tempo e a temperatura de esterilização é o pH. Nos frutos e vegetais delicados de baixo pH submetidos a cozimento sob pressão, o controle do pH torna-se essencial para prevenir os processos de deterioração.

O processamento térmico de alimentos enlatados deve ser feito a uma temperatura e por um tempo suficiente para destruir todos os organismos patogênicos e formadores de toxinas, tais como o Clostridium botulinum, também como outros tipos resistentes que devem estar presentes e podem crescer no produto, produzindo deterioração sob condições normais de estocagem.

Muitos estudos sobre processamento relacionados com o efeito da acidez na esterilização de frutos e outros vegetais enlatados foram conduzidos pela "National Canners Association" (NCA) com o auxílio de outros laboratórios industriais de enlatados. Com relação a essas pesquisas pode-se citar Townsend (1938) , Spiegelberg (1939), Townsend e Powers (1942) e Gould (1957). Todos esses pesquisadores concluíram que o pH do produto é extremamente importantes nas condições de determinados processamentos, porque em tais processos os microrganismos são rapidamente destruídos ou seu crescimento inibido, quando a acidez do produto aumenta.

Considera-se que o pH de 4,6 é a linha divisória entre os alimentos considerados ácidos e os não ácidos. Verificou-se que, num produto de pH igual a 4,6 ou inferior, o crescimento de esporos de bactérias que causam danos a saúde como os de Clostridium botulinum será inibido. Nesta faixa de pH (inferior a 4,6) a resistência dos esporos dos microrganismos (notadamente bactérias) ao calor, diminuiu bastante o que significa uma grande diminuição no tempo e/ou temperatura de processamento. Embora tomates sejam considerados ácidos (pH igual a 4,5 ou inferior), Leonard et alii (1959) observaram que produtos enlatados, nos quais haviam sido removido a pele dos tomates, apresentavam pH entre 5,0 e 5,6, portanto, um acentuado aumento de pH e concomitantemente um incremento nas deteriorações. Estas pesquisas levaram os tecnólogos de alimentos a acidificar os produtos com ácido cítrico, mantendo o pH entre 4,0 à 4,7.

Foram, também, constatadas deteriorações em figos quando o pH natural variava de 4,8 à 5,1. Por causa

da dificuldade na esterilização de figos, alguns fabricantes de produtos enlatados acidificaram este produto com ácido cítrico a pH abaixo de 4,5.

A esterilização de alimentos cujo pH entre o intervalo de 5,0 a 7,0, merece especial atenção.

Os ácidos utilizados em tecnologia alimentar, especialmente enlatados obedecem regulamentações e padrões de pureza. São auxiliares de processamento e são acrescentados em quantidades que não excedam as permitidas para a manipulação a quente, sem descorar ou prejudicar a aparência do alimento.

O ácido cítrico ou vinagre são os mais empregados em vegetais enlatados para que se obtenha um pH igual ou abaixo de 4,5.

6.4 ACIDULANTES NO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS

Os acidulantes desempenham várias funções no processamento de alimentos como sejam:

1. Agentes flavorizantes - os acidulantes podem tornar o alimento mais agradável ao paladar, mascaram gostos desagradáveis e intensificam outros.
2. Controlam o pH do alimento, agindo como tampão, durante diferentes estágios do processamento de produtos alimentícios e diminuem a resistência dos microrganismos ao calor.

3. Conservadores: são empregados na prevenção do crescimento de microrganismo ou do desenvolvimento de esporos de bactérias patogênicas.

4. São sinergistas em relação a anti-oxidantes na preservação de gorduras e do escurecimento não enzimático do produto ("non-enzimic-browning").

5. Modificadores de viscosidade em massas e conseqüentemente da textura de produtos de confeitaria.

6. Modificadores do ponto de fusão de produtos alimentícios, utilizados na fabricação de queijos moles, etc.

7. Agentes de cura para carnes. Empregados também, com outros componentes para cura de carnes com a finalidade de realçar a cor, "flavor" e ação preservativa.

8. Retiram e sequestram (formação de complexos) metais prejudiciais que aceleram a deterioração da cor, do "flavor", a oxidação e causam turvação.

9. Melhoram a textura e sabor de géleias e gelatinas.

10. Causam a inversão de açúcares, evitando sua cristalização.

11. Auxiliam a extração de pectina, pigmentos naturais etc., de frutos e vegetais em geral.

12. Aumentam a efetividade do benzoato como preservativo.

13. Estabilizam ácido ascórbico. (98)

6.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ÁCIDOS PERMITIDOS

6.5.1 Ácido acético

Conhece-se o ácido acético sob a forma de vinagre desde os tempos mais remotos. Plínio conta que Cleopatra tomava uma bebida preparada pela dissolução de pérolas em vinagre.

O ácido acético concentrado foi obtido no ano 200 aproximadamente. Encontra-se extraordinariamente difundido no reino vegetal, no estado livre ou em forma de ésteres. Também é encontrado em secreções animais.

Grande número de fungos tem a capacidade de degradar certas substâncias orgânicas a ácido acético.

O ácido acético pode ser obtido do vinho pela oxidação do álcool etílico em presença de Acetobacter aceti (mãe do vinagre). Também é obtido e em maior quantidade pela destilação seca da madeira, juntamente com outros produtos, dos quais é separado por meio de cal. Há formação de acetato de cálcio que é decomposto pelo ácido sulfúrico obtendo-se ácido acético mais sulfato de cálcio.

O ácido acético puro é muito pouco utilizado em alimentos, mas, na forma de vinagre, só nos Estados Unidos são produzidas anualmente 100.000 toneladas para uso em alimentos. (96)

Vinagres são obtidos além do vinho, de sidra, de sacarose e malte por fermentações alcoólica e posteriormente acética.

O ácido acético além de ser usado como condimento é empregado na síntese de perfumes, corantes, acetona e na obtenção de acetil celulose e acetatos que são usados também em tinturarias, etc.

Tem portanto, grande importância industrial. (96)

6.5.2 Ácido adípico

O ácido adípico nos últimos quinze anos tem sido aplicado para várias finalidades.

É empregado como acidulante em alimentos de "flavor" delicado, onde uma alteração qualquer poderia produzir gosto indesejável.

Nas concentrações de 0,5 à 2,4 g para 100 ml de água o pH varia muito pouco, por esse motivo é usado como tampão.

Quando ingerido parece ser só parcialmente metabolizado, o resto é eliminado inalterado na urina.

Experiências de alguns anos em animais alimentados com rações contendo ácido adípico e outros es

tudos mostraram que ele é mais seguro que os dois mais comuns acidulantes, ácido cítrico e tartárico.

O ácido adípico é empregado como um acidulante de levedura em fermentos e também, com a mesma função em pós para bebidas com "flavor" de frutas e refrigerantes. É, também, usado para melhorar as características de fusão e textura de queijos, principalmente em queijos moles. Em claras de ovos, para aumentar a capacidade de formar flocos ou espuma e como agente indutor para formação de gel em imitações de geléias e de gelatinas.

Pode ser usado como acidulante em pastilhas para garganta como sequestrante em óleos comestíveis. Combinado com metafosfato de sódio, tem sido usado como preservativo (conservador) em salsichas e outros produtos de carne. (96)

6.5.3 Ácido cítrico

O ácido cítrico é dos ácidos vegetais o mais difundido na natureza. É encontrado também no organismo humano e no dos animais.

Foi descoberto no suco de limão onde existe em grande quantidade e a partir do qual foi obtido através de seu sal de cálcio que é dificilmente solúvel em água. Pode ser obtido ainda, a partir de glicose, maltose e dextrina por ação de certos fungos (citromicetos) com um rendimento de 50%.

As principais propriedades do ácido cítrico são: alta solubilidade em água, seu efeito sobre o sabor de certos alimentos e sua ação como quelante de metais (cobre, ferro, etc.). O ácido cítrico pode ter um efeito sequestrante ou sinérgico quando usado com antioxidantes fenólicos. Seu efeito sequestrante não se manifesta somente nas gorduras, óleos ou emulsões oleosas, mas, também, nos frutos, legumes e bebidas.

Na fabricação de óleos é utilizado na fase de desodorização. Pequenas quantidades de ácido cítrico em solução são injetadas no óleo. É empregado ainda em numerosas preparações comerciais de antioxidantes. Evita atuando como sequestrante, a coloração dada aos alimentos pela reação do galato e ferro. Age como sinergista (ação sinérgica) com o α -tocoferol.

Foi estudado seu efeito quelante sobre o ferro com relação e estabilidade de óleo de soja não contendo tocoferol. O efeito do ácido cítrico foi comparado a dos outros inativadores, tais como ácido ascórbico e ácido fosfórico com relação aos íons de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} .

O ácido cítrico encontra numerosas aplicações na associação com antioxidantes no tratamento de frutos frescos congelados. A ação protetora do ácido ascórbico ou do ascorbato é de curta duração. É necessário para se evitar a coloração causada pela oxidação de substâncias cromatogênicas, tais como o catecol.

A adição de 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de ácido α -isoascórbico é suficiente para prevenir o escurecimento de bananas durante a congelação e descongelação.

Nó vinho, na sidra, e no vinagre não destilado há, geralmente, formação de precipitado. Esse precipitado é devido, quase sempre, à formação de complexos tanino-metálicos ou fosfatos insolúveis. O ácido cítrico nestes casos age como sequestrante. Pode-se empregar também ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA).

Na frabricação de bebidas gaseificadas e não gaseificadas, os ácidos cítrico e fosfórico são acidificantes e sequestrante.

Os produtos alimentícios em conserva contém ácido cítrico que age como acidificante ou sequestrante. A quantidade de ácido cítrico, entretanto varia com o alimento.(141)

6.5.4 Ácido fosfórico (Ácido ortofosfórico)

À temperaturas elevadas, empregadas nos ensaios acelerados de estabilidade (100°C), o ácido fosfórico reage com os peróxidos de ácidos graxos insaturados (ROOH), formando um precipitado escuro.

Em concentrações mínimas de 0,01% o ácido fosfórico é um sinergista eficaz associado aos antioxidantes: galatos, BHA e BHT (butilhidroxianisol e butilhidroxitolueno). Nos óleos vegetais, o ácido fosfórico pode ter um efeito sinérgico, também, com os antioxidantes naturais, os tocoferóis, por exemplo. Ele é pouco solúvel nos óleos e gorduras e pode provocar modificações da coloração a temperaturas mais altas.

No processo de refinação dos óleos e gorduras comestíveis a função do ácido fosfórico é de retirar traços de metais pesados como Cobre, Ferro e Níquel, que tem um efeito prejudicial sobre a conservação de óleos.

O ácido fosfórico além de quelante apresenta atividades nos sistemas gordura-água (OMS).(141)

6.5.5 Ácido fumárico

Grandes quantidades de ácido fumárico são usadas em sucos de frutas, sobremesas a base de gelatina, vinhos, etc.

O ácido fumárico aumenta a força dos géis de gelatina. Pode agir como emulsificante em emulsões água e óleo. O ácido fumárico exibe propriedade antioxidante quando usado para prevenir rancidez em banha, manteiga, queijo, leite em pó, salsicha, "bacon", nozes e batatas fritas.

Pode ser associado a carbonato de magnésio em fermento químico.

É limitado para alguns usos devido à sua pouca solubilidade em água.(106)

6.5.6 Ácido lático

O ácido lático comum possui um carbono assimétrico e existe portanto, na forma racêmica e óticamente ativa. Foi descoberto por Scheele (28) no leite azedo. Há um grande número de bactérias que podem decompor açúcares em ácido lático.

Nos músculos dos mamíferos em condições anaeróbicas, o ácido pirúvico se converte em ácido L-lático.

O ácido D-lático é o principal produto final da fermentação da glicose por microrganismos chamados "bactérias ácido-láticas".

O leite é um bom meio de cultura para bactérias. As bactérias podem se dividir em ~~habitua~~ habitua e ca

suais. Entre as bactérias habituais temos as láticas que existem em grande número e em diferentes espécies. Mediante processos biológicos de fermentação podem ser obtidos do leite diferentes produtos contendo ácidos ou outras substâncias químicas.

O leite da vaca fermentado mediante a levedura de cerveja e fermento búlgaro (Lactobacillus bulgaricus) produz o "koomys" que contem quase a mesma quantidade de ácido láctico que o "Kefir". (28)

6.5.6.1 Yogurt

É o leite todo ou parcialmente desnatado, fermentado pelo fermento búlgaro (Lactobacillus bulgaricus). Não deve conter menos que 0,5% e não mais que 1,5% de ácido láctico e não menos que 3% de gordura.

Uma análise sobre os efeitos fisiológicos dos ácidos láctico e acético realizada por FABIAN (63) (1939), mostrou que o organismo é capaz de utilizar-se deste ácido em quantidades normalmente encontradas nos alimentos sem qualquer efeito patológico. Ambos usados em alimentos para crianças para reduzir o efeito tampão do leite de vaca. Cori já havia demonstrado em 1929, que o ácido láctico é utilizado pelo organismo na formação de glicogênio no fígado e LUCK (120) mostrou em 1921 que o ácido acético é oxidado pelo organismo comportando-se como uma fonte de energia prontamente disponível.

Os ácidos láctico e acético são produzidos em muitos produtos alimentícios durante processos de

fermentação. Em virtude desse fato foi realizado um estudo de várias combinações destes dois ácidos para uso em picles. Primeiro, o mais importante, foi com relação a possibilidade de seu efeito como conservador, segundo com relação ao "flavor" e terceiro, considerando seu baixo custo.(63)

6.5.7 Ácido málico

O ácido málico contém um carbono assimétrico, portanto, pode apresentar os isômeros D-, L- e a mistura racêmica.

O ácido L-málico encontra-se muito difundido na natureza em pequenas quantidades, é largamente distribuído em muitos alimentos naturais, especialmente frutas e nos vegetais em geral.

Cêrca de 60 milhões de libras (peso) de ácido cítrico foram usadas como acidulante nos Estados Unidos em 1964. O segundo ácido usado com a mesma finalidade foi o fosfórico (22 milhões de libras), seguido pelos ácidos adípico (4,5 milhões), fumárico (2,5 milhões) e outros tais como málico, succínico e tartárico.

O ácido málico, segundo SAUSVILLE (168) é superior ao cítrico com relação as suas propriedades de potenciar ou realçar e ligar o "flavor" de alimentos. Devido a essas propriedades, pequenas quantidades do ácido podem ser usadas em alimentos em geral e bebidas em especial.

GRÁFICO I

Paralelismo entre os ácidos málicos e
citríco com relação a solubilidade e pH

Com relação ao gosto, 80 partes de ácido málico podem substituir 100 partes de ácido cítrico em muitas aplicações em alimentos. Em síntese há uma considerável redução com relação ao custo, quando se usa ácido málico como acidulante em pó para refrescos, sucos de frutas, bebidas e sobremesas.

Em quantidades iguais em peso, o ácido málico tem sabor ácido mais forte que o cítrico. O ácido málico parece estimular as papilas da língua de maneira diferente que o ácido cítrico.

Avaliações de gosto tem mostrado que o ácido málico torna mais aceitável os adoçantes artificiais em bebidas.

Ácido málico pode substituir o ácido cítrico em virtude de sua solubilidade em água e das soluções aquosas apresentarem nas mesmas concentrações, pH semelhantes. (Gráfico paq. 133)

O ácido málico é conhecido a longa data como o ácido da maçã porque representa 97,2% dos ácidos contidos neste fruto.

6.5.8 Ácido propiônico

O ácido propiônico e seus sais são usados como conservadores em produtos de confeitaria para evitar o desenvolvimento de bactérias deterioradora da massa e prevenir o crescimento de fungos no pão em bolos e queijos (superfície). O nível de propionato requerido para ação

preservativa é usualmente função da acidez do alimento, isto é, vai depender do pH do alimento.

Esse ácido, pode ser encontrado em pequenas quantidades, em diferentes processos de fermentação.

É um líquido de odor picante dissolve-se facilmente em água, mas, pode ser separado de suas soluções aquosas em forma de sais, por exemplo, a partir de cloreto de cálcio se forma o propionato de cálcio.

O fato do ácido propiônico ser encontrado no corpo de animais é de interesse desde que esse composto parece ser um produto de algumas reações metabólicas. Em ruminantes, o ácido propiônico é produzido através de fermentações bacterianas no rúmen.

Embora o ácido propiônico sofra oxidações já conhecidas há longo tempo no organismo animal, os produtos intermediários são desconhecidos. Para alguns pesquisadores a sequência seria:

propionato → acrilato → lactato → piruvato

Estudos levados a efeito por alguns autores, permitiram a conclusão de que a oxidação dos propionatos via succinato parece ser o principal caminho do metabolismo do propionato no tecido animal, via enzimática. (70)

6.5.9 Ácido sórbico $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$

Ácido sórbico (também seu sais de sódio e potássio) é usado principalmente para prevenir o crescimento de fungos.

À razão 0,2%, o ácido sórbico pode ser acrescentado a certos tipos de queijo e seus derivados. Também é adicionado ao papel, graxas ou cobertura de plástico com os quais o queijo é embalado.

A adição de ácido sórbico na concentração de 0,1% do peso tem sido proposta para prevenção de fungos em bolos.

Para pickles, ácido sórbico tem sido recomendado como um componente do líquido (vinagre e solução de açúcar ou salmoura) em concentrações de 0,025 a 0,1% em peso. Adicionam-se, também, 0,02% em peso de ácido sórbico ou sorbato de potássio ao suco de uva. Em refrigerantes a base de sucos de maçã ou sidra para aumentar o tempo de estocagem a quantidade indicada é de 0,035% do ácido ou 0,05 a 0,1% do sal de potássio.

Outros alimentos onde o ácido sórbico é acrescentado são: vinho na quantidade de 0,02 a 0,04% em volume, 0,025 a 0,05 em refrigerantes, 0,1 a 0,15% em chocolate. No xarope de milho a quantidade permitida é de 0,05 a 0,1%. Para salsichas e peixe salgados ou defumados os limites são de 0,05 a 0,1%.

Os ácidos $\alpha\beta$ insaturados são intermediários na degradação normal dos ácidos alifáticos por fungos e pelos organismos dos animais mamíferos. Em ausência de carboidratos metabolizáveis, os produtos finais da degradação metabólica dos ácidos alifáticos são: ácido acetoacético, acetona, dióxido de carbono e água.

Baseando-se em estudos de Murheyee sobre o mecanismo, segundo o qual o ácido sôrbico inibe o crescimento de fungos, MELNICK, LUCKMANN e GOODING(132) aplicando ácido sôrbico em envólucros utilizados em empacotamento de queijos, concluíram, em face dos dados experimentais, que: quando se defronta com populações baixas de fungos, embora, o ácido sôrbico seja um dos produtos do metabolismo de ácidos alifáticos, ele pode inibir a desidrogenase (sistema enzimático do fungo), por acúmulo de metabolitos ou de produtos resultantes do metabolismo de ácidos alifáticos.

O enzima desidrogenase é básico para o metabolismo celular, portanto, para a propagação do fungo. Concluindo que a inibição do sistema enzimático é responsável pela ação fungistática do fungo dentro de certas condições uniformes.

O ácido sôrbico não inibe, porém, o crescimento de bactérias que causam envenenamentos de alimentos como do gênero Clostridia.

6.5.10 Ácido Succínico $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

É um pó branco cristalino, não higroscópico, pouco solúvel em água. Seus usos são semelhantes aos dos ácidos adípico e fumárico. Esse ácido ocorre naturalmente em pequenas quantidades de alguns frutos, além destes em açúcar de beterraba, queijos, ruibarbo e brócoli.(96) Todos esses alimentos tem "flavor" específico que pode ser devido ao ácido succínico que agiria como potenciador do "flavor".

O ácido succínico tem grande importância em tecnologia alimentar, não obstante seu alto custo em relação a outros ácidos.

O ácido succínico foi aprovado pela FDA como reconhecido geralmente como seguro (GRAS^{*}).

O ácido succínico combina com proteínas modificando a plasticidade da massa do pão.(14)

O ácido tartárico é menos largamente distribuído que o ácido cítrico ou málico. Ocorre naturalmente em alguns frutos ou vegetais, mas, é encontrado principalmente em uvas e tamarindo. É conhecido desde a antiguidade na forma de seu sal de potássio (cremor de tártaro) que deposita nos tonéis de fermentação durante a fabricação de vinho. Seu nome deriva de Tartarus, tendo origem na alquimia, nos tempos medievais.

* Generally recognized as safe.

Antes da guerra civil dos Estados Unidos, o ácido tartárico e o cremor de tártaro eram importados, principalmente, da França onde eram obtidos como subproduto da indústria de vinho. Desde 1862 a Pfizer nos Estados Unidos fabrica ácido tartárico em alto grau de pureza.(96)

Pesquisas estão sendo realizadas com relação a influência do ácido tartárico (e seus sais mono e dissódico) sobre a estabilidade de gorduras animais a 100°C.

O ácido tartárico pode ser classificado como agente inativador de metais e sua ação é comparável ao do ácido cítrico. Ele age provavelmente por inativação do efeito catalítico, em reações de oxidação, por traços de metais (ferro e cobre).

A utilização nos alimentos do ácido tartárico é geralmente como sinergista de antioxidantes, na prevenção do ranço ou outra forma de deterioração provocada por oxidação de alimentos (141).

6. 6 LEGISLAÇÃO

Os ácidos usados como aditivos para alimentos devem nos Estados Unidos, pertencer a lista de substâncias geralmente reconhecidas como seguras (GRAS) pela Food and Drug Administration (FDA). Como exemplo de uma substância regulamentada por definição e padronizada, temos o ácido cítrico, que pode ser usado como ingrediente acidificante em molhos para salada, maionese em quantidades não excedentes a

25% em peso dos ácidos do vinagre calculados como ácido acético.(96)

A legislação brasileira, como a de outros países, estabelece limites de acidez para determinação dos produtos alimentícios. Essa acidez pode ser expressa em ácido tartárico no caso de suco de uva, em ácido cítrico no de laranja, em ácido málico no de maçãs, em ácido acético no caso de vinagre.

Tabela 6

Acidulantes permitidos no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo
Ácido Acético	Corretivo de pH	Carnes em conservas	1,00
Asento de decal		Peixes em conservas	1,00
ção no produto		Pickles, catchup, conservas vegetais	1,00
		Queijo tipo "cold pack"	1,00
		Queijo tipo "neufchstel"	1,00
		Queijo tipo "requeijão"	1,00
		Queijo pasteurizado	1,00
		Xarope de glicose	0,033
		Xaropes, concentrados, sorvetes, bebidas, prods. de panificação e prods. de confeitaria	3,00
		Conservas de pickles	2,00
Ácido adípico	Acidulante	Balas e prods. similares	1,00
		Gelêias artificiais	0,20
		Pós para pudins	0,20*
		Pós para mingaus	0,20*
		Pós para refrescos artificiais	0,20*
		Pós para sorvetes	0,20*
		Pós para sobremesa	0,20*
		Pós para coberturas de bolos	0,20*
		Produtos de confeitaria	0,20
		Refrescos artificiais	0,20
		Sorvetes	0,20
Ácido ascórbico	Antioxidante	Cervejas	0,20
Glucosascórbico e D-Galactosórbico) e seus sais		Conservas de carne	0,20
		Farinhas	0,20
		Margarinas	0,20
		Óleos e gorduras	0,03
		Polpas e Sucos de Frutas	0,03
		Refrescos e refrigerantes	0,03
	Melhorador de Panificação	Farinhas panificáveis	sem limite
Ácido benzóico	Conservador	Concentrados de frutas para refrigerantes	0,10
benzoato de cálcio		Conservas vegetais (exceto as que sejam submetidas a esterilização)	0,10
		Embalagens de queijo fundido	0,20
		Margarinas	0,10
		Molhos	0,10
		Refrigerantes	0,10
Ácido bórico	Conservador	Coalho (exclusivamente)	0,50
Ácido cítrico	Acidulante	Amargos e aperitivos	0,30
		Balas e prods. similares	1,00
		Biscoitos	0,20
		Bombons	0,20
		Conservas do pescado	0,20
		Conservas de vegetais (em meio láctico e acético)	0,20
		Doces em massa	0,20
		Gelêias artificiais e naturais	0,20
		Licores artificiais	0,20
Ácido cítrico	Acidulante	Maionese	0,20
		Pós para coberturas de bolos	0,20*
		Pós para gelêias artificiais	0,20*
		Pós para mingaus	0,20*
		Pós para pudins	0,20*

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
Ácido cítrico	Acidulante	Pós para refrescos artificiais	0,20*
		Pós para sorvetes	0,20*
		Pós para sobremesas	0,20*
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Refrescos e refrigerantes	0,30
		Sorvetes	0,20
		Vinhos compostos	0,50
		Xaropes	0,20*
	Antioxidante (Sinergista)	Conservas vegetais	0,20
		Emulsões à base de óleos cítricos	0,20*
		Gorduras	0,01
		Margarinas	0,01
Ácido Dehidro- acético e sal de Na	Conservador	Refresco de leite fermentado	0,004*
Ácido fosfórico	Acidulante	Balas	0,25
		Doces em Massa	0,10
		Geléias artificiais	0,10
		Produtos de frutas	0,10
		Refrescos e Refrigerantes	0,06
		Xaropes	0,03*
	Antioxidante (Sinergista)	Emulsão à base de óleos cítricos	0,01*
		Gorduras	0,01
		Margarinas	0,01
Ácido fumárico	Acidulante	Balas e produtos similares	1,00
		Geléias artificiais	0,50
		Pós para geléias artificiais	0,50*
		Pós para mingaus	0,20*
		Pós para refrescos	0,20*
		Pós para sobremesas	0,20*
		Pós para sorvetes	0,20*
		Pós para cobertura de bolos	0,20*
		Refrescos	0,20
		Sorvetes	0,20
Ácido glicônico	Acidulante	Balas e produtos similares	1,00
		Geléias artificiais	0,20
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Refrescos e refrigerantes	0,30
		Sorvetes	0,02
		Xaropes	0,30*
Ácido glicólico	Acidulante	Balas e produtos similares	1,00
		Geléias artificiais	0,20
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Refrescos e refrigerantes	0,20
		Sorvetes	0,02
		Xaropes	0,30*
Ácido láctico	Acidulante	Amargos e aperitivos	0,30
		Biscoitos	0,20
		Balas e produtos similares	1,00
		Bombons	0,20
		Conservas e vegetais (um láctico e acético)	0,20
		Conservas de pescado	0,20
		Geléias artificiais	0,20

Continua

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo(%)
		Doces em massa	0,20
		Leite em pó acidificado	0,20
		Leite empregado na fabricação de margarinas	0,05
		Licores artificiais	0,20
		Maioneses	0,20
		Pescado salgado, salgado e prensado e salgado e sêco (na salga seca ou na salmoura)	2,00 s/peso do sal empregado
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Queijos não curados	
		Refrescos e refrigerantes	0,30
		Salmoura ou sal destinados à elaboração do charque e outras carnes curadas ou defumadas	2,00 s/peso do sal empregado
		Sorvetes	0,02
		Vinhos compostos	0,50
		Xaropes	0,30*
Ácido Málico	Acidulante	Balas e prods. similares	1,00
		Geléias artificiais	0,20
		Pós para coberturas de bolos	0,20*
		Pós para mingaus	0,20*
		Pós para pudins	0,20*
		Pós para sorvetes	0,20*
		Pós para sobremesas	0,20*
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Refrescos e refrigerantes	0,30
		Sorvetes	0,02
		Xaropes	0,30*
Ácido Nordihidroxi- ácido gálico	Conservador	Emulsões à base de óleos cítricos	0,01
		Farinhas	0,01
		Leite de côco	0,01
		Margarinas	0,01
		Óleos e gorduras	0,01
		Produtos de cacau	0,01
Ácido p-hidroxibenzoico(ésteres)	Conservador	Conservas vegetais (em meio láctico e acético)	0,10
Ácido Sórbico	Conservador	Chocolates	0,10
		Concentrados de frutas para refrigerantes	0,10
		Conservas de carnes (exclusivamente nos revestimentos de embutidos)	0,10
Ácido Sórbico (Sorbato de sódio, potássio ou de cálcio) e seus ésteres	Conservador	Conservas vegetais (exceto as que sejam submetidas a esterilização)	0,10
		Doces em massa	0,20
		Geléias	0,20
		Leite de Côco	0,10
		Maionese	0,10
		Margarinas	0,05
		Nêctar de laranja	0,10
		Preparados de polpas, sucos, pastas ou pedaços de morango, pêssego e abacaxi	0,20
		Produtos de confeitaria	0,20
		Queijos (no revestimento) ralados, em fatias expostos ao consumo empacotados	0,10
		Refrigerantes	0,01

Continua

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
		Sucos de frutas	0,10
		Vinhos	0,02
		Xaropes	0,10
	Aditivo Incidental	Iogurte (empregado nos preparados de frutas)	
Ácido Tartárico	Acidulante	Amargos e aperitivos	0,30
		Balas e prods. similares	1,00
		Biscoitos e similares	1,00
		Bombons	0,20
		Doces em Massa	0,20
		Gelêias artificiais	0,20
		Licores	0,50
		Pós para gelêias artificiais	0,20*
		Pós para cobertura de bolos	0,02*
		Pós para refrescos	0,30*
		Pós para sobremesas	0,02*
		Pós para sorvetes	0,02*
		Produtos de confeitaria	0,20
		Produtos de frutas	0,20
		Refrescos e refrigerantes	0,30
		Sorvetes	0,02
		Xaropes	0,30*

* no produto a ser consumido

7. SEQUESTRANTES

7.1 IMPORTÂNCIA E MECANISMO DE AÇÃO EM ALIMENTOS

Sequestrantes ou agentes quelantes tem um lugar significativo entre outros aditivos na indústria de alimentos; os sequestrantes auxiliam a estabelecer, manter e realçar a integridade de muitos alimentos. A maior parte dos sequestrantes é constituída por substâncias químicas que reagem com metais para formar complexos, cuja estabilidade depende do metal complexado, atuando assim no sentido de anular os efeitos do metal, que na maioria das vezes cataliza as reações que alteram a natureza do alimento.

Muitos dos sequestrantes empregados na indústria de alimentos ocorre naturalmente em produtos alimentícios, tais como ácido oxálico, succínico, cítrico, málico, tartárico, polifosfórico, hexametáfosfato, pirofosfato, aminoácidos (glicina, leucina, cisteína) e além disso, há várias macromoléculas complexas que contêm metais; entre estas, poderemos citar a clorofila, que contém magnésio, hemoglobina, cuja parte não protéica é constituída por um complexo de ferro, vitamina B₁₂ que apresenta o cobalto em forma de complexo, rutina, onde se encontra também ferro. Outros metais como: cobre, zinco e magnésio são encontrados em vários enzimas.

Com relação a alimentos manufaturados, suas propriedades, em função do estado de conservação, estão

na maioria das vezes condicionadas a cor, "flavor" e textura que dependem da presença de sequestrantes que atuam sobre os metais inibindo sua ação catalisadora.

Enfatizando somente algumas considerações básicas, quelação sob o aspecto químico é uma reação de equilíbrio que pode ser representada pela seguinte equação:

sendo: M = Metal

L = Ligante (sequestrante, agente quelante)

ML = Complexo metálico (82)

O agente quelante pode ser um composto orgânico como ácido cítrico EDTA*, etc, ou um inorgânico como polifosfato. Para que ocorra a quelação duas condições geralmente devem ser satisfeitas:

1. O ligante deve ter determinada configuração estérica e eletrônica em relação ao metal complexoado.

2. O meio circunvizinho (pH, força iônica, solubilidade, etc.) deve dar condições a formação de complexos.

7.2 USO DE SEQUESTRANTES EM ALIMENTOS

Há numerosos sequestrantes com alta eficiência para complexar metais, mas poucos são aplicáveis a alimentos. Uma das principais barreiras para o uso de se-

*EDTA (etilenodiaminotetracetato de cálcio dissódico).

questrantes é a sua toxicidade em relação ao consumidor. Os sequestrantes que são registrados como seguros para uso em alimentos podem ser considerados como aditivos intencionais. Considerações sobre o aspecto toxicológico impossibilitam, o uso de eficientes sequestrantes.

Côr, "flavor" e compatibilidade com o substrato são uma das características importantes de um sequestrante adequado para uso em alimentos. Os citados pirofosfatos e EDTA são em grande parte os mais comuns e úteis técnicamente.

7.2.1 Estabilização de gorduras e óleos

Embora os sequestrantes não sejam considerados antioxidantes como os derivados fenólicos, por exemplo o BHA (Butilhidroxianisol), exibem atividade sinérgica com certas hidroquinonas e fosfolipídios no sentido de evitar a oxidação.

Cowan (82) demonstrou que vários metais tomam papel importante na degradação do "flavor" do óleo de soja, antes e depois de refinado. A ação quelante sobre a oxidação pode ser verificada em gorduras contendo concentrações altas de ferro, cobre e outros metais catalizadores.

Considerável progresso tem sido feito na eliminação de equipamentos que tem contaminado alimentos com metais pesados e sais de metais pesados. Muitos pro

alimentos alimentícios, porém, contêm quantidades suficientes de metais que ocorrem naturalmente, que catalizam reações de oxidação. Os substratos alimentícios até agora pesquisados demonstraram que traços de metais (ferro e cobre) entre 0,1 a 5 ppm atuam como catalisadores na oxidação de óleos e gorduras que conseqüentemente levam à rancificação, formação de sabor estranho e desagradável ("off-flavor") etc. Por quelatção destes metais os efeitos catalíticos são eliminados ou reduzidos a um mínimo e a eficiência do antioxidante é altamente aumentada na maioria das vezes.

Os sequestrantes são popularmente denominados "sinergistas para antioxidantes". (141)

Os ácidos cítrico, fosfórico, ascórbico e EDTA (ácido etilenodiamino tetra acético) são utilizados como desativadores de íons metálicos como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} etc. devido a formação de quelatos, que evita a ação catalítica destes metais na autooxidação das gorduras comestíveis, já mencionada, e retarda o aparecimento de cor provocada pela reação de antioxidantes fenólicos (galatos, BHA) e íons de Fe^{3+} .

O poder de quelação do EDTA além de magnésio, cálcio e bário se estende aos metais cobre, ferro, níquel e as formas bivalentes da maior parte dos metais de transição. A maioria dos metais, porém, são fortemente complexados (formação de quelatos) a um pH superior a 5, os metais pesados, todavia, podem ser complexados a um pH inferior.

Os antioxidantes como BHT (butilhidroxitolueno) BHA (butilhidroxianisol), NDGA (ácido nordihidroguá

larético), galato de propila, ácido ascórbico e isoascórbico, tocoferóis, fosfolipídios e vários tiopropionatos são sinergizados pelo EDTA (ácido etilenodiamino tetra acético) citrato, ésteres do ácido cítrico e fosfatos, quando atuam sob determinadas condições. Os sequestrantes são empregados juntamente com antioxidante para:

1. Estabilizar gorduras e óleos comestíveis.
2. Estabilizar óleos de soja
3. Aumentar o tempo de estocagem dos molhos para salada etc., contendo gorduras e óleos emulsificantes.
4. Inibir a rancificação de óleos em sementes torradas, etc.
5. Impedir a formação de odor e "flavor" de ranço de produtos fritos e assados.
6. Reter o "flavor" próprio de óleo e margarina.
7. Impedir a formação de gotículas em óleo, margarina e manteiga.
8. Inibir a autoxidação de óleos essenciais.
9. Inibir a autoxidação de ácido linoléico catalisada pelo cobre.

10. Melhorar a estabilidade de ésteres parciais de glicerol (glicerídeos) obtidos por meio de ésteres alifáticos.
11. Deslocar a hidrogenação catalisada por metais de gorduras e óleos.
12. Reter o "flavor" e côr de produtos de carne.⁽⁸²⁾

7.2.2 Sequestrantes em bebidas e produtos de laticínios

Os sequestrantes em bebidas desempenham vários papéis. Citratos e fosfatos, por exemplo, são acidulantes e modificadores de "flavor", prevenindo ainda efeito deletério durante a fase de processamento e estocagem.

O EDTA é utilizado em cerveja desde a fase de tratamento do malte. Uma outra função do EDTA é de prevenir a opacidade da cerveja, pois, impede o efeito inibitório do cobre sobre enzimas proteolíticas. O Na_2CaEDTA age sinergicamente com o ácido isoascórbico prevenindo a oxidação da cerveja na presença de traços de metais. Em vinho de sidra e vinagre não destilados é frequente o problema de turbidez, devido principalmente, a formação de complexos de tanino e fosfato com traços de Fe e Cu. Alterações oxidativas causando (formação de compostos marron devido a reações enzimáticas), escurecimento de vinho, especialmente vinhos brancos, são catalisadas por metais.

Na manufatura de bebidas carbonatadas e não gaseificadas sequestrantes de ácidos prestam duplo pa-

pel, são acidulantes e complexantes de metais.

Certos sequestrantes apresentam ainda atividade antimicrobiana, propiciando a pasteurização a temperaturas mais baixas. É o caso do ácido cítrico incorporado ao suco de tomate que inibe o crescimento de certas bactérias responsáveis pela alteração de "flavor".

Produtos de laticínios e sequestrantes

Sequestrantes são também estabilizadores de "flavor" e odor em produtos de laticínios. O EDTA ((ácido diaminodiaminotetracético) e seus sais de sódio e cálcio são bastante efetivos.

7.2.3 Produtos de carne

O EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) age também como anticoagulante pela desativação de enzimas que atuam sob a ação do cálcio. No processamento de sangue usado na manufatura de salsichas essa propriedade assume aspecto importante tecnologicamente.

Misturas de ascorbato e de Na_2EDTA estabilizam a cor e o "flavor" de carne de vaca congelada, enquanto que combinações de citrato e antioxidantes fenólicos evitam a rancidês das gorduras de perús congelados.

Embora a tecnologia de extração de substâncias a partir de especiarias, seja antiga, novos produtos com cor e "flavor" melhorados, foram obtidos usando concomitantemente misturas de antioxidantes e sequestrantes.

Uma outra área onde os sequestrantes têm grande aplicação é na tecnologia de sobremesas, em produtos contendo amidos pré-gelatinizados.

7.3 SINERGISMO (MECANISMO DE AÇÃO) (141)

Na teoria da autoxidação por meio de radicais, a ação sinergista pode ser explicada como segue:

$ROO' \rightarrow$ radical livre

AH (antioxidante primário) = fenólico

SH = sinergista

O antioxidante é regenerado pelo sinergista e se forma o radical S' .

A propagação da reação por meio dos radicais peróxidos é retardada pelo oxidante primário e reforçada pelo sinergista. Supõe-se que o sinergista previne a decomposição dos peróxidos retardando o aparecimento do sabor desagradável.

7.4 EXEMPLOS DE SINERGISTAS E LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS EM ALIMENTOS

De acôrdo com a Legislação Brasileira:

Ácido cítrico, etilenodiaminotetracetato de cálcio dissódico (EDTA), citrato de isopropila, citrato de estearila, ácido fosfórico, ácido tartárico.

Tabela 7

Sinergistas e limites máximos permitidos no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivo	Ação	Alimentos em que po- dem ser tolerados	Limite Má- ximo %
Ácido cítrico	Antioxidante (Sinergista)	Conservas vegetais	0,20
		Emulsões a base de óleos cítricos	0,20*
		Gorduras	0,01
		Margarinas	0,01
Cálcio EDTA **	Antioxidante (Sinergista)	Maioneses	0,01*
		Margarinas	0,01*
		Molhos e consimen- tos preparados	0,01*
		Óleos e Gorduras	0,01*
Ácido fosfórico	Acidulante		
		Emulsão à base de óleos cítricos	0,01*
		Gorduras	0,01
		Margarinas	0,01
Citrato de Iso- propila	Sinergista	Óleos vegetais	0,005-0,02
Citrato de Es- tearila	Sinergista	Óleos vegetais	0,005-0,15

* Limite máximo (%) no produto a ser consumido.

** Cálcio EDTA = Etileno Diamino Tetracetato de Cálcio
Dissódico.

8. GOMAS

8.1. INTRODUÇÃO GERAL

A goma arábica já era conhecida pelos egípcios há 4.000 anos (utilizada em tintas de parede como adesivo); a tragacanto, como droga, também é mencionada 300 anos a.C. Há muito, as propriedades gelificantes (de formar géis) e espessantes de algas tem sido utilizadas em alimentos e na medicina, em muitas partes do mundo, como na Ásia, África e Europa.

Atualmente, gomas são usadas para uma variedade de objetivos como, estabilizantes em relação à espuma de cerveja, (goma arábica), clarificantes em vinhos, pois segundo pesquisadores russos remove substâncias nitrogenadas, taninos e matérias corantes indesejáveis.

Nos Estados Unidos, gomas naturais totalizaram um montante de vendas de 50 milhões de dólares, em 1963.

A indústria de alimentos é uma das principais usuárias das gomas, onde elas desempenham funções como, espessantes, gelificantes, emulsificantes, estabilizantes e como formadoras de filmes (revestimento de salsichas). Um bilhão de libras (peso) são consumidas anualmente nos Estados Unidos, onde o crescente uso de gomas excede de 8 - 10% por ano.

Definição e classificação

A definição técnica correntemente aceita, de goma, é: o material que pode ser dissolvido ou dispersado em água fria ou quente para dar soluções viscosas ou dispersões.

O termo colóide hidrofílico é usado como sinônimo de goma. Originalmente, o termo goma foi provavelmente aplicado a exsudato natural de plantas e mais tarde se estendeu a materiais insolúveis em água, como chiclete e latex, bem como outros materiais insolúveis naquele solvente universal. Na prática corrente reserva-se o termo goma para espessantes solúveis em água.

O conceito de gomas e mucilagens, aplicado a agentes de viscosidade solúveis em água, tem sido bastante discutido.

WHISTLER (191) define gomas como substâncias químicas de alto peso molecular hidrofóbicas ou hidrofílicas, usualmente como propriedades coloidais, que em um solvente apropriado produz géis, suspensões altamente viscosas ou soluções com baixo conteúdo de substâncias em estado seco. Portanto, o termo goma é aplicado a uma grande variedade de substâncias com a propriedade de formar gomas e não pode ser precisamente definida.

O termo goma é tecnicamente empregado na indústria como polissacarídeos obtidos de plantas ou de microorganismos ou seus derivados que são dispersíveis em água fria ou quente produzindo soluções ou misturas visco-

sas. Essa definição inclui polissacarídeos e derivados mucilaginosos.

A definição de KLOSE e GLICKSMAN (110) de goma compreende polissacarídeos, tais como, exsudato de árvores, extratos de algas, pectina e amido, incluindo ainda proteínas como gelatina e a caseína, derivados de celulose e amido, como a metilcelulose e a dextrina, e produtos químicos sintéticos como a polivinilpirrolidina (PVP) ou polímeros de óxido de etileno.

Com a finalidade de facilitar a conceitualização, essas substâncias podem ser classificadas em três grupos:

Gomas Naturais: aquelas encontradas na natureza, tais como goma arábica, alginatos, etc.

Gomas Modificadas: ou gomas semi-sintéticas, são substâncias químicas derivadas de produtos naturais, como celulose ou amido modificados.

Gomas Sintéticas: produtos químicos sintetizados, tais como PVP (polivinilpirrolidina).

Das gomas citadas na tabela 9, somente umas doze são extensivamente usadas na indústria de alimentos. Certas gomas, embora geralmente reconhecidas como seguras (GRAS = Generally Recognized As Safe), são pouco usadas, devido à dificuldade em obtê-las e ao seu alto custo.

O amido e a gelatina (proteínas do colágeno bovino) serão tratados de maneira independente, devido a sua importância em tecnologia de alimentos. Principalmente, o amido que será tratado em capítulo especial.

A tabela 9 relaciona as origens botânicas das gomas e suas principais fontes geográficas. Essa tabela, também, dá uma visão de como foram estudadas segundo o seguinte critério:

a) extratos de plantas marinhas; agar; alginatos; caragena (musco irlandês) e furcelária;

b) exsudato e extratos de plantas: gomas arábica, ghatti, caraia, Larch (lariço), adragante e pectina; gomas de semente: guar, de feijão locustus (alfarroba);

c) derivados de celulose: carboximetilcelulose, metilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose.

WHISTLER et alii (191) classificam e descrevem as gomas em vários capítulos, nos quais os pesquisadores estudaram-nas sob todos os aspectos. Na parte descritiva temos:

a) extratos de plantas marinhas;

b) exsudatos de árvores;

c) gomas de sementes;

d) extratos de plantas;

e) gomas de animais;

f) biossintéticas;

g) amido, frações e derivados;

h) celulose e derivados.

Propriedades Físicas das GomasEmulsificação, Estabilização e Suspensão

Gomas são usadas como emulsificantes, estabilizantes (estabilizantes de emulsão) e agentes de suspensão, desde os tempos antigos. Todas essas propriedades estão relacionadas com a viscosidade.

Espessantes: são substâncias químicas que aumentam a consistência dos alimentos. São hidrossolúveis e hidrofílicas, usadas para dispersar, estabilizar ou evitar a sedimentação de substâncias em suspensão. Quando a substância tem a capacidade de dar ao produto a consistência de gel, é denominada de gelificante. Algumas substâncias são espessantes, emulsificantes e estabilizantes, portanto, em diferentes circunstâncias podem servir a várias finalidades, como, por exemplo, gelificantes: a gelatina, as pectinas, as gomas, as féculas, o amido e os alginatos.

As gomas são efetivas como espessantes somente em emulsões tipo água e óleo e a concentração, na maioria das vezes, deve ser bastante alta para ter marcado efeito espessante sobre a fase aquosa.

Embora tenham sido e sejam usadas como agentes emulsificantes primários, são consideradas, principalmente, como emulsificantes auxiliares ou estabilizantes de emulsão por aumento da viscosidade, já que um bom emulsificante primário deve ter ambas propriedades - lipofílica e hidrofílica.

A habilidade das gomas de atuar como agentes de suspensão ou colóides protetores é também importante em alimentos.

Definem-se em tecnologia alimentar os números de Zigmond que se referem respectivamente ao poder de suspensão do colóide e ao valor numérico de proteção (PV) que está relacionado com a faculdade de floculação. Ambos se referem ao comportamento das gomas em presença de soluções de NaCl. (110)

Solubilidade

Entre as propriedades físicas devemos considerar a solubilidade. As gomas comumente usadas como aditivos alimentares tem solubilidade muito limitada em álcool ou em outros solventes orgânicos. Enquanto todas são solúveis em água, por definição, o grau de solubilidade varia com a temperatura. A maioria das gomas é comumente usada na concentração de 1 a 2% e em concentrações acima de 5%, forma soluções com dificuldade, com exceção da goma arábica e "larch" que são solúveis aproximadamente até a concentração de 50%. Gomas em concentrações relativamente altas, porém, com viscosidade baixa, podem também ser preparados de derivado da celulose.

Algumas gomas, tais como arábica, "larch", guar, carboximetilcelulose e metilcelulose são completamente, ou quase completamente, solúveis em água fria. Outras, tais como a de feijão locustus (alfarroba) e tragacante aumentam

de volume em água fria, mas requerem aquecimento para atingir hidratação máxima. Ainda outras, tais como agar, são insolúveis em água fria e são melhor dissolvidas em água fervendo. Finalmente, a metilcelulose, é solúvel em água fria e quente.

Propriedades físicas das gomas relacionadas com sua estrutura químicas

As propriedades físicas das gomas as tornam importantes em tecnologia alimentar e em outras áreas industriais. Para visualizar, porém melhor, o comportamento das gomas é necessário uma breve revisão sobre as características estruturais das moléculas das gomas e como elas contribuem para suas propriedades.

As moléculas dos polissacarídeos podem ser ramificadas ou lineares. Algumas são naturalmente ácidas, possuindo grupos funcionais ácidos, tais como grupos carboxila, sulfatos ou fosfatos. Outros polissacarídeos naturais possuem amino grupos, que são usualmente monoacetilados ou sulfatados. Tais polissacarídeos podem ter alguns amino grupos livres, mostrando consequentemente propriedades catiônicas.

Estabilidade das soluções

A estabilidade das soluções de gomas depende muito do pH, da presença de eletrólitos e outros materiais. Sob o aspecto estabilidade, as gomas variam muito,

dependendo da natureza ou das propriedades individuais de cada uma.

De modo geral, todas as soluções de gomas são suscetíveis a degradação por bactéria e o uso de preservativo faz-se necessário. Geralmente são usadas soluções a 0,1% de ácido benzôico, benzoato de sódio, ácido sórbico, ou sorbatos de sódio ou potássio, ou ainda, uma combinação de metil e propil parabéns, dependendo do tipo de goma e do pH da solução. Os benzoatos são geralmente usados em pH abaixo de 4,0 e os parabens para pH altos.

Estrutura e composição química

A maioria das gomas estudadas são polissacarídeos aniônicos ou neutros, frequentemente associados "in natura" a cátions metálicos, tais como cálcio, potássio ou magnésio. Há, sob o ponto de vista estrutural, relações entre as gomas. Na celulose e seus derivados, unidades de glicose em configuração β estão ligadas pelos carbonos 1 e 4. No amido, unidades de glicose na configuração α , apresentam-se ligações 1-4, 1-6 e algumas 1-3.

Ácido pectico é um polímero do ácido galacturônico com configuração β e ligações 1-4.

Trabalhos mais recentes asseguram, com maiores evidências, que o ácido algínico é um polímero inteiramente linear consistido de unidades de ácido manurônico em configuração β -D ligados pelos carbonos 1-4 e unidades de ácido glucorônico ligadas por α -L-(1—4).

Os extratos de algas vermelhas, agar, caragena e furcelaria tem uma estrutura básica comum constituída

de uma cadeia de unidades de galactose alternativamente ligadas $\alpha(1\rightarrow3)$ e $\beta(1\rightarrow4)$.

Os exsudatos de plantas naturais tem estruturas complexas que não foram ainda completamente definidas, mas que geralmente consistem de vários componentes de açúcar em uma variedade de estrutura, de formas e tamanhos.

Os extratos de sementes, feijão locustus (alfarroba) e guar são polissacarídeos neutros constituídos de galactose e manose, diferindo somente nas proporções de galactose e manose. SMITH e MONTGOMERY (174) publicaram recentemente uma extensa revisão da química de fito-gomas.

A título de esclarecimento estudamos as gomas de acordo com a classificação de KLOSE e GLICKSMAN (110) por ser a mais simples. Portanto, de conformidade com os autores teremos:

8.2 Gomas Naturais que compreendem:

8.2.1 Extratos de plantas marinhas

8.2.2 Exsudatos de extratos de plantas

8.2.3 Gomas de sementes

8.3 Gomas Modificadas: estudamos neste item os derivados da celulose. Poderíamos estudar também os amidos e seus derivados o que é feito em capítulo a parte, segundo os autores mencionados.

8.4 Gomas Sintéticas: figura em nosso trabalho apenas uma tabela, porque este item dado o desenvolvimento industrial neste setor constitui um problema bastante complexo e que foge aos limites deste trabalho.

8.2 GOMAS NATURAIS

8.2.1 Extratos de Plantas Marinhas

A. AGAR

Origem

É um produto proveniente de diversas algas vermelhas, originadas do Extremo Oriente. O termo agar tem sua origem na Malásia: agar-agar tem sido usado para designar o extrato seco e a fonte - planta marinha - porém, tem-se proposto o termo agarofita para a planta.

Agar foi também a primeira planta marinha conhecida como fonte de agar, acidentalmente descoberto por um estalajadeiro japonês, por volta de 1658. Foi introduzido na Europa e nos Estados Unidos através da China, no século XIX, inicialmente usado como um substituto da gelatina na fabricação de sobremesas. Começou a ser largamente usado como meio de cultura sólido em bacteriologia, após seu uso por Robert Koch em seu famoso experimento com o bacilo de Koch. Seus principais usos são na indústria de alimentos, em produtos de confeitaria, derivados de leite e enlatados de carne e peixes. É também usado em microbiologia, odontologia e medicina. (86)

Propriedades e Usos

A Farmacopéia dos Estados Unidos define agar, como colóide hidrofílico, extraído de certas algas marinhas da classe Rhodophyceae, que é insolúvel em água fria

e solúvel em água a ebulição.

O agar em pó é de cor branca, a branco amarelado ou amarelo pálido.

Aplicações

Usa-se como agente espessante e estabilizante em gelados, compotas e outros doces. É também utilizado em derivados de carne, peixes e do leite.

Avaliação da Toxicidade

O conhecimento da inocuidade do agar baseia-se em uma ampla experiência de sua utilização pelo homem. Há 50 anos vem o agar sendo usado como laxante suave para o homem em doses diárias de 4 a 15 gramas.(44)

Estrutura Química

WHISTLER e SMART (192) adotaram como estrutura provável do agar unidades repetidas e alternadas de β -D-galactopiranosil e 3,6-anidro- α -L-galactopiranosil ligadas pelos carbonos 1 e 3 (1 $\rightarrow$ 3). Ácidos urônicos estão presentes apenas nas quantidades de menos que 1%. (Fig.pág.165).

B. ÁCIDO ALGÍNICO E ALGINATOS

Origem

O ácido algínico foi extraído e isolado pela primeira vez de algas marrons, (Phaeophyceae), pelo químico inglês Stanford, em 1881. É o principal constituinte das paredes celulares de todas as espécies dessas algas.

FIGURA 1

Agar - Estrutura

São predominantemente unidades repetidas de β - D - galactopiranosil alternando-se com unidades de 3,6 - anidro - α - L - galactopiranosil ligadas (1→3), ácidos urônicos podem estar ausentes ou presentes na quantidade não menos que 1% .

A indústria de alimentos é uma das principais usuárias dos alginatos, juntamente com indústrias farmacêuticas, de cosméticos, de borracha, textil e de papel. O composto mais comumente usado é o alginato de sódio. Todavia, alginatos de amônio, potássio e alginato de propilenoglicol são também usados. Embora todas as espécies de algas marrons contenham a substância considerada, somente poucas espécies são abundantes ou bastante disponíveis para serem usadas comercialmente. As principais espécies comerciais são: Macrocystis pyrifera, Laminaria digitata e Laminaria cloustoni. Ascophyllum nodosum e algumas espécies de Fucus são também usadas.

O conteúdo de alginato das plantas varia de espécie para espécie e é afetado pela estação do ano e localidade nas quais elas crescem.

Os Estados Unidos é o maior produtor de alginato e a maior parte é derivada da planta gigante Macrocystis pyrifera que cresce nas costas da Califórnia. A Grã-Bretanha é o segundo produtor. Também são produtores a Noruega, França, Japão e outros.

Propriedades

O ácido algínico, como também seu sal de cálcio, tem solubilidade muito limitada em água. Os sais de sódio, potássio, amônio e o éster de propilenoglicol, porém, são facilmente solúveis em água quente ou fria. A viscosidade dessas soluções depende da temperatura, concentração, peso molecular e da presença de cátions metálicos polivalentes. Soluções de alginatos decrescem em viscosidade sob

aquecimento e podem ser degradadas se altas temperaturas forem mantidas por extensos períodos, mas recuperam sua viscosidade original sob resfriamento, se a degradação for evitada. A viscosidade das soluções de alginato não é afetada no intervalo de pH de 4 a 10. Abaixo de pH 4 a viscosidade tende a aumentar devido a mais baixa solubilidade do ácido livre e o ácido algínico pode ser precipitado. A viscosidade aumenta na presença de íons metálicos polivalentes. Pode-se formar filmes por secagem de camadas frias de uma solução de alginato (solúvel).

Usos em Alimentos

Os principais usos de alginatos na indústria de alimentos são como estabilizantes em sorvetes e em outras variedades semelhantes. Como agente gelificante em geléias e pudins; como agentes de suspensão e espessante em sucos de frutas e outras bebidas; como estabilizantes de espuma em cerveja; como emulsificante em molho (maionese) e como um agente formador de filme em envólucro de carne, peixe e outros produtos.

Estrutura Química

Stanford supôs que o ácido algínico era um material nitrogenado e propôs a seguinte fórmula $C_{76}H_{76}O_{22}(NH_2)_2$. Mais tarde, a análise porcentual mostrou a ausência de nitrogênio e, com base nos trabalhos de Hirst, Jones e Jones (124), (1939) admitiu-se ser o ácido algínico um polímero do ácido anidro β -D-(1 $\rightarrow$ 4) manurônico.

A presença de ácido L-gulurônico nos produtos de hidrólise do ácido algínico ficou estabelecida por Fischer e Dörfel (124) (1955) (Ácido L-gulurônico é o ácido urônico derivado da L-gulose).

No ácido algínico as unidades de ácido D-manurônico unem-se entre si por meio de enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ -glicosídicos formando grandes cadeias. O ácido algínico comercial tem um peso molecular que varia de 194 a 215.

O alginato de sódio apresenta peso molecular elevado devido a seu grau de polimerização. (Fig. pg. 169)

A molécula de alginato é um co-polímero linear de unidades de ácido β -D-(1 $\rightarrow$ 4) piranosilurônico ligadas a unidades de ácido α -L-(1 $\rightarrow$ 4) gulopiranosilurônico.

C. MUSGO IRLANDÊS (Caragena)

Origem

Caragena é o extrato de Chondrus crispus, Gigartina stellata e outras espécies. O nome "Carrageenan" é derivado de uma cidade irlandesa, "Carrageen", pela qual ficou conhecido o Chondrus crispus, também chamado musgo irlandês.

Propriedades físicas

A mais específica propriedade da caragena como um hidrocolóide é seu alto grau de reatividade com certas proteínas e sua reatividade com proteína de leite em

FIGURA 2

Molécula de Alginato

Estrutura

- (1) Cadeia de unidades de ácido β - D - Manopiranosilurónico ligadas por (1 $\rightarrow$ 4)
- (2) Cadeia de unidades de ácido α - L - Gulopiranosilurónico ligadas por (1 $\rightarrow$ 4)
- (3) Cadeia alternada de unidades de ácido β - D - Manopiranosilurónico com unidades de ácido α - L - Gulopiranosilurónico ligadas por (1 $\rightarrow$ 4)

particular, que é a base para um número de aplicações de caragena em alimentos. Essa reação entre caseína e caragena chamada "reatividade do leite" torna possível a suspensão de chocolate ou outras partículas em leite, com o uso de pequenas quantidades de caragena (0,025%), formando um delicado gel, mas somente aumentando ligeiramente a viscosidade do leite. Se for usada uma concentração de 0,15%, géis fortes com consistência de mingau são formados.

Estrutura Química

De uma solução aquosa de caragena com íons de potássio separam-se dois principais componentes: uma fração insolúvel denominada Kappa-caragena e uma solúvel lambda-caragena. (Figura 3)

A fração kappa da caragena é constituída de D-galactose, 3,6-anidro-D-galactose e grupos sulfato (ésteres) na razão de 6:5:7. (Figura 4).

A fração não precipitada na presença de íons potássio denominada lambda caragena é uma mistura. Algumas unidades de 2,6-dissulfatos α -D-galactopiranosil são substituídas por unidades de 6-sulfato α -D-galactopiranosil.

D. FURCELARIA (português)

Furcelaria antigamente conhecida como agar dinamarquês, é um extrato de alga vermelha Furcellaria fastigiata. É encontrada geralmente em águas dinamarquesas

FIGURA 3

Lambda Caragena

Figura - Lambda - caragena (unidades)
 $R = \text{H}$ ($\sim 30\%$) e SO_3^- ($\sim 70\%$).

Algumas unidades de 2,6 dissulfato de α -D-galactopiranosil são substituídas por unidades de 6-sulfato de α -D-galactopiranosil e 2 sulfato de D-galactopiranosil.

FIGURA 4

Kappa caragena

Figura - Kappa - caragena, (unidades). Unidades de 3,6 anidro - α - D - galactopiranosil as vezes substituídas por 2 sulfato de 3 - 6 - anidro - α - D - galactopiranosil , 6 sulfato de α - D - galactopiranosil ou por unidades de 2,6 - dissulfato α - D - galactopiranosil

e não era comercialmente explorada até a Segunda Grande Guerra, quando a falta de agar japonês tornou necessário o aparecimento de substitutos no mercado.

Principais Usos

O principal uso da furcelaria é na indústria de alimentos, onde é empregada como agente gelificante em leite e sistemas aquosos. É largamente usada em pudins de leite, misturas para manjar branco, em geléias, como de laranja, produtos dietéticos e na preservação de carne e peixe.

Estrutura Química

Tem sido sugerido à furcelaria a seguinte constituição química: acredita-se que o peso molecular esteja entre 20.000 a 80.000. A estrutura não é bem definida supondo-se semelhante à caragena, contendo duas frações: um componente K (kappa) gelificante e outra não gelificante (lambda). Porém, a furcelaria tem um conteúdo de sulfato muito menor que a caragena, metade em relação a esta. A furcelaria consiste principalmente de D-galactose (46-53%), 3,6-anidro-D-galactose (30-33%).

A composição química sugerida é a de 3,6-anidrido-D-galactose e sulfato de D-galactose, sugerindo-se que o sulfato esteja ligado nas posições C₆ ou C₄.

Em sua estrutura principal, a furcelaria é muito mais parecida à kappa caragena, diferindo principalmente da quantidade de ésteres sulfatos presentes. A fur

celaria contém cerca de um grupo sulfato para quatro unidades de monômeros, enquanto que a kappa caragena contém um grupo sulfato para duas unidades de monômeros.

A furcelaria semelhante à caragena pode ser modificada pelo tratamento com álcali a quente para produzir algum aumento na força dos géis. (150)

8.2.2 Exsudatos e Extratos de Plantas

A. GOMA ARÁBICA

Origem

Goma arábica ou goma acácia, é o exsudato seco de várias espécies do gênero Acácia, família Leguminosae. O uso da goma arábica remonta ao Egito antigo, onde era utilizada no fabrico de tintas.

A província de Kordofan, no Sudão (República), é ainda a principal produtora de goma arábica quer em quantidade como em qualidade.

Quimicamente, a goma arábica é um sal neutro, ou ligeiramente ácido de um polissacarídeo complexo, contendo cátions de cálcio, magnésio e potássio. Sua propriedade mais especial, entre as gomas naturais, é a extrema solubilidade em água.

Principais Usos

Seus principais usos em alimentos são: como fixador de "flavor", como estabilizante de espuma em bebidas, como adesivo para suspiros e como emulsificante e estabilizante em produtos de confeitaria e sorvetes. Em produtos farmacêuticos é usada em cosméticos, na indústria de papel, textil, de tintas de escrever, de parede e em litografia. É usada como emulsificante de óleo essencial de laranja em bebidas. É também empregada em confeitaria, devido a sua habilidade em retardar a cristalização de açúcares e como espessantes em doces, geléias, glacês e goma de mascar. (88)

Estrutura Química

A goma arábica é o sal de cálcio e potássio de um ácido orgânico complexo o ácido arábico. A hidrólise da goma arábica fornece L-arabinose, L-ramnose, D-galactose e ácido D-glucurônico. Conforme a procedência verificam-se variações nas proporções dos açúcares, mas, a composição é a mesma.

Anderson e colaboradores baseando-se em dados fornecidos por meio de determinações das viscosidades de diferentes espécies de Acácia avaliaram o peso molecular entre 260.000 a 1.160.000.

A auto hidrólise do ácido arábico em pH igual a 2 forneceu a seguinte composição: L-arabinose 34,4%, L-ramnose 14,2%, 3-O- α -D-galactopiranosil-L-arabinose e goma arábica degradada. Hidrólise adicional com ácido mineral produziu 42,1% de D-galactose, 15,5% de ácido D-glucurônico e algum 6-O-(ácido β -D-glucopiranosilurônico)-D-galactose.

O principal aspecto estrutural da goma arábica é uma cadeia suporte de unidades de D-galactopiranosose ligadas (1 $\rightarrow$ 3), alguma das quais estão substituídas na posição C-6 com várias cadeias laterais.(88)

B. GOMA GHATTI

Origem

A goma Ghatti é um exudato de árvore Anogeissus latifolia, família Combretaceae, largamente encontrada na Índia e no Sri Lanka (Ceilão).

Propriedades e Usos

Goma Ghatti forma com água dispersões coloidais, sendo de 80 - 90% sua solubilidade. É mais ou menos estável em pH variando entre 3,5 - 10, comportando-se como um tampão natural quando em presença de pequenas quantidades de ácido ou base.

Usos

É utilizada principalmente como emulsificante, em emulsões óleo/água.

Tem propriedades semelhantes as da goma arábica, porém suas soluções são mais viscosas e menos adesivas.

Estrutura Química

A goma ghatti ocorre como sal de cálcio e magnésio. Aspinall e colaboradores demonstraram que é composto de L-arabinose, D-galactose, D-manose, D-xilose e ácido D-glucurônico na razão molar de 10:6:2:1:2 e traços (abaixo de 1%) de 6-deoxihexose. Hidrólises parciais dão dois ácidos aldobiurônicos, principalmente 6-O-(ácido β -D-glucopiranosilurônico)-D-galactose e 2-O-(ácido β -D-glucopiranosilurônico)-D-manose.

Investigações recentes relatam a presença de 50% de pentoses e 12% de galactose ou ácido galacturônico. Além disso pesquisas têm mostrado que a goma contém um esqueleto ou suporte de unidades de β -D-galactopiranosil ligadas por (1 $\rightarrow$ 6) e que por hidrólise fornece duas séries de polissacarídeos juntamente com pequenas quantidades de 2-O- β -D-galactopiranosil-D-galactose e 2-O-(ácido β -D-glucopiranosilurônico)-D-manose. (110)

C. GOMA CARAIA

Origem

A goma caraia é o exsudato seco de Sterculia urens, uma árvore nativa da Índia. Começou a ser usada durante a Primeira Grande Guerra, como substituto mais barato da goma tragacante. Entre os exsudatos de plantas em forma de goma é considerada a segunda em relação a importância comercial comparada à goma arábica.

Principais Usos

Estão baseados em suas propriedades - entumescimento em água fria, viscosidade e poder de suspensão. É utilizada como emulsificante e para prevenir a migração de água livre e a formação de grandes cristais de gelo. Em queijos moles, previne a separação de água e facilita a capacidade de se espalharem. É também um ligante em produtos de carnes. Usada ainda como estabilizante em chantilly e produtos de cremes batidos.

Estrutura Química

A goma caraia é um polissacarídeo parcialmente acetilados, que se caracteriza pelo alto grau de absorção em água e por dar um baixo pH em solução aquosa. Contém aproximadamente 8% de grupos acetilas e 37% de resíduos de ácidos urônicos. A hidrólise ácida parcial fornece D-galactose, L-ramnose e ácido D-galacturônico junto com ácidos aldobiurônicos, 2-O-(ácido α -D-galactopiranosilurônico)-L-ramnose e 4-O-(ácido α -D-galactopiranosilurônico)-D-galactose e um trissacarídeo, O-(ácido β -D-glucopiranosilurônico)-1 $\rightarrow$ 3-(ácido α -D-galactopiranosilurônico)-(1 $\rightarrow$ 2)-L-ramnose. (89)

D. GOMA TRAGACANTA

Origem

Goma tragacanta é o exudato de diversas espécies de Astragalus, principalmente A. gummifer, família Leguminosae. As plantas são pequenas e crescem em áreas selvagens secas e montanhosas do Irã, Turquia e Ásia Menor. O nome tragacanta é derivado do grego - tragos (bode) e akantha (chifre), provavelmente referindo-se à figura em forma de fita da goma.

Principais Usos

A goma, devido à sua alta viscosidade a baixa concentração, sua capacidade para produzir emulsões altamente estáveis, e sua resistência a ácidos, é utilizada em alimentos como estabilizantes em pH baixo, em molho

para saladas, como espessante e ligante em produtos de confeitaria, como estabilizante em sorvetes e como espessante em vários produtos de padaria. É um dos emulsificantes e espessantes naturais mais largamente usados na indústria de alimentos e medicamentos.

Estrutura Química

Quando a tragacanta (goma) é misturada com água apenas uma fração chamada tragacantina se dissolve para dar um colóide, embora a fração insolúvel constitua de 60 a 70%. Quimicamente a tragacantina é uma mistura complexa de polissacarídeos acídicos contendo ácido D-galacturônico. Os outros açúcares produzidos por hidrólise são D-galactose, L-fucose(6-deoxi-L-galactose), D-xilose e L-arabinose. Bassorin parece ser um polissacarídeo acídico metilado.

Celulose e amido estão presentes em pequenas quantidades.

Goma tragacanta tem um peso molecular de 840.000 (131).

O "Food Chemicals Codex" estabeleceu padrões para a goma tragacanta usada em alimentos. (46).

E. GOMA "LARCH"

Origem

É particularmente abundante em Montana, Idaho, Washington e Oregon, nos Estados Unidos, extraída da árvore Larix occidentalis.

É também um polissacarídeo constituído de um polímero complexo de arabinose e galactose, na razão

de 1:6.

A goma larch poderia muito provavelmente ser usada como substituto da goma arábica em muitas aplicações se fosse economicamente praticável.

F. PECTINA

TOWLE e CHRISTENSEN (183) classificam a pectina como extrato de plantas.

Pectina é um termo genérico dado a um interessante grupo de substâncias, polissacarídeos, presentes nas paredes das células de todos os tecidos de plantas nos quais funcionam em combinação com o material celulósico como um cimento intracelular (lamela média).

Aplicações em Alimentos

Alimentos em forma de géis, geléias, constituídas de pectinas são conhecidas e desenvolvidas como arte culinária há 500 anos. Porém, no século presente tomou papel relevante em tecnologia alimentar. Nos presentes processos de manufatura apresenta um alto grau de refinamento em relação aos métodos usados no passado. As várias etapas na fabricação são essencialmente as mesmas para geléias e sucos de frutos.

Sucos de frutos frescos prensados contêm pectina colóide natural hidrofílico do qual se preparam suspensões coloidais que mantêm sólidos dispersos. Esta propriidade é altamente desejável em alguns casos como em sucos de tomate, laranja e damasco.

A pectina tem a propriedade de formar géis estáveis com açúcar e ácidos, em condições apropriadas, propriedade esta utilizada para a elaboração de geléias e doces em massa, de frutas.

As pectinas de baixa metoxilação são utilizadas na elaboração de geléias dietéticas, pois, gelificam por ligação a íons Ca^{++} , a um pH acima de 4,0, não necessitando de açúcar que é então substituído por um edulcorante não calórico.

Enzimas pectícos podem ser destruídos pelo calor a fim de manter uma opacidade estável, desejável, e a viscosidade. Ao contrário, nos sucos de maçã e uva o desejável é que ele se mantenham claros ou transparentes, para isso se utiliza o enzima pectinesterase ou, mais recentemente, a pectina trans-eliminase.

A principal aplicação de enzimas pectícos é na produção de sucos de maçã, de uva e outros, também vinhos brilhantemente-claros.

O enzima acrescentado ao suco reduz a viscosidade e degrada a pectina, permitindo às partículas insolúveis e divididas flocularem.

Outras aplicações

A pectina funciona também como estabilizante em emulsões água e óleo. Por causa de sua excelente

propriedade de formar, filmes tem sido útil como um agente espessante impermeabilizante na indústria textil e de papel (agentes de endurecimento de superfícies porosas).

Tem, também, sido útil na preparação de membranas para ultracentrifugação e eletrodiálise.

Estrutura Química

Pectina é um polissacarídeo complexo cuja composição varia com a fonte e condições de isolamento. Ácido D-galacturônico é frequentemente o principal componente, mas, as quantidades de D-galactose, L-arabinose, L-ramnose variam e ocasionalmente traços de outros açúcares podem estar presentes.

Estudos mais recentes sugerem que a pectina não é um homopolímero constituído de ácido D-galacturônico (forma piranosica) unido por $\alpha(1\rightarrow4)$, mas, que usualmente contém L-ramnose como parte integral da cadeia principal. (Fig. pág. 184).

Alguns tipos de enzimas degradam a molécula de pectina; entre esses temos a pectinesterase que é encontrado na maioria das plantas e sintetizada por vários microrganismos.

FIGURA 5

Pectina - Estrutura

D-galactose e L-arabinose estão provavelmente presentes na pectina como constituintes de moléculas de galactan e arabinan. A figura mostra a pectina como constituída de um polímero linear de α -D-galacturonan ligadas (1 $\rightarrow$ 4)

Pectina dependendo da fonte e tipo de extração pode apresentar 2/3 dos carboxilos esterificados com metanol que podem ser hidrolisados pela ação da pectinesterase e das poligalacturonases formando metanol e unidades de ácido D-galacturônico.

A hidrólise parcial dos ésteres metílicos da pectina fornece um produto com menor conteúdo de metoxilas que tem grande importância em tecnologia alimentar: as pectinas da baixa metoxilação já mencionadas. (9)

8.2.3. Gomas de sementes

A. GOMA DE FEIJÃO LOCUSTUS (alfarroba)

Origem

Alfarroba é a goma locustus, do endosperma purificado, da semente de carob, árvore denominada Ceratonia siliqua, leguminosa largamente cultivada na área do Mediterrâneo. A árvore carob é cultivada há mais de dois mil anos. O antigo Egito usava a goma como um adesivo nos ligamentos (ataduras) das múmias. Acredita-se que carobs selvagens e mel de abelha sustentaram São João Batista no deserto. A vagem de carob é algumas vezes chamada de pão de São João. Esta vagem, ainda hoje, pode ser usada como ração de gado, devido a seu alto conteúdo protéico, servindo às vezes como alimento humano.

Carob é originário do hebreu, no qual "kherev" significa saber.

Principais Usos em Alimentos

É utilizada como estabilizante em sorvetes, molhos para saladas, recheios de tortas, como modificador da textura de queijos moles, como ligante e lubrificante de salsichas.

Estrutura Química

A goma comercial de feijão locustus contém 88% de D-galactose e D-manose nas razões de 27:73, 20:80, 18:82, 16:84 ou de 14:89, 4% de pentano, 6% de proteína, 1% de celulose e 1% de cinzas.

WHISTLER e SMART(192) supõem que as diferenças entre o conteúdo de galactose e de manose sejam devidas aos métodos analíticos empregados, à origem da goma ou às condições de crescimento da planta e ao tempo de produção.

A molécula da goma de feijão locustus é constituída de uma cadeia linear de β -D-manopiranosil, unidas ligadas por (1 $\rightarrow$ 4) com cada quatro ou cinco unidades de D-manopiranosil substituídas no C-6 por uma unidade de galactopiranosil(162)

B. GOMA DE GUAR

Origem

É derivada da semente de uma leguminosa- Cyamopsis tetragonolobus que cresce largamente no Paquistão e na Índia. É utilizada como ração para gado. Foi introduzida nos Estados Unidos em 1903, como um revestimento de pasto, devido sua propriedade de fixar o nitrogênio.

A mais importante propriedade da goma guar é a capacidade de se hidratar rapidamente em água fria e para atingir alta viscosidade.

A goma guar é usada nas indústrias de alimentos, de papel, têxtil, cerâmica, de tintas, de cosméticos, farmacêutica, de explosivos e outras.

Principais Usos em Alimentos

A goma guar tem uso importante na indústria de alimentos como estabilizante em sorvetes. Em queijo mole melhora o rendimento e modifica a textura. Na massa de pão e de produtos assados também dá maior rendimento e elasticidade como ligante e lubrificante em salsichas. É frequentemente usada como espessante ou agente de controle de viscosidade em bebidas, molhos para saladas e temperos.

A goma guar é compatível com o amido, a gelatina e com outros produtos capazes de produzir géis.

Estrutura Química

A goma guar é constituída de uma cadeia reta de unidades de β -D-manopiranosil ligadas entre si por (1 $\rightarrow$ 4) e com unidades de α -D-galactopiranosil por ligações (1 $\rightarrow$ 6).

A razão de D-galactose para D-manose é de 1:2 considerando a cadeia principal. A cadeia lateral é constituída de unidades de D-manopiranosil, (Fig. 9.188) estrutura sugerida por hidrólise enzimática. (90)

O peso molecular admitido foi de 220.000.

FIGURA 6

Goma Guar - Estrutura

Goma guar - A razão de D - galactose para D - manose é de 1:2 . A cadeia lateral é constituída de unidades D - galactose unidas a D - manose .

8.3 GOMAS MODIFICADAS OU SEMI-SINTÉTICAS

A. DERIVADOS DA CELULOSE

1. Carboximetil-celulose sódica, comumente designada por CMC, ou goma de celulose, é produto sintético. É um éter de celulose solúvel em água. Foi comercialmente desenvolvida pela Alemanha durante a segunda Guerra Mundial, quando houve necessidade de incentivar sua produção em grande escala industrial. Era, porém, já conhecida desde a primeira Grande Guerra, pelos alemães, mas, devido a seu alto custo e dificuldades técnicas, não despertou interesse, pois seu uso foi devido como substituto da gelatina. Mais tarde nos Estados Unidos foi usada para melhorar a ação de detergentes. Em alimentos é usada em sorvetes, como estabilizante, em bebidas à base de leite, em produtos de padaria, e em molhos de saladas. É também largamente usada em produtos farmacêuticos, cosméticos, na indústria têxtil, de papel, adesivos, inseticidas, tintas, cerâmicas, litografia e detergentes.(93)

Aplicações em Alimentos

Os usos da CMC em alimentos são os de estabilizante em sorvetes e outros produtos congelados, para prevenir a formação de cristais de gelo em glacês, merengues, geléias e em recheios de tortas e pudins, para prevenir a sineresis. Em bolos e outros produtos assados, para aumentar o volume e reter umidade: em molhos para saladas e emulsões de "flavor", como colóide protetor.

Obtenção e Estrutura

A "Food and Drug Administration(FDA) define goma de celulose como sal de sódio da carboximetilcelulose.

A CMC é obtida por uma simples reação química: celulose, polpa de árvore ou linter de algodão, é tratada com solução de NaOH e a celulose alcalina reage com monocloro acetato de sódio ou ácido monocloroacético.(110)

CMC de grau alimentar é lavada com mistura de água e álcool para remover o sal. A reação é controlada para dar o desejado grau de substituição, de polimerização, e uniformidade de substituição.

Goma de celulose está classificada entre as substâncias que são geralmente reconhecidas como seguras pelo Parágrafo 121.101 do "Food and Drug Regulations" em 31 de janeiro de 1961 inciso do Registro Federal.

A goma de celulose é registrada no "Food Chemical Codex" e na Farmacopéia dos Estados Unidos como um produto farmacêutico auxiliar.

2. Metilcelulose, é o éter metílico da celulose solúvel em água. Fibras de celulose (ou linters de algodão, ou polpa de árvore) reagem com soda para produzirem celulose alcalina que com cloreto de metila dá o éter de celulose.

São usadas soluções aquosas de hidróxido de sódio (35 a 60%), que normalmente reagem nas seguintes proporções: 3 moles de NaOH por unidade de anidro-D-glucopirano-se.

A metilcelulose foi fabricada nos Estados Unidos, em 1938. Sua propriedade excepcional é ser solúvel em água fria e insolúvel em água quente.

Usos Comuns em Alimentos e Outras Utilidades

É usada em produtos de padaria, emulsões de "flavor", alimentos dietéticos, sorvetes e produtos de laticínios, glacês e alimentos congelados. É também usada na indústria farmacêutica como um laxante, para aumentar o volume do bolo fecal.

3. Hidroxipropilmetilcelulose. Para se preparar a hidroximetilcelulose, fazem-se reagir as metoxilas substituídas com sódio, com óxido de propileno.

A quantidade e proporção de grupos metoxilas e hidroxipropilas ou propoxilas têm um efeito sobre as propriedades do produto, principalmente sobre a temperatura do ponto de termo-gel e solubilidade em solventes orgânicos. Pelo controle da viscosidade intrínseca da celulose alcalina, são produzidos materiais com uma larga série de viscosidade. A hidroxipropilmetilcelulose é permitida como aditivo de alimentos para uso como um emulsificante, formador de filme, colóide protetor, estabilizante, agente de suspensão ou espessante.

Metilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose são também usadas em muitos produtos de laticínios e em emulsões de "flavor".

8.4 GOMAS SINTÉTICAS

São produtos químicos completamente sintetizados tais como, polivinilpirrolidona, polivinilalcool, polímero de carboxivinila, ácido poliacrílico, poliacrilamida, polímeros de óxido de etileno.

Conclusão

A maioria das gomas sintéticas e muitas das semi-sintéticas são aprovadas para uso em alimentos ou

tem uso muito limitado. Como principais excessões de gomas semi-sintéticas ou modificadas usadas em alimentos temos a metilcelulose que de acordo com o regulamento da FDA (Food and Drug Administration Regulations - Section 121.101) e do "Food Chemical Codex" dos Estados Unidos, figura como aditivo alimentar seguro para uso em alimentos.

Regulamentações adicionais permite o uso não só de metilcelulose como da hidroxipropilmetilcelulose em alimentos tais como molhos para saladas em certos tipos de coberturas usados em alimentos embalados. São também agentes emulsificantes permitidos pelo Ministério da Agricultura (Comité de Padrões de Alimentos) da Grã-Bretanha.

8.5. GELATINA

A gelatina é uma proteína pobre em metionina, treonina e não contém triptofano, aminoácido essencial. Entretanto, Bergman (80) descobriu um excelente método para obter prolina a partir de hidrolisados ácidos de gelatina.

A gelatina é obtida por hidrólise de colágeno encontrado nos tecidos de sustentação dos animais. É uma substância que se extrai dos ossos, pele, chifres, casco, tecido conjuntivo e outras partes do boi. Com água à pressão elevada se obtém a gelatina bruta, ou cola que é depois purificada. A gelatina de melhor qualidade se obtém de bexiga natatória de esturção (peixe marinho) de aspecto transparente e brilhante. Tem escasso valor alimentício. Adulteram-na com agar, caragena, etc. Quando obtida de animais

infectados com tétano, é possível encontrá-la também infectada.

8.5.1 Gelatina como Aditivo

A gelatina é frequentemente usada como um agente espessante. Suas moléculas grandes são filiformes e são hidrofílicas. As moléculas de gelatina, devido a sua estrutura, dão firmeza às substâncias.

Ao papel da gelatina deve ser dada atenção cuidadosa por causa de sua importância no produto final. O tipo de gelatina selecionado deve ser um que não somente dê bons géis, mas, também, que tenha um mínimo de "flavor" indesejável. Os tipos de gelatina preferidos são os de porco e de bezerro (166)

A gelatina moída finamente dissolve mais rapidamente, particularmente a temperaturas abaixo de ebulição (160-180°C), mas, o excessivo refinamento causará aglomeração e aglutinação na estocagem.

O conteúdo usual de umidade da gelatina é no intervalo (8-12%) mas níveis mais baixos de 5-8% darão um aumento significativo na estabilidade de estocagem se as seguintes precauções forem tomadas:

- 1) proteção contra absorção de umidade, quando a gelatina é estocada em grande volume;
- 2) proteção contra a umidade durante o processamento;
- 3) embalagem do produto final à prova de umidade.

Tabela 9

Gomas de Alimentos
Origem Botânica e Fontes Geográficas (110)

Gomas	Origem Botânica	Principais fontes geográficas
Extratos de plantas marinhas		
Agar	espécies <u>Gelidium</u>	Japão, USA*
Alginato	<u>Macrocystis pyrifera</u> espécies <u>Laminaria</u>	USA*, Reino Unido
Caragena (musgo Irlandês)	<u>Chondrus crispus</u> espécies <u>Gigartina</u>	USA*, Reino Unido
Furcelária	<u>Furcellaria fastigiata</u>	Dinamarca
Exudados e Extratos de árvore		
Arabica	<u>Acacia senegal</u>	Sudão
Ghatti	<u>Anogeissus latifolia</u>	Índia
Caraia	<u>Sterculia urens</u>	Índia
Larch	<u>Larix occidentalis</u>	USA*
Tragacanto	<u>Astragalus gummifer</u>	Irã
Gomas de Sementes		
Guar	<u>Cyamopsis tetragono-</u> <u>lobus</u>	Índia, Paquistão
Feijão Locustus (Alfarroba)	<u>Ceratonia síliqua</u>	Mediterrâneo
Derivados celulose		
Carboximetilcelulose	Polpa de madeira	USA*
Metilcelulose e	e	
Hidroxipropilmetilcelulose	Linters de algodão	USA*

Estados Unidos da América do Norte.

Tabela 10

Gomas permitidas no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (
Agar	Espessante	Conservas de carne	5,00
		Geléias artificiais	0,50
		Leite aromatizado	0,50
		Pós para pudins	0,50*
		Pós para mingaus	0,50*
		Pós para sorvetes	0,50*
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	0,50
		Sorvetes	0,50
Margaros	Espessante	Creme de leite esterilizado	0,50
		Geléias artificiais	1,00
		Molho	1,00
		Pós para mingaus	0,50*
		Pós para pudins em flans	0,50*
		Pós para refrescos e refrescos	0,50*
		Pós para sorvetes	0,50*
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	0,01
		Sorvetes	0,50
Acido de Pro- logico	Espessante Espumífero	Leite aromatizado	0,50
		Cerveja	0,007
Acido de Sódio		Molhos	1,00
Acido metilice- de sódica	Espessante	Creme de leite tipo Chantilly	0,25
		Cobertura para pudins, sorvetes e flans	0,50*
		Pós para cobertura de bolos	0,50*
		Pós para cobertura de pudins, sorvetes e flans	0,50*
		Pós para refrescos	0,50*
		Pós para sorvetes	0,50*
		Pós para sobremesas	0,50*
		Produtos dietéticos	0,50
		Refrescos	0,50
		Sorvetes	0,50
Acido citri- co		Leite aromatizado	0,10
Acido micro- lina	Estabilizante Espessante	Cobertura de pudins, sorvetes e flans	0,50*
		Alimentos dietéticos	0,50*
		Pós para coberturas de bolos, pudins, sorvetes e flans	0,50*
		Pós para refrescos	0,50*
		Pós para sobremesas	0,50*
		Pós para sorvetes	0,50*
		Refrescos	0,50*
		Sorvetes	0,50*
Goma de Bacia	Espessante Estabilizante	Aromas	sem limite
		Balas e goma de mascar	0,50
		Emulsões à base de óleos cítricos	Sem limite*
		Emulsões ou concentrados à base de óleos essenciais	sem limite
		Pós para sorvetes	0,50*
		Sorvetes	0,50
Benjoim	Espessante	Revestimento de ovos de Páscoa e figuras de chocolate	

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
Carala	Espessante	Aromas	sem limite
		Emulsões ou concentrados à base de óleos essenciais	sem limite
		Gomas de mascar	0,50
		Pós para sorvetes	0,50*
		Sorvetes	0,50
		Leite aromatizado	0,50
Guar	Espessante	Aromas	sem limite
		Emulsões ou concentrados à base de óleos essenciais	sem limite
		Gomas de mascar	0,50
		Pós para sorvetes	0,50*
		Sorvete	0,50
		Creme de leite tipo chantilly	0,30
		Leite aromatizado	0,50
	Estabilizante	Conservas alimentícias para uso infantil	0,085g %
		Ketchup	0,75
		Molhos preparados	0,75
		Mostarda de mesa	0,75
Jataí	Espessante	Aromas	sem limite
		Emulsões ou concentrados à base de óleos essenciais	sem limite
		Goma de mascar	0,50
		Leite aromatizado	0,50
		Pós para sorvetes	0,50
		Sorvetes	0,50
Irlandês (Ragena)	Espessante	Pós para cobertura de bolos	0,50*
		Pós para mingaus	0,50*
		Pós para pudins	0,50*
		Pós para refrescos	0,50*
		Pós para sobremesa	0,50*
		Pós para sorvetes	0,50*
		Sorvetes	0,50
		Leite aromatizado	0,50
	Estabilizante	Geléias de mocotô (3% mínimo de proteína a ser consumido)	0,50
		Geléias de mocotô dietéticas (10% mínimo de proteína)	0,50
Puro	Estabilizante	Doce de leite	0,50
do		Leite aromatizados	1,00*

* No produto a ser consumido.

9. FRAÇÕES DO AMIDO E DERIVADOS

9.1 AMIDO

"O amido apresenta duas formas, a α -amilose e a amilopectina. A α -amilose consiste em longas cadeias não-ramificadas nas quais todas as unidades de D-glucose estão ligadas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$. As cadeias são poli-dispersas e variam, em peso molecular, desde alguns milhares até 500 mil. Na verdade, amilose não é solúvel em água, mas, forma micelas hidratadas, as quais, na presença de iodo, dão uma coloração azul. A cadeia polissacarídica, em tais micelas, assume a forma helicoidal (Fig. 7). A amilopectina é altamente ramificada; o comprimento das ramificações em média, é de 24 a 30 resíduos de glucose, dependendo da espécie. A ligação do esqueleto glicosídico é $\alpha(1\rightarrow4)$, mas nos pontos de ramificação são laços* $\alpha(1\rightarrow6)$ (Fig. 8). A amilopectina forma soluções coloidais ou micelares, as quais, na presença de iodo, dão uma coloração vermelho-violeta. Seu peso molecular pode ser da ordem de 100 milhões.

Os principais componentes do amido podem ser hidrolisados enzimaticamente de duas maneiras diferentes. A amilose pode ser hidrolisada pela α -amilase ($\alpha(1\rightarrow4)$ -glucan-4-glucano-hidrolase). Ela hidrolisa ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ ao acaso, produzindo uma mistura de glucose e maltose, livres; esta última não é atacada. A amilose também pode ser hidrolisada pela β -amilase ($\alpha(1\rightarrow4)$ -glucan-malto-hidrolase). Essa enzima, presente no malte, cliva sucessivas unidades de mal-

* Ligações - erro de tradução do autor.

FIGURA 7

Amilopectina — Estrutura

Ação da β -amilase sobre a amilopectina. Resíduos sucessivos de maltose são hidrolisados até que os pontos de ramificação α (1 $\rightarrow$ 6) são atingidos. O núcleo restante (em cinza), que representa cerca de 40% da molécula, é a dextrina-limite.

FIGURA 8

Frações do Amido

Espiral helicoidal da amilose

Um local de ramificação α (1 $\rightarrow$ 6) na amilopectina

()

tose, começando a partir do terminal não-reduzido e produzindo quantitativamente maltose. As α e as β -amilases também atacam a amilopectina. Os polissacarídeos de cadeia de comprimento intermediários, formados a partir dos componentes do amido, pela ação das amilases, são chamados de dextrinas. Uma vez que as α e as β -amilases não podem hidrolisar as ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificação da amilopectina, o produto final da ação exaustiva da amilase sobre a amilopectina é volumoso, de núcleo altamente ramificado, ou dextrina-limite, assim chamado porque representa o limite do ataque das amilases (Fig. 7). A enzima desramificadora ($\alpha(1\rightarrow6)$ -glucan-6-glucano-hidrolase, também denominada ($\alpha(1\rightarrow6)$ -glucosidade) pode hidrolisar as ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificação. A ação combinada de uma α -amilase e uma $\alpha(1\rightarrow6)$ -glucosidade podem portanto, degradar completamente a amilopectina em glucose e maltose".(117)

9.2 PROPRIEDADES DA AMILOSE E USOS ADICIONAIS

Amilose não é facilmente solúvel em água. Porém, dispersões aquosas podem ser obtidas por aquecimento a 15°C , seguido de agitação cerca de 5 minutos na temperatura indicada são necessários para completa dispersão. Aquecimento excessivo pode causar despolimerização. Algumas preparações de amilose absorvem aproximadamente quatro vezes seu peso em água.

Soluções de amilose (dispersões) podem ser estabilizadas por longos períodos de tempo pela adição de vários aldeídos, particularmente formaldeído e glioxal.

A adição de aldeídos permite a preparação de dispersões de amilose de altas concentrações (até 50%), para produção de filme e fibra.

Amilose é também mais solúvel em soluções alcalinas. Há um ótimo de quantidade de álcali necessária para solubilização que pode ser determinada por diagrama de fase. Géis rígidos, transparentes, incolores, podem ser obtidos a partir de soluções alcalinas de amilose.

Amilose solúvel em soluções aquosas de cloral hidratado, ácido dicloroacético, sulfóxido de metila, etilenodiamina, ácido fórmico, formamida, pirrolidina, acetamida, piperazina e uréia.

Uma preparação para pudins pode ser obtida misturando amilose solubilizando com amido pré-gelatinizado. Essa preparação é dispersível em água fria e constitui um alimento pré-fabricado.

Dispersões de estabilidade limitada são úteis como adesivos, como gomas para roupas e também se preparam soluções para esterificações por dissolução de amilose em soluções alcalinas, seguidas de neutralização.

Amilose pode ser despolimerizada por trituração.

Filmes e Fibras

Filmes transparentes, fortes, flexíveis, brilhantes, podem ser preparados de amilose por fusão e por pressão.

Filmes e fibras podem também ser obtidos de soluções de amilose estabilizadas com aldeídos. Outros artigos tais como tubos podem ser feitos de maneira similar.

Filmes e fibras podem ser plastificados com compostos polihidroxilados, tais como glicerol e polímeros derivados de álcool vinílico. Suas propriedades são enormemente influenciadas pelo peso molecular da amilose e do plastificante usado.

Devido à amilose não ser tóxica e pouco dispersível em água, as fibras de amilose são usadas para suturas em medicina, bandagens, esponjas e gazes. Tubos de filmes de amilose são utilizados em alimentos tais como cobertura de salsichas, empacotamento de café instantâneo, sopas e chá.

Filmes de amilose somente entumecem em água fria e tem baixa permeabilidade a vapores em geral, inclusive a vapores de substâncias orgânicas e gases comuns, eles tem também resistência a gorduras. Filmes irradiados tornam-se menos solúveis em água à ebulição.

9.2.1 Complexos

Amilose combina, com grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas.

O complexo de iodo e amilose (117) tem forte atividade bactericida contra microrganismos gram-positivos e gram negativos e o complexo de iodo hidroxipropil-

amilose quando usado como desinfetante de piscina, confere à água cor azul profunda.

Amilose forma complexo com palmitato de vitamina A. Sais complexos de sulfato de alumínio e amilose são úteis em composições orais, para o tratamento de úlceras gástricas.

9.2.2 Derivados: Ésteres

Sulfato: as propriedades do sulfato de amilose tem sido objeto de investigações há algum tempo.

Sulfato de amilose tem considerável atividade antipéptica e pode ser usada para tratamento de úlceras estomacais. Ele previne a formação de lesões gástricas, por inibição da ação e formação de pepsina.

Uma variedade de ésteres de amilose e misturas de ésteres são preparados na indústria.

Fibras, filmes e plásticos transparentes são fabricados também com triacetato de amilose.

9.2.3 Aplicações em Alimentos

A amilose tem vários usos na indústria de alimentos, como na produção de filmes transparentes para empacotamento de produtos alimentícios, tais como café instantâneo, sopas, chá e coberturas de salsichas.

Succinato de amilose pode também ser usado em produtos de salsichas tipo "Frankfurter".

Devido às propriedades desejáveis dos filmes de amilose, tais como baixa permeabilidade a oxigênio, resistência a graxas e ainda pelo fato de ser inodoro, comestível, vários processos para uso em cobertura de alimentos tem sido desenvolvidos. Amilose e ésteres de amilose são utilizados em cobertura de frutos, tais como tâmaras, figos, frutos secos e doces de frutos para prevenir a formação de grumos e impedir que se torne aderentes ou pegajosos. Uma cobertura de amilose em batatas fritas melhora o produto, tornando-o menos gordurosos e aumentando seu tempo de estocagem.

Ésteres de amilose, com ácidos alifáticos de 8 a 26 carbonos e etil ou metil celulose, são componentes de cobertura de alimentos resistentes a água. Ésteres de amilose com ácidos alifáticos de 12 a 26 carbonos, sózinhos podem também ser usados em cobertura de alimentos desidratados.

Devido a tendência de formar géis rapidamente estáveis e dispersíveis em água, a amilose é útil no preparo de pudins e molhos de carne.

Amido de milho com alto conteúdo de amilose é útil como espessante de produtos assados.

Ésteres de amilose e de ácidos alifáticos podem ser usados como agentes espessantes para óleos alimentícios, aumentando seu ponto de fusão. Eles fazem os alimentos gordurosos, tais como margarina, pasta de amendoim, chocolate e assados contendo gorduras, mais estáveis contra as variações de temperatura.

Melhoram também o volume e estrutura da massa de produtos de confeitaria.

9.3 PROPRIEDADES DA AMILOPECTINA E USOS ADICIONAIS (117)

Amilopectina não é um nome aplicado a um único composto bem definido. É mais precisamente a designação para um extenso grupo de moléculas de amido ramificadas. Moléculas de amilopectina no estado natural são sempre grânulos agregados e organizados de tamanho microscópico, mais frequentemente com quantidades variáveis de polímeros não ramificados, amilose, então presente.

A palavra amilopectina é usada para designar moléculas ramificadas isoladas de amido, livres de amilose. Portanto, o termo amilopectina indicará amido granular composto de moléculas ramificadas obtidas de grãos de cereais.

9.3.1 Aplicações da Amilopectina

O advento da amilopectina tem acrescentado novas dimensões a tecnologia do amido.

A amilopectina é usada como espessante, estabilizante e adesivo.

Nos estudos da digestão e metabolismo "in vitro" ou "in vivo", o amido deve ser cozido ou ser convertido a uma forma pregelatinizada antes de ser testado, para que seja adaptado às condições para consumo humano. Os amidos modificados utilizados com alimentos são digeridos mais rapidamente que os de cereais em geral e de raízes.

A produção de gomas de amilopectina deve totalizar milhões de libras (peso). Seu custo depende da natureza e do grau de modificações químicas ou físicas envolvidas. Amilopectina isolada a amilopectina de amido pregelatinizado é a forma solúvel em água fria utilizada em misturas para pudins, produtos assados, bolos, confeitados e outros produtos comestíveis. Ainda utilizada como adesivo, impermeabilizante de papéis, como pó para polvilhar drageas no fabrico de medicamentos e filmes fotográficos.

9.4 DEXTRINA

O termo dextrina geralmente se refere a produtos obtidos por secagem de amido não modificado. Porém, o termo dextrina algumas vezes inclui produtos resultantes da hidrólise controlada de amido por certos enzimas ou hidrólise catalizada por ácido. Sob este aspecto, produtos obtidos por degradação enzimática ou por hidrólise ácida são muito importantes industrialmente. Em sequência dando ênfase a esta parte de dextrinas, temos as pirodextrinas, preparadas por aquecimento do amido a seco, entre 79 a 190°C por 3 a 24 horas, usualmente em presença de pequenas quantidades de ácido como catalizador.

Um grande número de produtos pode ser preparado dependendo das condições de manufatura, do gradiente de cor branca a bronzeada, da baixa ou alta solubilidade em água e da propriedade de produzir pastas ou soluções de baixa à média viscosidade. Estes produtos são mais solúveis que os derivados de amido em geral e tem mais baixa viscosi

dade. São reduzidos a pões mais facilmente e apresentam características diferentes quando usados como adesivos.

Um grande número de dextrinas de graus e tipos diferentes podem ser manufaturados por controle da fonte de produção de amido, grau de umidade, catalizadores, temperatura e tempo de aquecimento que são variáveis de acordo com o processo.

É comum classificarem-se as pirodextrinas em três categorias principais, embora, sub-divisões tenham sido introduzidas: dextrinas brancas, dextrinas amarelas e gomas britânicas.

Dextrinas brancas: são preparadas por aquecimento suave de amido com catálise ácida, sendo utilizado ácidos tais como o clorídrico ou acético.

Dextrinas amarelas: são obtidas por aquecimento do amido com ácidos a temperaturas mais altas. Estas dextrinas são 95% mais solúveis e são usadas em concentrações até 60%.

Gomas britânicas: são fabricadas de amido por aquecimento, sem se acrescentar ácido. A conversão é catalizada por traços de ácidos naturalmente presentes no amido (ou que se formam durante a pirólise) ou por substâncias alcalinas, tais como carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e amônia. Em geral, os produtos tem cor escura, largo intervalo de solubilidade em água fria e alta viscosidade.

9.4.1 Aplicações das Dextrinas

A natureza da fonte de amido usada, assim como as condições sob as quais é dextrinizado, afeta enormemente as características da dextrina com relação à gelificação, coloração da pasta, habilidade de cobertura, viscosidade e propriedades adesivas. Por essa razão dextrina é útil em numerosas aplicações. O principal propósito do amido dextrinizado é o aumento da fluidez e solubilidade, para que altos níveis de sólidos possam ser empregados.

A natureza da superfície a ser coberta ou ligada, as características da operação e do equipamento impuseram restrições definitivas na escolha da dextrina ou goma para uma aplicação específica. A maior quantidade de dextrina é usada como base de componentes de adesivos na indústria de papel. A mais alta concentração de soluções, a melhor pasta cobrirá a folha de papel sem umedecê-la excessivamente, sendo absorvida. Como a goma seca, a porção solúvel da dextrina é arrastada da superfície para os poros do material sendo ligada e contribuindo para aumentar a força da ligação.

As principais áreas de aplicação da dextrina são em adesivos, indústria textil e de papel, sendo, entretanto, bem delimitadas ou separadas, pois, incluem equipamentos e propriedades específicas. (117).

10. AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE

10.1 INTRODUÇÃO: IMPORTÂNCIA DOS AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE NA TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Os agentes de superfície presentes na maioria dos alimentos naturais, se não em todos desempenham importante papel nos processos de alimentos manipulados e auxiliando no seu metabolismo convertendo-se em fonte de energia.

A tecnologia moderna utilizando surfactante, tem provocado quase uma revolução na preparação e no abastecimento de alimentos. No começo do século XX a maioria dos alimentos era preparado em casa, ou em lugares próximos. Os alimentos perecíveis eram ingeridos, logo após serem preparados. Como resultado desta problemática a variedade de alimento era muito limitada. A disponibilidade de alimentos manipulados tem ocorrido em crescimento rápido nas últimas décadas. Técnicas de alimentos preparados estão se desenvolvendo em grande escala, principalmente em países que dispõem de tecnologia avançada e de grande massa populacional. Atualmente, variedades de alimentos preparados (manipulados), são transportados a longas distâncias e são estocados por meses antes de serem ingeridos. O transporte de alimentos preparados não prejudica a qualidade do alimento em si, mas, um tratamento impróprio pode ser prejudicial com relação a estabilidade do produto.

Cientistas especializados nesta área tem conseguido significativos resultados no sentido de melhorar a qualidade e reduzir os problemas de manipulação de alimentos perecíveis. Outros aditivos são rotineiramente usados para o controle ou retardamento de deteriorações microbiológicas.

As propriedades físicas, viscosidade, textura e paladar são preservadas pelos agentes ativos de superfície.

A formação de complexos com moléculas de amido e surfactantes pode aumentar a vida do pão.

Emulsificantes e estabilizantes conseguem manter a textura desejada de sobremesas congeladas.

10.2 OCORRÊNCIA NATURAL DE AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE

Uma longa variedade de agentes ativos de superfície naturais estão presentes no alimento. Os mais conhecidos são: (1) lecitina, presente em ovos e soja em grandes quantidades, em muitos outros em menores quantidades; (2) sais biliares; (3) saponinas, que são agentes altamente ativos de superfícies; (4) alguns ingredientes na mostarda e leite, exibem um alto grau de atividade de superfície.

10.3 DEFINIÇÃO OU CONCEITUAÇÃO

Agentes ativos de superfície são constituídos por moléculas organometálicas que apresentam comportamento polar e solubilidade que resulta no fenômeno conhecido como atividade de superfície. O fenômeno mais comumente reco -

nhecido é a redução da tensão superficial entre dois fluídos imiscíveis. (94)

Os agentes ativos de superfície podem ser divididos de acôrdo com sua estrutura e comportamento em compostos iônicos e não iônicos. O tipo iônico de emulsificante é composto de um grupo orgânico lipofílico e um grupo hidrofílico. Os tipos iônicos podem ser divididos além disso em aniônico e catiônico. No sabão, por exemplo, a porção da molécula do ácido alifático que apresenta atividade de superfície é o ânion, portanto o sabão é classificado como um agente ativo de superfície aniônico. Como seria de se esperar, agentes de superfície aniônicos e catiônicos não são compatíveis devido a oposição de cargas iônicas. Eles tendem a reagir e seu efeito ativo de superfície é anulado.

Agentes ativos de superfície não iônicos são completamente covalentes e não mostram nenhuma tendência para ionizar-se. Eles podem, portanto, combinar-se com outros agentes ativos de superfície iônicos, aniônicos ou catiônicos.

Nos estabilizantes de emulsões e suspensões que atuam como coloides protetores e em alguns casos como espessantes incluem-se a acacia, tragacanta, alginatos, amido e derivados de amido, caseína, ovos, mostarda, metilcelulose, carboximetilcelulose, silicato hidratado de magnésio e alumínio, etc.

Estes produtos mostram graus variados de sensibilidade a ácidos, álcalis e sais mono e multivalente.

Os principais agentes ativos de superfície, estão enumerados a seguir.

Tabela 11

Classificação dos agentes ativos de superfície : (95)

I. Ocorrência Natural

A. Iônicos

Sais biliares

Fosfolipídios - lecitina

Fosfato de inositol

B. Não Iônicos

Colesterol

Saponina

II. Sintéticos: iônicos, não ionônicos e anfotéricos

A. Iônicos

Sabões

Diocetil sulfocinato de sódio

B. Não Iônicos

Monoésteres de propilenoglicol

Monoésteres de glicerol

Ésteres de sorbitan

Ésteres de sucrose

Ésteres de poliglicerol

Ésteres de polioxietileno

Ésteres de polioxietileno sorbitan

Ésteres complexos (lactato, tartarato, etc.)

10.4 DIFERENTES FUNÇÕES DOS AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE

Exemplos de casos onde os surfactantes desenvolveram papéis variáveis: umectantes em alimentos manipulados envolvem uma variedade de aplicações, mas suas principais funções são: emulsificantes, solubilizantes, detergentes e dispersantes.

10.4.1 Umectantes de superfícies cerosas

Muitos produtos naturais como a maçã e couve tem uma camada cerosa externamente. Uma gota de água colocada nesta superfície formará pequenas gotículas em vez de um filme. Desde que não umedeça, a água não pode penetrar no corpo do alimento. Um agente ativo de superfície de caráter predominante lipofílico, mas, suficientemente hidrofílico para dispersar a água é usualmente um produto eficiente.

10.4.2 Hidratação por capilaridade

Essa é a classe de substância química para a qual a reconstituição ou reidratação de alimentos é devido a estrutura longitudinal.

10.4.3 Hidratação de pó aglomerado

A hidratação ou dispersão de um pó é somente parcialmente controlada pela adição de surfactantes. Se a hidratação é muito rápida, porções da mistura de pó tornam-se cobertas com o líquido externamente, deixando bolsa de ar envolvida internamente. A escolha de um surfactante com propriedades exatas para a redução da tensão superficial é útil, mas mais importante e geralmente usado, são os ajustamentos do tamanho das partículas do pó e a inclusão de porções de um material solúvel tal como o açúcar. Outras combinações apropriadas incluem umectantes combinados com emulsificantes, como em misturas de bolo ou agentes de suspensão em pó de chocolate para refrescos.

10.4.4 Dispersão

Dispersões de sólidos, líquidos e gases dependem da redução da energia interfacial por um surfactante. Sistemas de dispersão podem envolver três principais fases: líquida, sólida e gasosa.

10.4.5 Emulsão

Uma emulsão é um sistema de duas fases constituída de dois líquidos imiscíveis, um sendo dispersado como glóbulos limitados no outro. A fase dispersa, descontinua ou interna é constituída pelo líquido que é dividido em glóbulos. As emulsões podem ser classificadas de acordo com o tamanho das partículas.

10.4.6 Suspensões

A suspensão é uma classe de produto alimentar muito comum. Pode ser definida como constituída de partículas finamente divididas de um material insolúvel em um meio líquido, usualmente a água. O tamanho da fase dispersa pode variar de 0,1 micra até 100 micra. Um exemplo é o chocolate com leite.

Nas suspensões os agentes ativos de superfície são usados em combinações com estabilizantes hidrofílicos macromoleculares ou espessantes, tais como, carboximetilcelulose, goma acacia, silicato de alumínio e magnésio. Agentes ativos de superfície resolvem os problemas de hidratação, promovendo uniformidade e auxiliando a dispersão.

10.4.7 Espessantes ou modificadores de viscosidade

Líquidos alimentares podem usualmente tornar-se mais espessos, através do uso de goma e materiais poliméricos sintéticos. Uma alta viscosidade pode também ser obtida usando técnicas apropriadas de emulsão. Em maionese por exemplo, a viscosidade é largamente atingida por emulsificação. Maionese é uma emulsão de óleo em água.

10.4.8 Lubrificação

Na manufatura de produtos alimentares, algumas vezes, é desejável incorporar propriedades lubrificantes.

Vários materiais e óleos são frequentemente usados como lubrificantes em equipamentos de processa-

mento de alimentos. O óleo mineral é o principal produto usado como tal, em alguns casos surfactantes são acrescentados para conseguir um mais alto grau de lubrificação. Surfactantes podem também ser acrescentados a caramelo ou manteiga de amendoim^{*} para reduzir a pegajosidade quando usado como alimento.

10.4.9 Complexação

A literatura cita muitos exemplos que indicam que certos surfactantes tem a capacidade para complexar amido. Isto aparece como uma variação na viscosidade de uma pasta de amido. A verificação mais generalizada desse fenômeno é no pão, onde o efeito pode variar de um pão macio a uma bengala que tem maior resistência ao envelhecimento.

10.5 MÉTODOS DE SELEÇÃO DE UM SURFACTANTE

Surfactantes diferem em suas várias funções e eficiência na melhoria de produtos alimentares. A funcionalidade de um surfactante depende em grande extensão da afinidade de uma porção de suas moléculas para óleo ou água. Todos os surfactantes são constituídos de moléculas que contêm grupos lipofílicos ou grupos que tem afinidade por óleos (tais como agrupamentos de ácidos graxos) e hidrofílico ou grupos que tem afinidade por água (tais como o OH, ou grupamentos hidroxilas).

Vários métodos tem sido desenvolvidos para selecionar o emulsificante certo,

* pasta de amendoim

para atuar numa tarefa particular. Na seleção de um sistema emulsificante, os efeitos desejados devem vincular-se ao equipamento e aos fatores econômicos.

Embora hajam muitos surfactantes somente poucos tem encontrado regulamentação na FDA (Food and Drug Administration) para aplicações em alimentos (95)

10.6 CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS TENSOATIVOS COM BASE NO SEU EQUILÍBRIO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (152)

"A classificação dos compostos tensoativos com base no seu EHL, equilíbrio hidrofílico-lipofílico da molécula, permite ao tecnologista a escolha do sistema emulsificante adequado a cada tipo de preparado na forma de emulsão ou suspensão, entre os milhares lançados nos últimos vinte anos" (152). O lançamento de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentos, na forma de emulsões líquidas ou pastosas constitui ainda hoje um desafio para os técnicos, que só pode ser resolvido pelo uso adequado dos conhecidos agentes emulsificantes tensoativos. Em 1949, William C. Griffin criou um sistema de classificação desses aditivos baseando no equilíbrio entre a fração hidrofílica (atividade pela água) e lipofílica (atividade pelo óleo) de molécula tensoativa. Denominado por Griffin como "Classification of Surface Active, agents by HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) o sistema foi recentemente introduzido no Brasil sob o nome de BHL (Balanço Hidrofílico Lipofílico) e atualmente mudando para a denominação mais precisa de - Equilí-

brio Hidrofílico-Lipofílico."

"Os números EHL são relacionados em base de peso. Um emulsificante A com EHL 4,7 e que participe 48% na mistura, adicionado a outro emulsificante B, com EHL 14,0 e 52% de participação resulta numa associação com EHL final 10,0.

Assim a partir das diferentes classes de tensoativos ou mais, o técnico poderá obter milhares de misturas com igual EHL final. A escolha, porém, deve ser orientada para os aditivos cujas estruturas moleculares são mais bem relacionadas com o produto a ser emulsificados. Três são os fatores que a tecnologia observará ao introduzir o tensoativo na formulação: EHL, o tipo químico e a concentração.

Cálculo do EHL

I- Para se calcular o EHL de um tensoativo não iônico, divide-se por cinco a porcentagem em peso do seu grupamento hidrofílico na molécula (para reduzir a amplitude da escala). Ex: o valor EHL de uma molécula 100% hidrofílica caso dopolietileno glicol é 20. O produto Tween 20-monolaurato de sorbitan etoxilado, com vinte moles de etileno apresenta um EHL 8,6, isto significa que ele é 43% hidrofílico.

$$\begin{array}{rcl} 100\% & \text{-----} & 20 \quad \text{EHL} \quad X=43\% \\ X & \text{-----} & 8,7 \end{array}$$

$$\text{EHL} = \frac{E}{5}$$

E= peso porcentual do polietileno glicol

5= valor arbitrário para reduzir a escala

II- No caso específico dos ésteres de ácidos graxos com alcóois polihidroxilados usa-se a fórmula:

$$EHL = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

S= o índice de saponificação do éster

A= índice de acidez do ácido graxo

III- Quando há dificuldade na determinação do índice de saponificação de ésteres de ácidos graxos de alcoois polihidroxilados usa-se a fórmula: $EHL = \frac{E + P}{5}$

E e P são os pesos em % do óxido de etileno e do álcool polihidroxilado, isto é, da parte hidrofílica.

Ex: tween 80 ou monooleato de sorbitan e toxilado.

$$PM_{\text{Tween}} = 1308,45$$

Cálculo da parte hidrofílica

$$PM_{\text{sorbitan}} = 164$$

$$PM \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \end{array} - \text{CH}_2 \right]_n = 880 \quad n=20$$

$$164 + 880 (20 \times PM_{\text{óxido de etileno}}) = 1044$$

$$\frac{1044}{1308,45} \times \frac{100}{5} = 15,96$$

Aplicação prática:

Escolha de um tensoativo para um determi-

nado produto X

		Tabela
X	óleo mineral	57% EHL= 10
	cera de abelha	27% EHL= 9
	lanolina	16% EHL= 12

$$\text{EHL do produto X} = 0,57 \times 10 + 0,27 \times 9 + 0,16 \times 12$$

$$X = 10,0$$

Escolha de 2 tensoativos

Ex: Tween 60 (monoestearato de sorbitan e-toxilado)

EHL₁ 14,9 + Span 60 (monoestearato de sorbitan) EHL₂ 4,7

Cálculo das porcentagens que devem ser usa-das:

$$\%1 = \frac{100(X - \text{EHL}_2)}{\text{EHL}_1 - \text{EHL}_2}$$

$$\%1 = \text{Tween 60} = \frac{100(10 - 4,7)}{14,9 - 4,7} =$$

10,0 é o EHL da mistura

$$= 52\%, \text{ o Span 60 usaremos numa } \% = 48\%$$

Este cálculo corresponde apenas a propor-
ção em que serão usados, as quantidades são obtidas experimen-
talmente. Ex: usaremos 5g de uma mistura de Tween 60 e Span
60

$$52 \frac{\text{-----}}{100}$$

$$y \frac{\text{-----}}{5}$$

y = 2,6 g. de Tween
60 e 2,4 g. de Span
60.

Para outros tipos de tensoativos (anôni-
cos ou catiônicos) são feitas comparações de propriedades fí-
sicas que refletem a polaridade da molécula.

O relacionamento entre a constante dielétrica, tensão interfacial, solubilidade em água e EHL, demonstra que existem produtos com EHL superior a 20 ou significan-te um comportamento hidrofílico superior ao grupo polióxido e tilênico. Um exemplo típico é o lauril-sulfato de sódio que apresenta um EHL próximo a 40. Isto, porém, não significa dizer que o produto é 200% hidrofílico, mas que seu comportamento, quando em combinação com outros tensoativos é próximo a 40". (152)

Nem sempre na escolha de um emulsificante a fase oleosa consta das tabelas.

Os valores de HLB ou variam de 2-8 para os emulsificantes solúveis em óleo e de 14-18 para os solúveis em água.

10.7 ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE (145)

Ésteres sorbitan

Monoéster de sorbitan

Ésteres de sorbitan monolaurato, monooleato, monopalmitato, monoestearato, trioleato, triesterato. O sorbitol é desidratado dando o sorbitan que depois é esterificado.

Polisorbatos

Ésteres de Sorbitan

Preparação

Estes importantes surfactantes não iônicos são preparados partindo de sorbitol.

1. Pela retirada de água formando sorbitan (um sorbitol cíclico anídrico).

2. Esterificação parcial do sorbitan com um ácido alifático, tal como oléico ou esteárico produzindo um éster conhecido comercialmente como SPAN.

3. A adição de óxido de etileno produzindo um TWEEN (o polioxietileno).

Tabela 12

Agentes ativos de superfície permitidos no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo %
Polisorbato 80	Estabilizante Ag.de dispersão	Coberturas, pós p/ coberturas e recheios p/ bolos	0,50
		Concentrado p/refrigerantes à base de essências e flavorizantes sintéticos	0,50*
		Gorduras compostos	1,00
		Molhos e coberturas p/saladas	0,40
		Óleos essenciais (como agente dispersante)	0,05
		Óleos e gorduras empregados em produtos dietéticos	0,36g/dia
		Pudins e pós p/pudins à base de amido	0,10
		Sobremesas de gelatinas (sobre peso seco)	0,08
		Sorvetes e gelados	0,10
Polisorbato 65	Estabilizante	Bolos e misturas p/bolos (sobre peso seco)	0,32
		Coberturas, pós p/coberturas e recheios p/bolos	0,32
		Cobertura e recheio de produtos de confeitaria e prods.de cacau	0,50
		Gorduras vegetais emulsionadas empregadas em bebidas c/ substituto p/leite e creme de leite (s/ a gordura)	0,40
		Molhos e coberturas p/saladas	0,40
		Pudins e pós p/pudins à base de amido	0,10
		Sorvetes e gelados	0,10

Continua

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo %
Polisorbato 60	Estabilizante Ag.de dispersão	Bolos e mistura p/bolos (sobre o peso seco	0,46
		Coberturas, pós p/cobertura e recheios p/bolos	0,46
		Cobertura e recheios de prods. de confeitaria e prods. de <u>ca</u> cau	0,50
Polisorbato 60	Estabilizante	Concentrados p/refrigerantes à base de essências artificiais e flavorizantes sintéticos	0,50*
		Goma de mascar	0,10
		Gorduras compostas	0,50
		Gorduras vegetais emulsionadas empregadas em bebidas como substituto p/ leite e creme de leite(s/ gordura)	0,40
		Molhos e coberturas p/saladas	0,40
		Produtos de panificação	0,24
		Prods.usados no preparo de bebidas alcoólicas por mistura (como estabilizante de espuma	4,50
		Pudins e pós p/pudins à base de amido	0,50
		Sobremesas de gelatina (s/ o peso seco)	0,01
		Sorvetes e gelados	0,08
		Creme de leite (Chantilly)	0,30
Polisorbato 40	Estabilizante	Bolos e mistura p/bolos (sobre o peso seco)	0,46

Continua

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo %
Polisorbato 20	Agente Dispersante	Óleos essenciais (como ag. dispersante)	0,002
Triestearato de Sorbitana	Estabilizante	Bolos e misturas p/bolos (s/peso seco)	0,61
		Cobertura e recheio p/bolos	0,70
		Cobertura e recheio de prods. de confeitaria e prods. de cacau	1,00
		Goma de mascar	0,40
		Gorduras compostas	0,50
		Gorduras vegetais emulsionadas empregadas em bebidas como substituto p/ leite ou o creme de leite(s/ a gordura)	0,40
		Molhos e coberturas p/saladas	0,40
		Pudins e pó p/pudins à base de amido	0,50
		Produtos de panificação	2,00
		Sorvetes e gelados	0,12
		Monoesterato de sorbitana	Estabilizante
Coberturas, pós p/coberturas e recheios p/bolos	0,70		
Coberturas e recheios p/bolos	0,70		
Cobertura e recheio de prods. de confeitaria e prods. de cacau	1,00		
Concentrado p/refrigerantes à base de essência e flavorizantes sintéticos	0,05*		
Creme de leite (tipo Chantilly)	0,30		
Continua			

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo %
		Goma de mascar	0,40
		Gorduras compostas	3,00
		Gorduras vegetais emulsionadas empregadas em bebidas como substituto p/leite ou creme de leite (s/ gordura)	0,40
		Molhos e coberturas p/saladas	0,40
		Prods.e pós p/pudins à base de amido	0,50
		Sorvetes e gelados	0,12
Monolaurato de Sorbitana	Agente de Dispersão	Essências naturais ou artificiais (como agente dispersante)	20 p/ 1 **
Monopalmitato de sorbitana	Estabilizante	Bolos e misturas p/bolos (s/ o peso seco)	0,61
		Coberturas, pós p/coberturas e recheios p/bolos	0,70
		Coberturas e recheios p/ bolos	0,70
		Coberturas e recheios de prods.de confeitaria e prods.de cacau	1,00
		Goma de mascar	0,40
		Gorduras compostas	3,00
		Gorduras vegetais emulsionadas empregadas em bebidas como substituto p/ leite ou creme de leite(s/ gordura)	0,40
		Molhos e cob.p/saladas	0,40
		Prods. de panificação	2,00
		Pudins e pós p/pudins à base de amido	0,50
		Sorvetes e gelados	0,12

* no produto a ser consumido.

** 20 partes para 1 parte de essência.

11. POLIÓIS

Focalizamos neste capítulo, principalmente a atividade da água, pois, o uso de polióis tem como função primordial o abaixamento de a_w . A proliferação de microrganismo depende de a_w como comprovam os experimentos descritos no texto e os gráficos anexos. (Gráficos de 2 a 11).

11.1 ATIVIDADES DA ÁGUA (a_w)

11.1.1 O papel da água em alimentos

O conteúdo de umidade tem, fora de dúvida, importante papel na textura dos alimentos. Perdas de mais ou menos 1% de umidade fazem com que um produto seja aceitável ou não, sob vários aspectos, principalmente com relação ao sabor e aparência.

O frescor dos frutos e hortaliças está condicionado ao conteúdo de umidade, do qual depende o turgor, a turgência ou turgidez das células, pois, suas membranas são seletivamente semipermeáveis. A água pode ser perdida através das membranas celulares com consequente redução.

A razão da evaporação de água, que ocorre nos alimentos, está relacionada com a atividade da água na atmosfera de contato. O efeito preservativo aparente sobre a textura é facilmente observado, quando produtos como a alface ou hortaliças em geral, são mantidos em água ou áreas de estocagem onde o conteúdo de umidade atinge níveis altos. Resultados equivalentes podem ser obtidos, empacotando-se os produtos em filmes resistentes à transferência de umidade, criando-se uma atmosfera adequada. Este procedimento está sendo empregado extensivamente com relação a vegetais frescos em geral. O empacotamento em

sacos de polietileno aliado ao abaixamento de temperatura é prática testada por vários tecnologistas de alimentos, para conservação de verduras, legumes e frutas frescas.(129)

11.1.2 Atividades da água e crescimento de microrganismos

O conteúdo de umidade parece, porém, uma medida não exata para indicar a suscetibilidade de um produto a espoliação por microrganismos.

Consideremos os dois exemplos seguintes:

1) Açúcar de cana, não refinado, contendo 2% de umidade é um ótimo suporte de microrganismos espoliadores. Há formação de um filme de xarope sobre a superfície dos grânulos, onde se desenvolvem os microrganismos.

2) Goma, tendo um teor de umidade mais alto, é resistente a tais microrganismos.

A atividade da água em um alimento é uma medida de maior alcance para indicar a possibilidade de espoliação por microrganismos. A atividade da água é a relação entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor de água pura. A atividade da água pode ser definida por meio de outras grandezas que veremos mais tarde. A atividade da água é vista com reservas por alguns autores, como Beers (1958), que introduzem o termo "atividade de umidade" para expressar a quantidade de água representativa da capacidade da água para atuar como líquido.

$$a_x = \frac{P_x}{P_w}$$

sendo

P_x = Pressão de vapor de água no alimento

P_w = Pressão de vapor da água pura

Cada espécie de microrganismo parece ter uma atividade de água típica na qual pode crescer. Alguns mofo exigem um mínimo em relação a bactérias e leveduras que requerem atividade de água bem mais alta para iniciar seu crescimento e reprodução.

Snow (1949) observou que esporos de mofo poderiam permanecer por um período latente de vinte anos a baixo teor de umidade relativa, desde que controlado.

A maioria porém, dos microrganismos esporuladores inclusive a atividade enzimática, exigem atividade da água dentro de um certo intervalo: 0,5 a 1,0.

Microrganismos requerem um ambiente aquoso no qual efetuem mudanças no soluto que acompanham os seus processos de crescimento e reprodução. Um microrganismo que não tenha contato com um sistema aquoso extenso, de razoável extensão, é efetivamente isolado de seu ambiente natural, embora alguns processos gasosos endógenos possam continuar a ser desenvolvidos por algum tempo e produtos de autólise possam acumular ao redor da célula (sólidos ou líquidos). Esse tipo de espoliação é raro e pode ser ignorado.

A presença, porém, de um meio líquido contínuo, contendo uma porção substancial de moléculas de água não é suficiente por si para permitir crescimento detectável.

vel de microrganismos. O controle do efeito da água e crescimento de microrganismos que ocasionam espoliação de alimentos é estudado desde alguns anos. Na antiguidade, porém, já se empregava empiricamente na conservação de alimentos, a secagem, adoçagem e salga. Modernamente em bases científicas além destes são adotados os métodos de congelação, liofilização, etc., que tem por finalidade a imobilização da água no alimento ou sua redução. Para que um microrganismo possa crescer e reproduzir é essencial que exista uma rede contínua de moléculas de água de forma a permitir a solução e difusão de metabolitos.

Nos processos de conservação a intenção evidente é que haja imobilização das moléculas de água para um grau que previna que tais interações ocorram.

Na espoliação de um alimento pode haver uma sucessão de microrganismos. Dar-se-ia primeiro o aparecimento dos mais xerofílicos, e depois por eles terem alterados a atividade da água do substrato por acrescentarem umidade geradas nas reações de oxidação, seriam sucedidos por leveduras, mofos, bactérias que florescem sob outras condições. Entretanto, essa sequência não é tão rígida assim. Por exemplo, mostrou-se que o Bacillus mesentericus podem crescer em alimentos enlatados onde o conteúdo de umidade é inibitório para o Clostridium botulinum. Pode ocorrer, porém, uma alteração do alimento pela presença do microrganismo anterior, no sentido de haver uma variação da atividade da água, que será levada a um nível que permita a germinação dos esporos e reprodução do Clostridium botulinum.

A relação entre o conteúdo de umidade ou atividade da água e espoliações de grãos de cereais e seus derivados tem provavelmente sido estudada com maiores detalhes que em outros produtos alimentícios. Visto que grãos são estocados em condições ambientais por longos períodos. A preservação de cereais depende principalmente da manutenção de baixos conteúdo de umidade. A maioria dos tecnólogos de alimentos concorda que cereais e derivados (maioria) são estáveis indefinidamente a conteúdo de umidades abaixo de 13%. Acima desse nível ocorrerá invasão de fungo que dependerá do tipo de grão, da temperatura e outros fatores ou fundamentalmente da atividade da água.

Tuite e Christensen, [citação de MATZ (129)] descreveram um experimento no qual várias amostras de trigo quase ou inteiramente livres de fungos foram inoculados com quatro espécies de Aspergillus glaucus. As amostras foram levadas a vários conteúdos de umidade entre 12,2 a 16,8 e estocados a 77°F por um ou 15 meses. Nos conteúdos de umidade entre 13,0 a 13,6% as sementes foram invadidas gradualmente por *A. restrictus* e *A. amstelodami*, enquanto os *A. repens* e *A. ruber* atacam mais lentamente. A invasão completa de fungos (4 espécies) se deu em quatro meses. Em um mês se obteve o mesmo resultado com teores de umidade de 15,5 a 16%.

Tuite e Christensen (129) concluíram que considerando uma determinada temperatura (que permite o desenvolvimento de fungos) o conteúdo de umidade que permite es-

tocar o trigo por períodos mais longos, sem que haja invasão de fungos, é aproximadamente de 13%.

Invasão de mofos prosseguem mais rapidamente a conteúdos de umidade que permitem a proliferação de bactérias e leveduras. A maior possibilidade de ataques de fungos em cereais se dá antes da colheita e provavelmente antes do grão ter secado. O ótimo de a_w para crescimento da maioria das bactérias é no intervalo de 0,995 a 0,990 (Evans e Niven, 1960). O mínimo de a_w para Salmonellae que tem sido testada é cerca de 0,94 e para Staphylococcus é aproximadamente de 0,86.

Scott (1953) demonstrou claramente que o fator relacionado a água que controla o crescimento do Staphylococcus aureus em vários meios a 86°F foi a_w e não o conteúdo de umidade. O intervalo de a_w foi de 0,86 a 0,88.

Os principais gêneros de bactérias que crescem a baixa temperatura sobre a superfície dos alimentos são: Pseudomonas, Achromobacter, Flavobacterium e Micrococcus, que requerem valores de RH (umidade relativa) próximos da saturação.

Inúmeros fermentos podem crescer pelo menos lentamente a níveis de RH de mais ou menos 85 a 92%. Leveduras desse tipo são frequentemente encontradas formando filmes, que se desenvolvem sobre a superfície de líquidos contendo pickles.

Aspergillus arnstelodami cresce mais rapidamente a $a_w = 0,96$ ou se o soluto controlador (regulador)

for de sucrose, glucose, cloreto de sódio ou cloreto de magnésio (Scott, 1957).

Espécies diferentes podem mostrar marcas das preferências por certos íons que não podem ser completamente substituídos por outros. As bactérias halofílicas tem uma necessidade específica de altas concentrações de íons sódio. Elas crescem melhor nas concentrações de cloreto de sódio de 20 à 25%, correspondendo a uma atividade da água de 0,80 a 0,87. Bactérias halofílicas parecem ter fases aquosas intracelular muito concentradas.

Peixes, frutas e vegetais quando colhidos normalmente, exibirão atividades da água de 0,98 a quase 1,00. Carne fresca terá $a_w = 0,99$. Em contato com a atmosfera, as superfícies desses produtos raramente terão a_w alta, porque há uma tendência para o valor da água passar para a atmosfera. Esse deslocamento poderá ser limitado se os tecidos externos tiverem envolvidos por uma substância protetora (nos frutos e vegetais em geral há uma cutícula que funciona como membrana impermeável). Nas carnes os tecidos gordurosos impedem a passagem livre de valor de água. A contaminação com bactérias é limitada na superfície devido o dessecamento e as bactérias exigem uma a_w de mais ou menos igual à 0,98. Também, com a superfície seca, há uma lenta migração de água dos tecidos mais profundos para a superfície e um movimento de solutos da superfície para os tecidos mais profundos.

Mofos não são suscetíveis de inibição a essa moderada desidratação. Entretanto, eles exigem a_w pelo menos igual à 0,75. Carnes secadas a a_w entre 0,70 à 0,65 an

tes de estocadas, podem permanecer por um longo período, sem crescimento de mofo. Por outro lado, espoliações bacterianas ordinariamente podem ser prevenidas ou retardadas ao mínimo quando se reduz a atividade da água (a_w) à 0,85. Prevenção de espoliação de alimentos, por controle de atividade da água, não requer necessariamente secagem que possam afetar suas propriedades organolépticas. Entretanto, alguns organismos são capazes de crescimento em a_w , difícil de alcançar, sem causar indesejáveis variações de textura, embora haja para essas espécies tratamentos adequados, relativamente suaves. Por exemplo, alimentos enlatados não podem ser processados a temperaturas bastante altas para matar esporos de Clostridium botulinum, porque tratamentos a quente rigorosos causam alterações da textura, escurecimento, desenvolvimento de "flavors" desagradáveis e outras mudanças indesejáveis. Para completa segurança de alimentos enlatados basta conduzir a a_w a níveis tão baixos que não permitam a germinações de esporos e crescimento de Clostridium botulinum.

Há um método que usa uma fórmula padrão pela qual as concentrações e espécie de soluto na fase aquosa são estabelecidos e que limitam o conteúdo de umidade do produto acabado a no máximo igual a 35% (RH= 35%) ou reduzindo e controlando a a_w . Estudos realizados por Kadavy e Dack (1951) e Wagenaar e Dack (1954) comprovaram a eficiência desse procedimento para produtos enlatados cozidos. Durante 20 anos foi aplicado no Quartel das Forças Armadas (U.S.) onde Matz era supervisor da parte alimentar. Para maior segurança contra deteriorização ajusta-se também o pH para 4,5.

Alimento preparado com essas especificações não são desagradáveis ao paladar, embora sejam mais firmes que outros comerciais de mais alto conteúdo de umidade. No controle de a_w para se evitar espoliações por microrganismos consideram-se o pH e a temperatura, porque há uma interrelação entre esses três fatores, que tem sido objeto de estudo por vários pesquisadores.

JOSLYN e BRAWERMAN (105) afirmaram que sucos concentrados de laranja a pH entre 3,0 a 3,5 não fermentam, mesmo contendo cerca de 75% de sólidos (25% RH) e que também os de limão a pH próximo de 2,5 raramente fermentam quando o conteúdo de sólidos é de 60%.

QUAST e TEIXEIRA NETO (156) estudaram o problema de umidade nos alimentos em climas tropicais. Consideraram, principalmente, os seguintes aspectos: atividade da água em alimentos de grau de umidade intermediária; de como o empacotamento afeta a transferência de umidade; efeito das variações ambientais; efeito da difusão da água (umidade) interna; variações físicas nos produtos alimentícios secos devidas a absorção de umidade.

LABUZA, TANNENBAUM e KAREL (114) publicaram em 1969 um trabalho relacionando o "conteúdo de água e a estabilidade de alimentos de teor de umidade baixo e médio". Podemos citar ainda o trabalho de SLOAN e LABUZA (173) sobre o cálculo do abaixamento da atividade da água por meio composto químicos higroscópicos que funcionam como ligantes de água nos alimentos.

Um trabalho de grande interesse em Tecnologia alimentar é o de TROLLER (1984) sobre o efeito da atividade da água sobre o crescimento e a produção da enterotoxina do Staphylococcus aureus.

Webb (1960) após uma longa série de estudos concluiu que a morte de microrganismo (por exemplo bactérias e vírus), quando a_w baixa, pode resultar de uma variação física na estrutura de uma micromolécula essencial quando a água é removida desta. Assim por exemplo: inositol pode aparentemente substituir a molécula de água removida do DNA por secagem. Webb afirmou, sem dúvida, o inositol preserva a atividade do vírus Sarcoma rosus quando seco. A especial eficácia do inositol na proteção de microrganismos contra a ação destrutiva da secagem pode resultar de sua simetria e estrutura comparável à da água.

Cormack e Morrison (1964) continuaram os estudos de Webb, observando o comportamento de Escherichia coli e Pseudomonas aeruginosa irradiando-as com raios ultravioleta de comprimentos de onda de 2.800 a 3.200 Å, mantidos a 70% de RH (umidade relativa) os microrganismos sofreram pequenos danos. A 65% de RH tiveram uma rápida mudança em relação a sensibilidade ao UV. Porém, em solução de inositol a 5% também sofreram pequena inativação. Experiências semelhantes foram realizadas por meio de raio X.

Os cientistas concluíram que os danos sofridos são devidos à remoção de água de micromoléculas como o DNA quando RH é igual 70%. Há, porém, células como as de S. marcescens que parecem ser estáveis a raios X e a RH baixa.

11.1.3 Conceito de atividades da água (180)

- 1) Atividade da água numa solução é a fra
ção molar da água nesta solução.

$$a_w = \frac{n_w}{n_w + n_s}$$

sendo: n_w = número de moles de água

n_s = número de moles da solução

- 2) Outra maneira de se exprimir a atvida
de da água é através da pressão de va-
por.

$$a_w = \frac{P}{P_o}$$

sendo: P_o = Pressão do vapor de água pura

P = Pressão de vapor da água no alimento

- 3) A atividade da água ainda pode ser re-
lacionada com a umidade relativa.

$$a_w = \frac{HR\%}{100}$$

Exemplo: $HR = 50\%$ ($a_w = 0,5$)

11.1.4 Efeito da atividade da água

Entre dois produtos quando em contato pode haver intercâmbio de umidade devido a diferença de atividade da água, portanto é um processo dinâmico que permite o transporte de umidade de pontos de atividade mais alta para os de atividade mais baixa. Um doce de leite pastoso de $a_w=0,85$ cede umidade para um ambiente de umidade relativa (RH) de 75%. Supondo-se a_w no doce igual 0,70, absorverá umidade do meio ambiente (RH = 75%). "A velocidade de crescimento dos microrganismos diminui com a atividade da água até sofrer paralisação completa em a_w 0,6". Entretanto, o valor mínimo é relativo como já foi visto na parte relativa ao crescimento de microrganismos. "A velocidade máxima de crescimento ocorre na faixa de a_w (0,98 a 0,99)". Nenhum microrganismos patogênico cresce a atividades da água abaixo de 0,85, mas, os não patogênicos se desenvolvem, a partir de de mais ou menos 0,6 e são os responsáveis pela deterioração de alimentos, que constituem problemas bastante complexo em tecnologia alimentar. Uma representação geral para mostrar a relação entre a atividade da água em um alimento e os diversos processos de deterioração pode ser verificado pelo Gráfico 1. A curva (1) demonstra que a oxidação lipídica só é máxima a a_w próxima de zero, diminuindo até um valor mínimo de $a_w \pm 0,3$ e aumentando depois progressivamente.

Pelo gráfico pode-se observar que a conservação de alimento é tarefa que depende de conhecimento básico no campo da química, por exemplo, a reação de Maillard + escurecimento não enzimático, oxidação lipídica, atividade en

zimática e experiência no campo da biologia com relação ao desenvolvimento de fungos, leveduras e bactérias. Constata-se ainda pelo Gráfico 2 que a conservação total dos alimentos é complexa, pois, a umidade ideal para um certo produto alimentício pode ser prejudicial para outro.

Atividades da água na qual um microrganismo pode crescer

<u>Microrganismo</u>	<u>a_w</u>
bactérias	0,91
leveduras	0,88
fungos	0,80
fungos xerofílicos	0,65
leveduras osmofílicas	0,60

Consideremos a temperatura constante e

HR = umidade relativa

$$a_w = f(HR), \quad \text{ou } gH_2O/g \text{ sólido}$$

e teremos o gráfico 3

Verificamos pelo gráfico, que acima de 30% de umidade a água conserva a mesma atividade. O que nos interessa é a faixa na qual a atividade da água começa a cair. Se a parte da curva acima, onde a_w começa a cair, for expandida, teremos o gráfico 4.

Essa isoterma pode ser definida em três regiões: I, II e III. As características dessas regiões determinam a força de ligação da água ao alimento (isto é con

seguido por meio de RMN - Ressonância Magnética Nuclear - me dindo-se a ressonância em um campo magnético). Na região I há uma força muito grande que liga a água ao alimento. Esta força vai diminuindo até a região II onde a ligação é mais fraca e progressivamente torna-se mais baixa até atingir a região III. Na região I predominam as ligações iônicas e polares. Região II predominam as pontes de hidrogênio. Região III, água livre. Na região III, embora a água seja li vre, sua atividade é menor que 1,0, isto é, menor que a de água pura. Isto porque está inserida em capilares e nela há substâncias dissolvidas. (129)

"A estabilidade de alimentos com conteúdos intermediários de umidade e absorção de água pelos pro dutos alimentícios tem recebido considerável atenção pelos cientistas especializados em alimentos nos recentes anos". A deterioração dos alimentos mais frequente é devida a proce sos bioquímicos que podem não se tornar visíveis imediatamen te. Os alimentos variam nas suas propriedades de conserva ção: a porcentagem de água contida é provavelmente o fator principal. Alimentos perecíveis são geralmente de alto con teúdo de umidade. Sob o ponto de vista de qualidades de conservação os alimentos podem ser classificados em três ca tegorias: perecível, semi-perecível e não perecível.

Alimentos perecíveis são caracterizados por espoliações efetuadas a temperaturas ambiente em poucas horas ou em poucos dias. Ex.: carne de vaca, galinha e pro dutos do mar; vegetais e frutos moles, suculentos tais como morangos, framboesa, amora, cereja, pessego e espinafre, etc.

Semi-perecíveis, são menos suculentos e principalmente quando os produtos vegetais são mais maduros do que os do grupo perecíveis. Manuseados de modo apropriado eles podem ser estocados por semanas sem se deteriorarem. Ex.: batata, beterraba, cenoura, etc., e também frutos tais como: pera e maçãs, que atingem a maturação tardiamente. Não perecíveis, consistem quase exclusivamente de produtos vegetais maduros que durante a maturação perderam muita água. Ex.: grãos em geral, tais como: feijão e ervilhas, etc. (1)

11.1.5 Água ligada e livre

"O grau de afinidade ou de combinação entre a matéria seca e a umidade diminuiu continuamente com o aumento da atividade da água. Assim na faixa de $a_w = 0,95$ à $a_w = 1,0$, a água pode ser removida por secagem do alimento pela aplicação apenas do calor latente de vaporização. Na faixa de $a_w = 0,01$ à $a_w = 0,02$ é necessária energia de 50% maior. Isto é devido no primeiro caso à água estar na forma livre, enquanto que no segundo ela está em forma combinada".

Há teorias que explicam a atividade da água pela matéria com relação aos diferentes teores de umidade. Essas teorias tem por base o fenômeno da adsorção, a condensação capilar e o abaixamento da atividade da água pelos solutos (Lei de Raault).

11.1.6 Alimentos com teor de umidade intermediário

Conforme o conteúdo de umidade os alimentos podem ser classificados:

<u>Alimento</u>	<u>a_w</u>	<u>Umidade</u>
Secos	0,3	15% I
Alimentos com conteúdo intermediário	0,3-0,8	15 a 30% II
Naturais	0,8	30% III

Na região II o alimento apresenta a sua melhor condição de estabilidade com relação às diversas reações de deterioração.

Podemos manter a umidade e diminuir a atividade da água. Isto é feito conforme a região em que o alimento se encontra.

A) Região III. Adição de um soluto.

B) Região II. Adição de uma proteína, à qual se liga a água, diminuindo a sua atividade.

Podemos produzir um alimento com conteúdo intermediário de umidade que garante sua plasticidade e também com baixa atividade de água. O princípio do processo é manter a umidade do alimento, porém, adicionando uma substância que diminua a atividade da água. As substâncias que diminuem a atividade da água são de natureza diferente. O sal e os açúcares (NaCl, sacarose e frutose), são relativamente não muito eficientes por que além de baixar muito pou-

co a a_w , apresentam o problema de tornarem o alimento ou muito salgado ou muito doce.

O glicerol é um dos mais eficientes com relação ao abaixamento das a_w , mas, apresenta o problema de gosto. Tem-se feito pesquisas neste setor de tecnologia de alimentos e tem-se utilizados dextranas e glicóis como o glicerol para reduzir a atividade da água. (Gráf. 5.)

Nos Estados Unidos usam-se para esta finalidade NaCl, caseinato de sódio, sacarose, sorbitol e outros para os alimentos da classe III. Para os da classe II, açúcar, propilenoglicol e amido. Há alguns estudos objetivando manter a_w , aumentando o conteúdo ou o teor de umidade do alimento.

Alimentos com teor de umidade intermediário

a_w varia de 0,6 à 0,75

ou a_w varia de 0,55 à 0,80

Trata-se de alimentos de preservação relativamente fácil, uma vez que não permitem o desenvolvimento de bactérias patogênicas. E os microrganismos que causam espoliações desenvolvem-se lentamente. Geralmente a adição de preservativos ou embalagens adequadas é suficiente. "Como a velocidade de desenvolvimento de microrganismos é função da atividade da água, o seu conhecimento ou determinação é essencial para o processamento e sistemas de embalagens de alimentos" (113). Porém, muitos desses produtos embalados em

plásticos permeáveis (celofane, polietileno) estão sujeitos a trocas de umidade com o meio ambiente. Assim, um doce de leite com $a_w = 0,75$, embalado em celofane, estaria sujeito a secagem lenta no planalto paulista ($RH = 60\%$ ou $a_w = 0,60$) e a absorção de umidade em Belém do Pará ($RH = 90\%$ e $a_w = 0,90$).

<u>Substância</u>	<u>A_w mínima</u>
NaCl	0,75
Sacarose	0,85
Frutose	0,63
Glicerol	lim. pelo gosto
Aminoácidos	0,01 - 0,2
Etanol	lim.pelo gosto

Apresenta uma lista das soluções mais comumente empregadas. Como o problema da determinação da a_w é de suma importância tanto em tecnologia de alimentos, como na análise e controle com relação a deterioração, principalmente no que se refere a desenvolvimento de microrganismos, como mais frequência fungos, transcrevemos o método de QUAST e TEIXEIRA NETO⁽¹⁵⁶⁾.

11.1.7 Determinação do a_w

Tomam-se oito amostras de 1 a 2 gramas do produto, que são pesadas de acordo com as técnicas analíticas em pesa-filtros com tampa. Os pesa-filtros são transferidos para dessecadores contendo as soluções saturadas de NaNO_3 ($a_w = 9,62$), NaCl ($a_w = 0,75$), KCl ($a_w = 0,84$) e $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a_w = 0,90$). Após 2 a 6 dias pesam-se novamente

as amostras. Quanto maior for a diferença entre a_w da amostra e da solução maior será a diferença de íons. Alimentos com elevada atividade de água sofrem frequentemente início de deteriorização (principalmente por fungos) a segunda pesagem feita após 2 dias ou menos. No gráfico, a faixa escolhida foi de 0,62 a 0,90. Nas construções das curvas é importante o controle de temperatura que faz variar consideravelmente a_w . Pela construção do gráfico pode-se determinar qual a_w em que o produto não sofre variação de peso:

$$a_w = 0,71 \text{ (goiabada dura)}$$

$$a_w = 0,826 \text{ (Doce de leite mole) (Gráf.6)}$$

11.2 POLIÓIS

11.2.1 Introdução

Alcoóis polihidroxilados, polióis, são úteis auxiliares na tecnologia de alimentos devido suas propriedades físicas tais como solubilidade em água, higroscopicidade, viscosidade, gosto. Trabalhos recentes demonstraram que certos poliois podem ser misturados com açúcares para produzir efeitos benéficos na cristalização.

11.2.2 Ocorrência

A glicerina é a mais abundante e comum dos poliois da natureza, quer em forma livre ou combinada. Na forma combinada ela se apresenta principalmente como constituinte dos óleos e gorduras na forma de triglicerídios (ésteres do glicerol com ácidos alifáticos de cadeias geralmente longas de 16 a 18 C). Sorbitol é encontrado livre em

muitos frutos, tais como maçãs, peras e em algumas outras plantas. O manitol ocorre na natureza em certos tipos de vegetais ou frutos em níveis tão altos como 90%. São compostos orgânicos de cadeias retas nos quais um único grupo funcional presente é a hidroxila. São, portanto, polihidroxilados ou poliálcoois. Os polióis permitidos em alimentos são: glicerol, propilenoglicol, sorbitol, manitol. Os outros não são utilizados em alimentos devido sua toxidez. Polietilenoglicol e xilitol tem aplicações definidas de acordo com regulamentação especial.

11.2.3 Propriedades físicas

Solubilidade em água: descrece com o aumento do peso molecular.

Higroscopicidade: é a capacidade para reter uma dada quantidade de umidade a um dado grau de umidade. É função da configuração molecular também como do peso molecular, combinado com solubilidade em água e natureza cristalina do poliol. Um material não higroscópico não adsorve água mesmo a umidades altas. Em muitas substâncias inorgânicas existem ação umectante gradativa, dependendo sobretudo da água de cristalização. Materiais higroscópicos tais como polióis mostram uma curva suave de transição, retendo mais e mais água, a medida que a umidade aumenta. Muitas substâncias orgânicas, tais como farinha, celulose, proteínas, mostram uma curva modificada gradativa, retendo água cerca de 13% - mais ou menos cerca de 5% - de umidade sobre uma larga faixa de umidade. A linha dupla em ambos os casos é açúcar invertido

(glicose) que é somente, ligeiramente higroscópico. Açúcar de cana (sacarose) é sempre menos higroscópico porque é mais cristalino.

Viscosidade: a viscosidade aumenta com o aumento do peso molecular. A viscosidade é uma função da concentração em água.

Gosto: difere marcadamente. Três dos quatro citados são doces, sendo propilenoglicol uma exceção. O gosto característico de uma substância não é ainda sujeito a análise específica. Somente o propilenoglicol deve ser usado com cuidado devido ao gosto desfavorável.

11.2.4 Razões para uso dos álcoois polidroxilados em alimentos

Álcoois polidroxilados são acrescentados a alimentos manufaturados ou para promover a manutenção das qualidades originais do alimento durante maturação e remessa ao consumidor ou para ganhar uma textura ou qualidade do produto, que não esteve presente na formulação original. De acordo com sua propriedade física e química os pollois se comportam como:

- 1) modificadores da cristalização;
- 2) agentes higroscópicos ou umectantes;
- 3) agentes plastificantes;
- 4) agentes de viscosidade;
- 5) controladores de doçura;
- 6) agentes solventes;

7) auxiliares de reidratação;

8) agentes dietéticos. (95)

11.2.4.1 Modificadores de cristalização

Um dos mais interessantes usos de polióis é como um modificador de cristalização em confeitos contendo açúcar. A maciês de um produto alimentício contendo açúcar é devido a este estar somente parcialmente cristalizado. Açúcar invertido há muito tempo tem sido reconhecido como um corretivo ou modificador de cristalização. O produto mantém sua firmeza e propriedades por mais tempo com corretivos apropriados. O melhor álcool polihidroxilado corretivo encontrado até agora é o sorbitol. Granulados preparados com corretivos apropriados e contendo uma firme camada de sacarose dão qualidades comestíveis boas e permite maior tempo de estocagem. A glicerina também tem sido empregada com essa finalidade.

11.2.4.2 Umectantes

O valor umectante de polióis é usado principalmente em produtos de baixo conteúdo de umidade. Em ambos alimentos de baixo e alto conteúdo de umidade, polióis podem também afetar a textura, gosto, etc., mas, raramente é o poliol suficientemente acrescentado para exercer uma verdadeira ação higroscópica sobre um alimento de alto nível de umidade. Em confecções feitas com açúcar de xarope de açúcar concentrado e açúcar cristalizado, por exemplo: onde o nível de umidade é baixo, um poliol pode afetar o balanço de

umidade por duas vias: uma pode auxiliar a reter a umidade em virtude de sua propriedade, higroscopicidade; a outra, por retardamento da cristalização do açúcar, pode manter em mais alto nível o líquido no açúcar, que por sua vez exibe ação umectante. Em alguns casos é desejado o contrário da higroscopicidade como no caso dos pós das coberturas das gomas de mascar. Nesses casos, a baixa higroscopicidade de manitol cristalino é uma vantagem especial e é extensivamente usada, misturando com amido.

11.2.4.3 Plastificantes

Amolecimento ou plastificação, é necessária para uma pequena extensão de alimentos, porém numa descrição de álcoois polihidroxilados seria uma negligência não acentuar o valor dos mesmo nesta área. O amolecimento está aproximadamente aliado a higroscopicidade e a habilidade do poliol reter umidade. A baixos conteúdos de umidade, um bom plastificante ainda exibirá seu efeito. Considerando um poliol para esse uso, o melhor plastificante será o de mais baixo peso molecular.

11.2.4.4 Viscosidade

Polióis podem ser empregados em alguns alimentos para aumentar a sua viscosidade e em outros para efetuar uma redução. Exemplo: sorbitol é efetivo no aumento da viscosidade, porque suas soluções aquosas são altamente viscosas. Propilenoglicol representa a menor viscosidade entre os poliois. Frequentemente o melhor controle de viscosidade pode ser encontrada ligando glicerina, sorbitol e açúcar.

11.2.4.5 Gosto

Quando o poliol é o principal componente adoçante como nos produtos dietéticos, sorbitol e manitol são usados como principais fontes de adoçantes nesta área. Por outro lado, uma pequena quantidade de poliol pode exercer um decidido efeito sobre o gosto, por exemplo: no vinho uma pequena quantidade de poliois exibe uma distinta homogeneidade e ação incorporadora provavelmente devido à combinação da ação de viscosidade com complexante.

Guia para escolha de álcoois polihidroxilados

Propilenoglicol, glicerina, Sorbitol, Manitol

Modificadores de cristalização

Umectante

Plastificante

Agente de incorporação

Solvente Espessante

Espessante

Rehidratante

11.2.4.6 Ação solvente

Propilenoglicol é o poliol de escolha para auxiliar a dissolver flavorizante em água. É prática comum misturar propilenoglicol ou glicerina como solventes de flavorizantes em flavorizantes concentrados. Esses poliois foram também usados como substitutos do álcool em extratos de flavorizantes recentemente.

11.2.4.7 Auxiliares de reidratação

A reidratação de alimentos pode em alguns casos ser melhorada se polióis forem incorporados ao alimento antes da desidratação. O efeito aparente é para impedir alguma desnaturação de proteínas presentes.

11.2.4.8 Alimentos dietéticos

Álcoois polihidroxilados continuam a ser investigados como material apropriado para uso em produtos dietéticos. Por outro lado, há alguns anos, que propriedades tais como valor calórico, equivalentes em doçura, potencial não carcinogênico e fermentabilidade dos álcoois polihidroxilados tem sido investigados.

11.2.5 Determinação do conteúdo de umidade (129)

A determinação do conteúdo de umidade foi provavelmente um dos primeiros processos analíticos aplicados aos alimentos. Tais técnicas tem grande significado econômico. Elas indicam a proporção de diluentes presentes num produto alimentício, porque sua quantidade afetará as propriedades sensoriais e a estabilidade de estocagem de um alimento.

Muito esforço tem sido desenvolvido no sentido de criar técnicas analíticas para determinação de umidade. Métodos técnicos: métodos termogravimétricos predominam neste campo porque o princípio envolvido é relativamente direto, o tempo para cada análise é curto e quase não requer esforço do operador. Poucos métodos oficiais dependem de pro

cessos não termogravimétricos. Entre estes temos os termovolumétricos (distilação de tolueno), métodos para grãos, e técnicas indiretas, tais como, refratometria ou medidas de densidade para xaropes, geléias, etc. Apesar da popularidade do método pesado, secado e pesado, ele tem sérios inconvenientes, pois, substâncias mais voláteis que a água podem ser arrastadas, reações químicas podem ser dadas com produção de água ou fração de umidade podem permanecer no alimento, ligadas a substâncias hidrofílicas presentes.

Várias dificuldades para o controle de condições de secagem, envolvem porém, o analista. Entre as quais, podemos citar: tempo de secagem, temperatura média da atmosfera de secagem, etc. Apesar da série de desvantagem prevista, as técnicas de secagem continuarão a ser populares, porque elas podem ser executadas facilmente, não são dispendiosas com relação ao equipamento e podem fornecer resultados suficientemente reprodutíveis para muitos propósitos.

11.2.5.1 Método termovolumétrico

Este usualmente envolve destilação da água da amostra em contato com tolueno ou com hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição. O vapor é condensado e coletado em um tubo graduado. Tolueno é particularmente apropriado porque forma uma mistura azeotrópica a 185°F (85°C) para que a fração pirolítica que leva a criação de água seja minimizada. O azeotrópico contém 79,8% de tolueno a 20,2% de água. A camada superior no tubo de coleta conterá 99,95% de tolueno, enquanto a camada inferior conterá 99,94% de água

permitindo leitura direta do volume de água sem a necessidade de correção em relação ao tolueno dissolvido, nos trabalhos ordinários. Outros líquidos tem sido usados para transferir calor e controlar a temperatura de destilação nos métodos de determinação de umidade.

11.2.5.2 Métodos por cromatografia a gás

É um método geral apropriado para separação de uma mistura e identificação de qualquer substância que pode ser valorizada sem decomposição. O conteúdo de água de uma mistura gasosa ou líquida pode ser determinado por cromatografia a gás, embora dificuldades na formação de restos excessivos de água devido a absorção sobre a fase estacionária ou suporte, seja frequentemente observada. Bennett (1964) demonstrou que uma coluna de nó de Teflon com 5% de carbowax 20-M era satisfatória para a determinação de água em uma variedade de sistemas orgânicos-aquosos. O modelo usado foi o F & M Mode 500 gas chromatograph com detector de condutividade térmica.

11.2.5.3 Ressonância Magnética Nuclear

Pode-se determinar o conteúdo de umidade de substâncias por RMN.

11.2.5.4 Condutividade

A resistência de produtos alimentícios à passagem de uma corrente elétrica varia com a quantidade de água presente na substância. Esse efeito tem sido usado como base para modelo de alguns registradores de umidade. Tais dispositivos são extensivamente usados em testes de sementes,

onde sua velocidade de operação é uma grande vantagem. Uma desvantagem para os registradores de umidade tipo condutância é que a sua precisão é dependente da existência de uma uniformidade de determinação de umidade no cerne (parte central do grão) da semente.

11.2.5.5 Capacitância: $C = \frac{1}{V} \cdot q$

As propriedades dielétricas de um produto alimentício dependem principalmente de seu conteúdo de umidade para que a capacidade de um condensador no qual o alimento é um dielétrico que variará conseqüentemente. Registradores usando esse princípio foram desenvolvidos e são comercialmente disponíveis. Em alguns circuitos são planejados para o uso da variação na impedância resultante da variação da capacitância. A impedância decresce com o aumento PM da substância.

Métodos coulométricos: Keidel (129) (1959)

descreveu uma célula que poderia ser usada para determinar o conteúdo de água de uma amostra por hidrólise quantitativa. A análise, é realizada com uma célula especialmente planejada para a eletrólise, na qual toda água que entra é continuamente e quantitativamente absorvida e eletrolizada em hidrogênio e oxigênio. A corrente de eletrólise é usada como um indicador do conteúdo de água. De acordo com a Lei de Faraday, a eletrólise de um mol de H_2O , 18,02 g, requer 193.000 coulombs. (129)

Tabela 13

Poliois permitidos no Brasil

D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo %
Glicerol	Umectante	Balas e produtos similares	5,00
		Chocolates e bombons	5,00
		Produtos dietéticos	5,00
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	5,00
Propilenoglicol	Agente de <u>s</u> olubilização	Sorvetes que contenham emulsificantes	0,08
	Solvente	Aromatizantes e corantes permitidos (não podendo a quantidade empregada no alimento ultrapassar o limite de emprego como umectante)	
	Umectante	Doces	5,00
		Produtos de cacau	1,40
		Produtos de carne	0,004
		Recheios e cobertura para bolos	0,80
		Refrescos e pós para refrescos	0,07
Sorbitol	Umectante	Balas e produtos similares	5,00
		Produtos dietéticos	10,00
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	5,00

GRÁFICO 2

Atividade da água e diferentes processos de deterioração

1. oxidação lipídica
2. escurecimento não enzimático
3. atividade enzimática
4. crescimento de fungos
5. crescimento de leveduras
6. crescimento de bactérias

GRÁFICO 3

Atividade da água em função da umidade relativa

GRÁFICO 4

Isoterma que relaciona as forças de ligação
da água ao alimento

GRÁFICO 5

Redução de A_w por meio de glicerol ATIVIDADE DE ÁGUA = A_w

- 1 - com 20% de glicerol
- 2 - com 10% de glicerol
- 3 - sem glicerol

GRÁFICO 6

Determinação gráfica A_w no qual o produto não sofre variação de peso

GRÁFICO 7

Escurecimento não enzimático de Linoleato de Caseína

Escurecimento de Sacarose - Albumina
(Karel e Labuza)

* RH = umidade relativa

GRÁFICO 9
Escurecimento de Repolho
(Mizrahi, Labuza , Karel)

* RH = umidade relativa

GRÁFICO 10
 Perda de ácido ascórbico em cristais de laranja (pó para refresco)
 (Karel e Nickerson)

Escurecimento não enzimático de leite desidratado e desengordurado

12. FLAVORIZANTES

12.1 INTRODUÇÃO

Flavorizantes são substâncias químicas ou misturas acrescentadas a um alimento ou medicamento para suplementar ou modificar seu "flavor" próprio ou para mascarar o original.

"Flavor" é uma sensação complexa. É a integração da sensação de odor, gosto, textura, etc.

Há quatro gostos básicos: doce (açúcar), azedo (ácido), salgado (cloreto de sódio) e amargo (quinino). (126)

12.2 HISTÓRICO

O uso de flavorizantes remonta à antiguidade, possivelmente até mesmo o homem das cavernas deve ter notado a diferença de odor e paladar quando cozia a carne sobre diferentes variedades de madeiras.

Atualmente a madeira da macieira é considerada a melhor para produzir o "flavor" de churrasco.

Comércio das Especiarias

O comércio das especiarias teve importante papel na História Universal. As especiarias auxiliavam a conservar as carnes por mais tempo e ajudavam a disfarçar o gosto dos produtos parcialmente estragados. No começo

ção da idade média a fome era uma constante. Os frutos eram disponíveis somente por uma curta estação. Legumes, tais como batatas, podiam ser mantidos somente por pouco tempo.

Os cereais podiam ser conservados por períodos mais longos, mas geralmente, só eram produzidos o suficiente para durar de uma até a próxima colheita.

Carnes eram consumidas logo após o abate ou eram salgadas e condimentadas para não se deteriorarem. Nós, atualmente, utilizamos ainda muitas das especiarias que eram importadas do Oriente.

Foi na Idade Média que se desenvolveu o uso de ervas flavorizantes, que eram cultivadas em casa e algumas eventualmente, eram vendidas por curandeiros.

Como muitas das ervas naquele tempo eram consideradas como possuidoras de poderes mágicos, passaram para o domínio do médico, do farmacêutico e do alquimista, desenvolvendo-se assim a indústria de flavorizantes.

O alquimista ou o farmacêutico por destilação conseguiram a essência de hortelã e outros produtos mais concentrados. Em termos genéricos assim começou a indústria de flavorizantes.

A indústria de flavorizantes atualmente é uma das mais complexas, produzindo-se substâncias sintéticas, algumas das quais nunca encontradas na natureza.

12.3 MECANISMO SENSORIAL E ESTRUTURA QUÍMICA DOS FLAVORIZANTES (68)

A sensação de gosto e aroma está intimamente interrelacionada nos alimentos. É fora de dúvida que é necessário o contato das partículas das substâncias com os órgãos sensoriais do gosto para produzir tal sensação. Inicialmente os pesquisadores admitiam que as papilas que cobrem inteiramente a superfície da língua poderiam ter funções específicas de acordo com os quatro "flavors" básicos.

Estudos eletrofisiológicos demonstraram que as papilas respondem a uma grande variedade de estímulos químicos, não dando, portanto, respostas específicas, embora certas áreas da língua sejam particularmente sensíveis a gostos bem definidos.

As várias teorias propostas para explicar a sensação de odor podem ser agrupadas nas quatro seguintes sob o ponto de vista mais recente:

- a) teoria vibracional;
- b) teoria estereo-química;
- c) teoria da absorção interfacial;
- d) teoria do perfil dos grupos funcionais.

A teoria vibracional se baseia nas características espectrais do infra-vermelho (distante) e de Raman das substâncias odoríferas.

A teoria estereoquímica desenvolvida por Amoore dá ênfase à forma e tamanho das moléculas, acrescentando fatores químicos como resultado do odor relativo. Incluem-se características eletrofílicas-nucleofílicas, momento rotacional e a presença de grupos funcionais. Nas moléculas pequenas as consequências relativas ao odor estão particularmente associadas com a presença de grupos funcionais; nas moléculas grandes, volumosas, a presença de grupos funcionais toma um papel menos importante.

A semelhança no tamanho e forma é medida por superposição dos perfis formados por modelos moleculares tridimensionais.

A teoria do perfil dos grupos funcionais imaginada por Beets, chama a atenção para o grupo funcional periférico de uma molécula juntamente com seu tamanho e forma. Essa teoria foi desenvolvida por vários pesquisadores que se basearam nos seguintes mecanismos:

1. a capacidade de uma molécula para atuar em determinado sítio sensor depende da natureza e da reatividade dos grupos funcionais na substância odorífera.

2. A reatividade dos grupos funcionais periféricos, portanto, determinam a orientação do resto da molécula odorífera que forma a estrutura final relativa ao odor.

A teoria da absorção interfacial é meio semelhante a anterior. Porém, a teoria postula que a sensação de odor é estimulada por interações ocorridas na interface da mu-

cosa e membrana olfatória adjacente. Estas alterações são de caráter hidrofílico-hidrofóbico.

Davies afirma que as características relativas ao odor de uma substância química se localizam na secção transversal molecular; é a energia livre de absorção na interface.

A orientação das moléculas odoríferas no limite do campo bidimensional representado pela secção transversal e a energia livre de absorção determinam a qualidade do odor. Moléculas com odores semelhantes são orientadas de maneira semelhante no campo; a qualidade do odor varia gradualmente com a orientação produzida sobre o campo. A falta de odor ocorre quando há orientação de uma molécula fora do limite do campo devido a um tamanho pequeno ou grande demais ou a uma fraca ou forte absorção.

Nenhuma das teorias propostas é inteiramente satisfatória. Seria necessário levar-se em conta quase todas as características moleculares examinadas pelas teorias propostas para chegar a um relacionamento satisfatório entre a olfação e a estrutura química.

12.4 ESTRUTURA QUÍMICA E "FLAVOR" (gosto) (68)

Embora se disponham de muitos dados experimentais que procuram relacionar a estrutura química e o "flavor", não é possível uma conclusão exata. O relacionamento pode ser válido quando se trata de substâncias com sabores azedo ou salgado. Compostos não ácidos com gosto azedo não são conhecidos.

A sensação de azedo está associada ao ácido, porém, a intensidade pode variar de maneira independente da força do ácido. De maneira semelhante o gosto salgado do cloreto de sódio é mais ou menos comum aos sais orgânicos e inorgânicos.

A capacidade do cloreto de sódio de realçar outros "flavors" é provavelmente peculiar a sua natureza fisiológica. A potenciação de "flavor" é exibida principalmente pelo monoglutamato de sódio e por alguns nucleotídeos compostos muito diferentes sob o aspecto químico.

Os alcalóides, glucosídeos, cumarinas, hidrocarbonetos terpênicos e terpenóides, grupos de substâncias de estrutura química completamente diferentes, exibem sabor amargo.

Superficialmente poder-se-ia concluir que o sabor doce estaria ligado aos açúcares ou alcoóis polivalentes. Há no entretanto, exceções como a gentiobiose (açúcar) que é amarga.

Outros compostos com estruturas químicas diferentes representadas por amidas, oximas sulfoimidas, compostos heterocíclicos, etc., exibem gosto doce, às vezes mais intenso que os dos açúcares.

O sabor doce segundo algumas teorias seria atribuído a grupos tais como:

O relacionamento entre odor e estrutura química é mais complexo. Embora muitos ésteres exibam aromas florais, numerosos compostos não ésteres também apresentam fragâncias de flores.

Compostos contendo sulfur grupos produzem odores fortes e desagradáveis.

Aldeídos alifáticos com baixo peso molecular exibem odores pungentes, no entanto, os de alto peso molecular, assim como os terpênicos, são relativamente agradáveis e portanto comercialmente bastante usados.

Nos ácidos alifáticos o odor varia com a extensão da cadeia alifática; assim, os ácidos fórmico e acético apresentam odor pungente, enquanto que os de alto peso molecular odor de ranço.

12.5 BIOGÊNESE (68)

É o processo pelo qual o "flavor" natural se desenvolve nos frutos até atingir um máximo de seu amadurecimento. A biogênese dos aromas de banana e abacate foram os mais bem estudados. Na banana durante a fase de amadurecimento há um aumento contínuo da produção de dióxido de carbono (CO_2) até atingir um máximo. Durante esta fase há também um aumento de acidez total na polpa devido à formação dos ácidos málico e cítrico. Entretanto, o conteúdo de ácido oxálico decresce até 60%. Com relação aos aminoácidos, valina e leucina, cujo decréscimo durante o amadurecimento é acompanhado pela formação dos álcoois isobutílico e

isoamílico juntamente com seus acetatos, parecem ser os precursores dos "flavor" da banana (pelo menos em parte). A partir do ácido oleico supõe-se que se forme 2-hexanal.

Possivelmente na biogênese do "flavor" mecanismos de degradação enzimática desempenham papel primordial.

12.6 NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO DOS INGREDIENTES DO "FLAVOR" (68)

O aspecto físico de um ingrediente do "flavor" pode ser um critério de classificação, como por exemplo:

1. sólido: quando os componentes do "flavor" ou o "flavor" simples se apresentam em forma de cristais, de pós, de congelados ou de extratos secos, etc.;
2. líquidos: óleos essenciais, oleoresinas, extratos fluidos, tinturas, infusos, etc.;
3. pastas: resinas naturais ou preparados, emulsões, etc.

Os ingredientes do "flavor" podem ser também classificados como simples ou compostos. "Flavors" simples são aqueles constituídos de um único ingrediente ou diluído em um veículo neutro apropriado.

Flavorizantes compostos são misturas de um certo número de ingredientes que podem também estar diluídos em um solvente neutro. O álcool assume como veículo

importância técnica e comercial. O álcool pode ser substituído por um outro solvente desde que aprovado por órgãos oficiais de regulamentação, como por exemplo, glicerina.

Os compostos do "flavor" podem ser divididos de acordo com o critério mais comum em naturais e artificiais.

O preço, a eficácia e o tipo do produto final determinaram a seleção do agente flavorizante.

O consumidor, não rejeita mais um produto rotulado sintético ou artificial.

Os produtos naturais (óleos essenciais, extratos, oleoresinas) variam dependendo do clima, fertilizantes e área de crescimento.

Problemas políticos podem reduzir a colheita ou impedir a importação (mentol não podia ser importado da China Comunista durante um certo tempo). Estes e outros problemas levaram o "flavorista" a usar o flavorizante sintético.

Os flavorizantes sintéticos embora sob o ponto de vista tecnológico ofereçam vantagens como estabilidade, reprodutibilidade e comparavelmente baixo custo (Remington's Pharmaceutical Sciences)(145) nos Estados Unidos da América Norte estão constantemente sob regulamentações oficiais, que são ainda frequentemente atualizadas. O Federal Food, Drug and Cosmetic Act (novembro de 1966) por exemplo, regulamentado pela FDA (Food and Drug Administration) no parágrafo 121.1164 declara que, substâncias flavorizantes

sintéticas e adjuvantes podem ser usadas em alimentos quando sujeitas às seguintes condições:

1. Usadas em quantidades mínimas requeridas para produzir efeito pretendido e de acordo com todos os princípios de boa prática de manufatura.
2. Ingredientes falvorizantes sintéticos constituem-se de uma ou mais formas apropriadas, usadas sozinhas ou em combinação, geralmente reconhecidas como seguras e previamente autorizados para uso em alimentos. Como seria de se prever o ato apresenta um parágrafo relativo aos flavorizantes naturais, como óleos essenciais, bálsamos, resinas, etc., usados há muitos anos sem prejuízos à saúde.

12.7 CONCLUSÃO

Do ponto de vista de Saúde Pública seria muito mais recomendável que usassem em alimentos, principalmente aqueles ingeridos por crianças como, sorvetes, refrigerantes, etc., sucos de frutos e não flavori-

zantes artificiais que são causadoras de modo geral, de moléstias alérgicas, além de não apresentarem valor alimentício (vitaminas etc.). Tal prática deveria constituir regra no Brasil, que dispõe de uma variedade enorme de frutos, o ano inteiro.

Parte Prática

A tecnologia de alimentos vem se utilizando cada vez mais de flavorizantes com a finalidade de produzir alimentos altamente sofisticados, tornando bastante complexa a identificação desses produtos em decorrência da quantidade em que estão presentes nos alimentos e da dificuldade da interpretação da legislação pertinente, que é evidenciada pelo "Federal Food Drug and Cosmetic Act as Amended" (agosto de 1972), como o material recebido, por nossa solicitação, da FDA (Food and Drug Administration).

Inserimos neste capítulo uma parte prática, apenas como ilustração das dificuldades apontadas no campo analítico.

12.8 PARTE EXPERIMENTAL

Introdução

Devido à natureza da substância apresentada para análise, partimos da suposição de que poderia conter hidrocarbonetos aromáticos polinucleares cancerígenos. Levantamos relativamente extensa bibliografia e estudamos os diferentes métodos nela contidos. Seleccionamos apenas uma referência de NOVELLI (139) e o trabalho de WEDGWOOD e COOPER (187) dentro dos recursos de que dispunhamos no momento, pois, tratava-se de uma análise (com tempo determinado) e não de um trabalho de pesquisa. Assim, seleccionamos o método descrito, embora bastante trabalhoso, de fácil execução.

Segundo NOVELLI, (139) depois de um fracionamento extremamente laborioso, investigadores ingleses conseguiram isolar de duas toneladas de alcatrão no estado de picrato, sete gramas de um hidrocarboneto de poder cancerígeno muito acentuado. O trabalho se refere ao 1-2-benzopireno.

1-2-Benzopireno

1-2-Benzoantraceno

De acôrdo com o trabalho de WEDGWOOD e COOPER (187), uma combinação de cromatografia e espectrometria, foi testada para a análise de substâncias complexas. Esse método é particularmente indicado para a separação e identificação de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos em gás de rua e emanações de esgoto, para identificação de traços de petróleo ou alcatrão de hulha.

Comparado com a maioria dos trabalhos anteriores neste campo, o método descrito dá resultados rápidos. Foram usadas pequenas colunas de alumina e detectados traços (0,001 a 0,1 mg) de alguns hidrocarbonetos em uma amostra.

Os fenois, bases e outros produtos oxidados dos hidrocarbonetos ficavam retidos no topo da coluna de alumina. Essa separação de hidrocarbonetos da maioria dos compostos interferentes facilitava sua identificação.

Misturas artificiais de hidrocarbonetos foram tratadas de maneira semelhante e sua ordem de adsorção concordava razoavelmente com os achados de WEDGWOOD et alii. (187)

A ordem de adsorção dos hidrocarbonetos das soluções de ciclohexano sobre alumina parece ser a seguinte:

naftaleno; acenafteno; 9-10-diidroantraceno; fluoreno; etc.

Alumina de atividade moderada é mais adequada para a separação de hidrocarbonetos contendo quatro

anéis. Pireno, fluoranteno e 1-2-bezantraceno* separam bem.

"Passar a solução do extrato em ciclohexano através da coluna, desenvolver com ciclohexano adicional e coletar acima de 100 frações do eluato se necessário". "Examinar os eluatos por espectrometria.

Poderão aparecer em torno de 20⁰ ou 12⁰ frações dos eluatos, depois de 20 minutos de desenvolvimento e de boa separação compostos, de 4 a 6 anéis. Algumas vezes o movimento das bandas coloridas contém 3:4-benzopireno é, então, conveniente seguir a separação".

"Para o estudo do espectro de absorção abaixo de 280 nm ou 280 nm deve ser usado ciclohexano puro indicado para espectrometria".(187)

Há, porém, um segundo trabalho laborado por COOPER (49) em que é descrito um método para detecção de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos no ar da cidade. Foram obtidos resultados que são reproduzíveis a cerca de mais ou menos 0,5 mg dependendo do componente individual. A técnica básica é a combinação de cromatografia sobre alumina e espectrometria de absorção. Os resultados foram considerados em virtude do recente aumento de câncer do pulmão em atmosfera poluída por fumaça devido a presença de 3-4-benzopireno.

WHITE et alii (193) descreveram um método em que os hidrocarbonetos foram isolados por cromato-

* 1-2- benzoantraceno

grafia de partição líquido-líquido e em camada delgada e identificados por técnicas de espectrometria no ultravioleta e espectrofotofluorimetria.

O décimo quarto informe da OMS menciona um quarto método executado por HOWARD et alli (102) sobre a determinação de resíduos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em óleos comestíveis provenientes de solventes utilizados durante sua extração. Podem ser isolados por cromatografia em coluna ou em camada delgada e identificados por meio de espectrometria no ultravioleta e espectrofotofluorimetria.

Material e Método

Substância destinada a dar o "flavor" de defumado em produtos alimentícios. Caracterização: Substância líquida de cor parda quase preta quando vista em maior volume, em pequena porção pardo avermelhada. Odor forte.

De acordo com o processo de obtenção e caracteres sensoriais aventamos a hipótese de que se tratava de alcatrão de madeira ou matéria semelhante.

Provas prévias

A Farmacopéia Brasileira (151) indica as seguintes reações para identificação do alcatrão de madeira.

A. Agite cerca de 1 ml de alcatrão com 10 ml de água durante 10 minutos e filtre. No filtrado,

adicionando-se uma gota de solução de FeCl_3 , obtem-se coloração verde que passa rapidamente a parda.

B. A solução obtida em A agitada com 2 ou 3 gotas de anilina e 4 a 6 gotas de ácido clorídrico concentrado toma coloração vermelha intensa que passa ao clorofórmio.

Método de WEDGWOOD (187)

Algumas modificações foram introduzidas no trabalho de WEDGWOOD que passamos a executar.

Fases:

1. Tomada da amostra - substância líquida dissolvida em clorofórmio.
2. O extrato clorofórmico foi secado em banho-maria.
3. O resíduo dissolvido em ciclohexano.
4. A solução passada através de coluna de Al_2O_3 .
5. O solvente que atuava como eluente era o próprio ciclohexano.
6. Determinavam-se logo após a obtenção dos eluatos e seus espectros de absorção na região do ultravioleta.

Tomada de ensaio

Foi feita de acôrdo com o trabalho de Cook, Hewett e Higer citado por NOVELLI(139) e supondo-se que a partir de duas toneladas do produto pudessemos obter 7 g do hidrocarboneto puro, determinamos:

1. Densidade: 1,02 a 25°C

2. A fim de obtermos uma quantidade dos hidrocarbonetos mencionados, que caísse dentro do intervalo de sensibilidade do método, partimos (mesmo de um valor menor) de 28,5 ml do produto, que de acôrdo com a densidade corresponderia a mais ou menos 28,5 g.

Cálculo:

$$\text{Densidade} = D \approx 1 \left\{ \begin{array}{l} 2 \times 10^6 \text{ g} \text{ ————— } 7 \text{ g} \\ 28,5 \text{ g} \text{ ————— } x \end{array} \right.$$

$$x = \frac{199,5}{2 \times 10^6} = \frac{0,0001995}{2} \text{ g} \approx \frac{0,1995}{2} \text{ mg} = \pm 0,1 \text{ mg}$$

A sensibilidade do método de WEDGWOOD (187) é de: 0,1 a 0,001 mg, portanto, estávamos dentro dos limites previstos.

3. Escolha de coluna.

Os 28,5 ml (ou 28,5 g) da substância foram secadas em banho-maria e o resíduo levantado em clorofórmio (em quantidade ou volume suficiente para dissolver totalmente o resíduo).

O extrato clorofórmico foi colocado em um funil de separação adaptado no dispositivo conforme Figura 9.

O dispositivo usado tem a finalidade de regular a vazão do líquido na entrada e saída da coluna (iguais) para que haja uma boa separação dos constituintes de uma mistura. Foram testadas várias colunas (altura e diâmetro diferentes), contendo alumina* 800-200mesh para cromatografia em coluna e empacotada com devida técnica.

A coluna escolhida, 20 cm de altura por 6 cm de diâmetro, selecionada tendo em vista o movimento das bandas coloridas.

4. Os eluatos eram recolhidos em provetas de 10 ml providas de rolhas.

5. Os 10 ml do eluato eram analisados por determinação de espectro na região do ultravioleta 320 a 220 nm (espectro anexo).

Resultados e Discussão

As frações, em número acima de 40, apresentaram picos característicos de 1-2 benzoantraceno até a fração 90. (Gráf. 12).

-Acima de 90 recolhíamos usando clorofórmio como eluente, um líquido colorido que foi submetido a cromatografia em camada delgada, com sílica gel (Silicagel 60 PF₂₅₄ para cromatografia preparativa em camada delgada).

* Óxido de alumínio

FIGURA 9

Conjunto para separação de substâncias
por cromatografia em coluna

FIGURA 10

1 - 2 - benzoantraceno - mecanismo metabólico

Hidrocarboneto policíclico aromático, classificado como carcinogênico secundário ou procarcinogênico.

NOTA: Os carcinogênicos secundários não atuam no local de inoculação, mas, por ativação enzimática.

287
GRÁFICO 12

**Espectro do 1-2 benzoantraceno
de 320 a 220 nm**

SPECTRUM NO. 57
SAMPLE 1-2 benzoantraceno
PATH 1 cm
SOLVENT ciclohexano
REFERENCE ciclohexano
DOUBLE BEAM X
SOURCE W ☐ H₂ ☒
ANALYST Simão, A.M. & Zenebon, O.
DATE agosto / 1972

Beckman DB SPECTROPHOTOMETER

Solvente: indicado para fenóis:butanol, ácido acético e água na proporção 6:1:2.

Revelador: solução de FeCl_3 a 0,3% e solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a 0,3%. Na hora de se revelar misturaram-se as duas soluções na proporção de 1:1 de acordo com as provas prévias e como não dispunhamos de padrões para identificar com certeza as diferentes manchas, obtidas na cromatografia embora bastante nítidas, tivemos que admitir apenas presença de fenóis (polifenóis, possivelmente).

Ambas as provas para fenóis da (Farmacopéia Brasileira) (151) foram positivas.

Determinamos ainda substâncias voláteis a 70°C e 508 mmHg, valor encontrado igual a 51,09% e a densidade a 25°C do material a analisar que foi igual a 1.

É evidente que a análise reproduzida não era suficiente para afirmar a existência de hidrocarbonetos cancerígenos* (no caso presente 1-2-benzoantraceno). O produto foi remetido ao exterior onde não só foram identificados os hidrocarbonetos em apreço como dosados.

Também foram feitos testes em animais de laboratório, constatando-se que as quantidades de hidrocarbonetos não eram suficientes para produzir câncer desde que usada nas proporções prescritas para cada alimento. Como o produto já havia sido registrado na FDA (Food and Drug Administration), nos Estados Unidos, foi aprovado para o uso em alimentos no nosso país.

* Veja - Figura 10

Conclusão

O trabalho descrito, tem principalmente a finalidade de:

1. Mostrar a complexidade das análises frente aos recursos de que dispomos (embora partíssemos de um produto puro).

2. A correção com que as firmas de renome internacional se comportam diante de um determinado problema.

3. Mostrar ainda que não podemos importar sem reservas a tecnologia de países altamente industrializados, usando alimentos sofisticados, por não dispormos de órgãos de fiscalização e controle à altura de uma F.D.A.

A nossa fiscalização como a dos demais países em desenvolvimento é precária e os nossos órgãos de controle mal aparelhados, dispersos e desentrosados.

4. Ação de substâncias cancerígenas.

"É sabido que nas carcinogêneses, intervêm diversos fatores, desequilíbrios hormonais, vírus, etc." (39) O mecanismo exato, não é conhecido completamente. O estado de desnutrição seria também um fator a ponderar. Por esse motivo é difícil determinar se uma substância é cancerígena ou não. Há, por exemplo, teorias segundo as quais uma substância química cancerígena atuaria:

1. diretamente;

2. por intermédio de metabólitos;

3. por mecanismo hormonal;
4. ativando um vírus.

Com relação a doses e reação e da possibilidade da existência de doses que não induziram ao câncer, baseada na experimentação em animais, a carcinogênese "é um processo complexo que pode invalidar tais predições" (39)

"Nos últimos anos tem sido publicados diversos informes relativos ao perigo da carcinogenia devido a contaminação dos alimentos ou ao emprego de aditivos alimentares". (39)

Hã, porém, outras fontes potencialmente mais poluidoras canceriginamente, como os alimentos naturalmente defumados e o ar das grandes metrópoles, estas foram as justificativas apresentadas para se adicionar ao alimento, o produto focalizado.

12.9 POTENCIADORES DE "FLAVOR"

A expressão Potenciador de "flavor" tem uso relativamente recente. Embora a arte culinária tenha se utilizado de substâncias que realçam o paladar de certos alimentos e constituindo para os especialistas, nesta área, verdadeiros toques de magia, só há bem pouco tempo é que o fenômeno envolvido foi estudado cientificamente.

Hã centenas de anos os chineses usavam uma planta marinha e os japoneses, fatias de um certo peixe sêco para realçar o "flavor" de sua dieta constituída de arroz, soja e vegetais. Foi um químico japonês Ikeda (17) em 1908, que identificou o princípio ativo da alga Laminária japônica, e demonstrou que esta substância tem a propriedade de realçar ou intensificar o "flavor" de alimentos de alto conteúdo protéico,

O monoglutamato de sódio é produzido atualmente em larga escala industrial. Nos Estados Unidos é empregado em enlatados, principalmente em sopas. atuam empacotados, tortas de carne, etc.

Percebeu-se mais tarde que o MSG tinha um "flavor" meio semelhante ao de carne e que esse "flavor" tinha um fator hábil para intensificar o "flavor" de outros alimentos, particularmente os ricos em proteínas. Canja de galinha e salsicha de porco, por exemplo, contêm baixo conteúdo de glutamato natural e quando acrescentado é prontamente detectado. Ervilhas, pastas de fígado e tomates são exemplos de produtos relativamente altos em conteúdo de glutamato. Em tais alimentos, quantidades adicionais de MSG tem pouco significado.

O MSG é manufaturado industrialmente através de hidrólise de trigo (proteínas), resíduo de açúcar de beterraba, etc.

O ânion $|\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_4|^-$ tem sido reconhecido como responsável pelo efeito ao MSG.

Em 1962, uma firma em Yokkaichi (Japão) começou a produzi-lo sinteticamente a partir de acrilonitrila. Mas a empresa Ajinomoto produz 80% do MSG mundial.

12.10 MONOGLUTAMATO DE SÓDIO SOB O PONTO DE VISTA DE SAÚDE PÚBLICA

É um constituinte natural de alimentos constituindo de 10 a 25% de todas as proteínas do alimento tanto vegetais como animais. MGS tem sido usado em alimentos no Canadá, por muitos anos, sem nenhuma evidência de efeitos prejudiciais sobre o consumidor. Recentemente, em 1968, uma publicação afirmava que certos indivíduos eram sensíveis a grandes quantidades de MGS, os sintomas para todos eram ardor e sensação de pressão nas faces e dores no peito, mas os efeitos eram transitórios.

Experimentalmente foi constatado que 36 adultos voluntários que ingeriram 4 g de MGS, 18 apresentaram os sintomas apontados acima.

Em maio de 1969, Olney (30) da Washington University School of Medicine, St. Louis, Missouri publicou um relatório de experiência em camundongo que constatava que injeções subcutâneas de 500 mg/kg de peso de MGS induzia a necroses neurais agudas em algumas regiões do cérebro, incluindo o hipotálamo.

Camundongos em desenvolvimento suportaram injeções diárias subcutâneas. Os de 1 a 10 dias após o nascimento mostraram interrupção do desenvolvimento do esqueleto e marcada obesidade e as fêmeas manifestaram esterilidade.

Camundongos adultos submetidos a tratamentos com 5 g/kg de peso corporal mostraram lesões agudas do cérebro.

Foram realizadas numerosas experiências tanto no Canadá como nos Estados Unidos. Em outubro de 1969, a Canadian Baby Food excluiu dos alimentos infantís, MGS. Nos Estados Unidos, porém, o problema está em estudos. (30)

O "Comitê Mixto FAO/OMS de Expertos em Aditivos Alimentários" - (13^a, 14^a e 15^a) reunidos em Genebra, em 1971 e 1972, discutiu o problema e admitiu uma ingestão diária aceitável (IDA) de 120 mg/kg de peso para adultos, exceção feita a crianças menores de um ano.

Com a intenção de controlar o conteúdo de MGS em hidrolisados de proteína de soja, foi publicado por ALMEIDA e SIMÃO (4) um trabalho em 1972.

12.11 INOSINATO DE SÓDIO

Também realça o "flavor" de carne. Foi aprovado nos Estados Unidos pela FDA (Food and Drug Administration) para ser usado em alimentos, na razão de 0,01 a 0,03% (p/p.). Seu principal emprego é em carnes de galinha e vaca; também pode ser usado para substituir extrato de carne de vaca e reforça o efeito flavorizante de hidrolisados de proteínas vegetais.

No Japão, inosinato é misturado com outros 5'-nucleotídeos e usado com bons resultados na indústria de vegetais acondicionados.

Tabela 14

Flavorizantes permitidos no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivos	Ação	Alimentos em podem ser tolerados	Limite Máximo(%)
Aromas Naturais		Biscoitos, balas, sopas e demais alimentos	60 mg/k
Parabens		Molhos e condimentos	15 mg/k
		Produtos tradicionalmente submetidos à defumação incluindo carnes e derivados, conservas de pescado e queijo	90 mg/k (prod.acab.)
Essências Artificiais	Aromatizante	Balas artificiais e produtos similares	sem limite
		Biscoitos e produtos similares	sem limite
		Bolos	sem limite
		Bombons e similares	sem limite
		Geléias artificiais	sem limite
		Licores artificiais	sem limite
		Iogurtes	limite da mat.prima
		Pós para bolos	sem limite
		Pós para geléias artificiais	sem limite
		Pós para mingaus artificiais	sem limite
		Pós para pudins artificiais	sem limite
		Pós para refrescos artificiais	sem limite
		Pós para sorvetes artificiais	sem limite
		Recheios de chocolates e bombons	sem limite
		Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos similares	sem limite
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	sem limite
		Refrescos e refrigerantes artificiais	sem limite
		Sorvetes artificiais	sem limite
		Xaropes artificiais	sem limite
Essências Naturais	Aromatizante	Balas e produtos similares	sem limite
		Biscoitos e produtos similares	sem limite
		Bolos	sem limite
		Bombons e chocolates	sem limite
		Doces	sem limite
		Geléias artificiais	sem limite
		Licores	sem limite
		Iogurtes	limite da mat.prima
		Pós para bolos	sem limite
		Pós para geléias	sem limite
Essências Naturais	Aromatizante	Pós para mingaus	sem limite
		Pós para pudins	sem limite
		Pós para refrescos	sem limite
		Pós para sorvetes	sem limite
		Pós para cobertura de bolos e sobremesa	sem limite
		Produtos de cacau	sem limite
		Produtos de frutas(exceto os sucos)	sem limite
		Produtos sujeitos a processos de defumação	sem limite
		Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos similares	sem limite
		Recheios e revestimento de produtos de confeitaria	sem limite
		Refrescos e refrigerantes	sem limite
		Sorvetes	sem limite
		Vinhos compostos	sem limite
		Xaropes	sem limite
		Produtos de leite fermentado	sem limite

CONTINUA

Continuação

Aditivos	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo(%)
Extrato Vegetal Aromático	Aromatizante	Produtos sujeitos à processos de defumação	sem limite
		Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	sem limite
		Refrescos e refrigerantes	sem limite
		Sorvetes	sem limite
		Vinhos compostos	sem limite
		Xaropes	sem limite
		Aguardentes compostas	sem limite
		Balas e produtos similares	sem limite
		Biscoitos e produtos similares	sem limite
		Bolos	sem limite
		Conservas vegetais	sem limite
		Gelatina	sem limite
		Licores	sem limite
		Pós para bolos	sem limite
		Pós para cobertura de bolos	sem limite
		Pós para mingaus	sem limite
		Pós para pudins	sem limite
		Pós para refrescos	sem limite
		Pós para sobremesas	sem limite
		Pós para sorvetes	sem limite
		Produtos de cacau	sem limite
Flavorizante Químico camente definido	Aromatizante	Aguardentes compostas	sem limite
		Açúcar	sem limite
		Biscoitos e produtos similares	sem limite
		Bolos	sem limite
		Gorduras hidrogenadas p/fins industriais (diacetila)	sem limite
		Licores	sem limite
		Margarinas (diacetila e acetil-metilcarbino)	sem limite
		Pós para bolos	sem limite
		Pós para cobertura de bolos	sem limite
		Pós para mingaus	sem limite
		Pós para pudins	sem limite
		Pós para refrescos	sem limite
		Pós para sobremesa	sem limite
		Pós para sorvetes	sem limite
		Produtos de cacau	sem limite
		Prods. derivados da soja (diacetil)	sem limite
		Refrescos e refrigerantes	sem limite
		Sorvetes	sem limite
		Vinhos compostos	sem limite
		Xaropes	sem limite
		Leite aromatizado	sem limite
		Doces e pudins à base de leite	sem limite

13. EDULCORANTES

13.1 INTRODUÇÃO

Podem ser naturais e artificiais.

Edulcorantes artificiais são os adoçantes não calóricos que tiveram crescimento de consumo muito rápido no começo de 1960, no fabrico de bebidas e alimentos em geral com adoçantes não nutritivos. Segundo alguns especialistas em alimentos tiveram aceitação muito rápida antes de se efetuarem ensaios adequados.

Há apenas um limitado número de produtos químicos que pode ser usado como adoçantes artificiais. Nos Estados Unidos alguns já foram testados, mas, os de valor comercial são ciclamatos e sacarinas.

A descoberta do ciclamato em 1937 representou um importante avanço na tecnologia de alimentos dietéticos, porque em relação à sacarina os ciclamatos gozam da vantagem de serem cozidos com o alimento sem se decomporem. (159)

A substituição do açúcar por edulcorantes artificiais não calóricos teve início em 1879 com a descoberta da sacarina. Mas, teve vertiginoso incremento com a descoberta das propriedades edulcorantes dos ciclamatos, chegando à produção anual de 8 milhões de kg nos Estados Unidos. A maior parte, 70% é empregada na indústria de bebidas (refrigerantes).

A sacarina é de 300 a 500 vezes mais doce que o açúcar e os ciclamatos 30 vezes (30)

Sacarina sódica é um agente adoçante não calórico usado em muitas marcas de refrigerantes, produtos alimentícios e em medicina.

Desde o descobrimento da sacarina em 1879 esse produto químico tem sido utilizado como agente adoçante não calórico em quase todos os países do mundo. Durante as primeiras seis décadas do século 20, o uso de sacarina nos Estados Unidos era geralmente limitado a pessoas com indicações médicas específicas.

Com o advento das formulações de misturas de ciclamato e sacarina, progressivamente espalhou-se a popularidade de uma variedade de bebidas comerciais e alimentos contendo essas substâncias. Consequentemente em 1967 foi estimado que quase 7,5% da população nos Estados Unidos consumiam alguns desses adoçantes não nutritivos.

13.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Em 1967 um Comitê Misto da FAO/WHO estabeleceu para os ciclamatos uma dose diária de 50 mg/kg de peso.

Em 1969, o secretário do Departamento de Saúde, Educação e Bem-Estar dos Estados Unidos (HEW) anunciou que o uso dos ciclamatos em alimentos estava suspenso naquele país. Esse ato resultou da publicação de experiências realizadas em ratos com rações contendo ciclamato.

Os testes toxicológicos foram observados durante dois anos com ciclamato e com o seu metabólito a ciclohexilamina, que desenvolveram tumores malignos na bexiga dos ratos.

Em vista dos dados científicos disponíveis foi também suspenso o uso de ciclamatos em bebidas e produtos dietéticos no Canadá em 1969. Poderia, entretanto, ser usado segundo prescrição médica.

O ciclamato de sódio é excretado quase em sua totalidade pela urina, porém, 0,7% da dose administrada é eliminado segundo seu principal metabólito a ciclohexilamina (comprovadamente cancerígeno).

No capítulo relacionado com edulcorantes artificiais procedemos a um levantamento bibliográfico na revista Biological Abstracts (1971-1973) onde estão relacionadas inúmeras experiências efetuadas em animais com relação à atividade teratogênica do ciclamato (10,31,54,60,62,66,67,71,78,97,108,119,165,177,182,185,197), carcinogênica e teratogênica de sacarina (6,26,52,79,92,154,164,165,178,189,198) cujos resumos tivemos o cuidado de estudá-los.

Entre os vários trabalhos citaremos:

a) PERES REQUEJO (159) descreveu o efeito "in vitro" do ciclamato de sódio sobre os cromossomas hu-

manos. Este trabalho decorreu da observação de cultura de linfocitos do sangue periférico de 45 pessoas em perfeito estado físico, e concluiu que:

I. Com doses de 9 mg/cm^3 de cultura houve 9,9% de mitoses com aberrações cromossômicas.

II. Com $4,5 \text{ mg/cm}^3$ de cultura observou-se 5,3% de mitoses com cromossomas anormais.

III. $0,4 \text{ mg/cm}^3$ de cultura verificou-se 1,5% de anormalidade cromossômica.

A dose de $9,9 \text{ mg/cm}^3$ corresponde a ingestão de 30 mg por uma pessoa de 75 kg, cifra acima da recomendada e que se emprega geralmente com base nestes experimentos, conclui o citado autor que somente doses elevadas de ciclamato de sódio induz "in vitro" alterações cromossômicas nos linfocitos humanos. Esta conclusão foi de grande significado sobre atividade teratogênica do ciclamato.

b) FAZIO, HOWARD e HAENNI (66) estudaram a relação do conteúdo do ciclohexilamina nos produtos contendo ciclamato na sua composição, durante o processamento e estocagem.

Produtos alimentícios analisados:

<u>Produtos</u>	<u>Conteúdo de ciclohexilamina</u>
Bebidas carbonatadas	0,0 - 8,2 ppm
Bases para bebidas	0,0 - 5,8 ppm
Sucos de frutas	0,0 - 1,5 ppm
Como complementação de peso de alimentos	0,0 - 0,8 ppm
Como adoçantes	0,3 - 6,6 ppm

Nenhuma correlação entre o conteúdo de ciclamato nos produtos e a quantidade de ciclohexilamina, foi verificada.

Todavia os dados indicam que hidrólise significativa pode ocorrer.

Conclusão do trabalho exposto

Com relação a ciclohexilamina em face dos dados experimentais acima mencionados, concluímos que a hidrólise do ciclamato com formação de ciclohexilamina é imprevisível. E como a ciclohexilamina é comprovadamente cancerígena, entendemos que o uso de ciclamato em alimentos constitui um risco a saúde.

13.3 SACARINA SOB O ASPECTO TOXICOLÓGICO

Poucos estudos da atividade do potencial carcinogênico da sacarina tem sido conduzidos em animais.

As decisões recentemente feitas por autoridades em Saúde Pública em alguns países do mundo como Estados Unidos, Japão, Inglaterra, Canadá e Suíça, restringindo o consumo de ciclamato, mas não o de sacarina, foram baseadas em experimentos feitos em 1951 que concluíram "que nenhum efeito patológico pode ser atribuído a sacarina a níveis de 1,0% ou menos". A 5% alguns efeitos foram notados. Verificou-se entretanto, em experimentos posteriores um aumento de incidência ordinariamente incomum de linfossarcoma abdominal.

SANJEEVA e QURESHI (167) testaram o potencial mutagênico da sacarina. Tendo administrado água contendo 1,72% de sacarina sódica a camundongos machos durante 30 dias, verificaram que fêmeas fecundadas por esses camundongos durante 4 semanas tiveram evidente e estatisticamente incidência de mortes fetais intrauterina. Concluindo-se que a indução de mutantes dominantes letais era evidente.

Assim sendo o potencial mutagênico da sacarina exige uma mais cuidadosa consideração de seu uso em medicina e na indústria de alimentos.

Experiência realizada por BRIAN, ERYRK e YOSHIDA (26).

Produção de carcinomas na bexiga de camundongos por sacarina sódica

Pastilhas pesando de 20 a 24 mg e contendo 20% de sacarina sódica suspensa em colesterol foram cirurgicamente implantadas nos lumens das bexigas urinárias de fêmeas de camundongos suíços (de 60 a 90 dias de idade) sob anestesia a éter.

Incidências de carcinomas na bexiga de camundongos expostos a esse tratamento foi de 47 a 52% quando comparados com incidências de 13 a 12% em camundongos de controle, os quais foram submetidos a mesma experiência, mas, as pastilhas continham apenas colesterol. A exposição da bexiga de camundongos à sacarina foi muito breve, devido ao tempo requerido para que 50% do composto fosse eluído das pastilhas, o que correu em 5 horas.

Essa rápida exposição foi comparável à observada com ciclamato de sódio e o éster do ácido metil xantureico, compostos que demonstraram possuir significativa atividade carcinogênica para bexiga de camundongos quando suspensos em colesterol e testados por implante cirúrgico.

13.4 ESTRUTURA QUÍMICA

Ciclamato

Como ciclamato compreende-se ácido ciclohexanosulfâmico e seus sais de sódio e cálcio.

Ácido ciclohexano sulfâmico

Ciclamato de cálcio

Ciclohexanosulfamato de sódio
ou
Ciclamato de sódio

Sacarina

Os sais mais comuns são também os de sódio e de cálcio.

Os sais de amônio e outros são de uso limitado. Seus sais são derivados da orto-benzossulfimida.

Sais de cálcio

Sais de sódio

13. 5 OBSERVAÇÕES COM RELAÇÃO AO USO DE CICLAMATO E SACARINA

Estudos realizados por uma Comissão do Instituto Nacional de Câncer (National Cancer Institute NCI) dos Estados Unidos concluíram em um relatório de 200 página submetido à FDA em março de 1977 que depois de rever, durante 7 meses, todos os dados disponíveis, com relação a interpretação ou resultados dos testes que demonstravam que ratos alimentados com uma mistura de ciclamato e sacarina desenvolviam tumores na bexiga, eram confusos, devido a natureza do procedimento dos testes e das raças de animais empregados. E ainda que as evidências apresentadas não provavam que o ciclamato causava câncer em animais. A FDA se propôs a estudar todos os dados de ciclamatos, incluindo aqueles relatados pela NCI e os possíveis riscos à

saúde, além dos relacionados com o câncer. Autorizou, não obstante, a utilização do adoçante, ciclamato, até que chegue a conclusões definitivas dos seus efeitos.

Com relação ao uso de sacarina, notícias recentes em jornais e revistas, mencionam a proibição desse adoçante pela FDA, como possível cancerígeno (137).

13.6 CONCLUSÃO

Como se pode concluir o uso desses adoçantes artificiais só deveria ser permitido em casos extremos e a necessidade de tais circunstâncias deveria ser comprovada por prescrição médica.

Existem, sabidamente, estudos para aproveitamento de determinado polióis (sorbitol) como adoçantes artificiais, com o objetivo de substituir a sacarina e ciclamato e como sucedâneo do açúcar.

Tabela 15
Edulcorante permitido no Brasil
D.O.U. 14.5.71 (23)

Aditivo	Ação	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite Máximo (%)
Sacarina ou Sacarina sódica	Edulcorante	Produtos dietéticos	0,05

14. ADITIVOS ACIDENTAIS

Passamos a seguir a dedicar um capítulo aos aditivos acidentais sem entretanto, dar-lhes a importância que emprestamos aos intencionais que constituem objeto de nosso trabalho.

A legislação brasileira (23) considera aditivos acidentais os praguicidas e os elementos de traços.

Esclarecemos, ainda, que no tocante à parte de classificação de praguicidas nos baseamos em ALMEIDA(3)

Aditivos indiretos, não intencionais ou acidentais, como agentes químicos que podem poluir o alimento, antes da fase de processamento, destacam-se os praguicidas ou pesticidas.

14.1 PRAGUICIDAS

São agentes químicos usados no combate às pragas, sejam elas da fauna e da flora, que competem com o homem, danificando o alimento tanto na fase anterior quanto na posterior à colheita.

1. Acaricidas
 - Carrapaticidas
2. Inseticidas (também incluem os larvicidas)
3. Molusquicidas
 - Helicidas
4. Nematicidas
5. Rodenticidas
 - Raticidas
6. Avicidas
 - Columbicidas
 - Corvicidas
7. Fungicidas
8. Alguicidas
9. Herbicidas
 - Arbusticidas
 - Ervicidas

Nota: Ainda há os desfolhantes, deflorantes e desseccantes, os quais não são propriamente "praguicidas", mas são agentes químicos que podem apresentar prejuízos, embora menores que os anteriores. Constituem, entretanto os resíduos de praguicidas nos alimentos, uma ameaça a saúde do homem e ao meio ambiente.

A ameaça de contaminação é real tanto que nos Estados Unidos existe um órgão especial a Agência de Proteção ao Meio Ambiental a EPA (Environmental Protection Agency), que tem como uma das atribuições o controle de licenciamento, distribuição e dos limites de tolerância de pesticidas.

Os mais comuns fungicidas e inseticidas são:

I. Clorados

a) DDT (diclorodifenil tricloro etano);
 b) DDD (diclorodifenil dicloro etano); c) HCH; d) Lindano (gamexan) 99,9% do isômero γ do hexaclorociclohexano; e) Aldrin (derivados naftaleno); f) Dieldrin (epoxi derivado do naftaleno; g) Toxafeno; h) Clordano; i) Hepcloro; j) Metoxicloro; k) Pertan; l) Pentacloronitrobenzenos (quintozenos)

II. Inseticidas organo fosforados

São divididos em quatro grupos:

1. ésteres do ácido fosfórico
2. tiofosfatos
3. tiolfosfatos
4. Fosfoditionatos

1. Ésteres do ácido fosfórico

a) TEPP; b) HETP; c) Schradan; d) Fosdrin (+ tóxico $DL_{50} = 13 \text{ mg/kg}$); e) Diazinon; f) Malation $DL_{50} = 300 \text{ mg/kg}$ (- tóxico); g) Paration; h) Metilparation; i) Dipterex; j) Dementon-O ou Sistox; k) Metil Dementon-O; l) Dimetoato; m) Tinox; n) Tiometon; o) Mercaptosfos; p) Fencapton; q) Gusation.

III. Etil fenil paranitro-fenil tiofosfono

- a) DNP
- b) Triclorfon

IV. Ditiocarbonatos e tiuranos

- a) Ferban;
- b) Zineb
- c) Ziram
- d) Tiuram (tiram)

V. Dinitro compostos

- a) DNP
- b) DNOC
- c) Dinoseb (DNBP)
- d) DNRB

VI. Quininas

- a) Spergon (tetracloro-1,4-benzoquinina)
- b) Figon (dicloro-1,4-naftoquinina)

VII. Outros

VIII. Inseticidas naturais

- a) Nicotina
- b) Estricnina
- c) Piretrinas
- d) Rotenona
- e) Derivados da cumarina

IX. Compostos Inorgânicos

- a) Antimonio
- b) Arsenio
- c) Chumbo
- d) Flúor
- e) Cobre
- f) Mercúrio
- g) Selenio
- h) Zinco

X. Fungicidas Inorgânicos

Compostos de mercúrio, sulfato ferroso, enxofre e sulfato de cobre.(3)

14.1.1 Resíduos em alimentos processados

Foi na Grã-Bretanha o "Long Ashton Station" o primeiro a chamar atenção dos efeitos indesejáveis causados pelo ditiocarbamato em frutos processados. Havia alteração do sabor, cor e tempo de estocagem. Apenas 1 ppm de ditiocarbamato no produto enlatado modificava o "flavor", a aparência e acelerava a formação de bolhas de hidrogênio.

Cerejas azedas pulverizadas com ferbam nos Estados Unidos continham 3,6 ppm de resíduo. O produto enlatado continha de 0,09 a 0,35 ppm. Sob ação de calor e ácido

fraco o ferbam é decomposto durante o enlatamento produzindo CS_2 , que pode ser responsável pelo "flavor" desagradável.

Gosto também anormal foi descoberto em suco de tomate provindo da África do Sul, provavelmente devido ao paration usado na forma de pulverização durante o crescimento dos tomates. O paration acumulava-se nas plantas

O óleo de oliva é um dos principais produtos comerciais dos países da Bacia do Mediterraneo e também importante fonte de alimentos. Desde a época dos romanos já constituia problema o ataque das azeitonas na fase de maturação por certo tipo de moscas.

Napoleão I ordenava que se colhessem as azeitonas mais cedo para prevenir o dano devido a estes insetos. Hoje pulveriza-se com produtos químicos. Porisso resíduos de inseticidas são muito comuns em óleos manufaturados. Há diversos processos patenteados na Itália e nos Estados Unidos que se propõem a retirá-los até o conteúdo máximo de 200 ppm.(17)

14.1.2 Protetores de sementes

Grãos que servem de rações a aves e que são tratados por fumegantes devem ser bem arejados para não se tornarem tóxicos.

A maior parte das sementes na agricultura moderna é tratada por produtos químicos. Por negligência ou má fé, todavia entram no mercado sem as devidas precauções, causando envenenamento e morte.

Os produtos químicos mais perigosos são os sais de mercúrio usados no tratamento das sementes.

14.1.3 Produtos químicos usados como pulverizadores após a colheita

Entre os produtos químicos usados após a colheita de vegetais, entre esta e o processamento e a venda estão: o borax, cloro, diclorofenoxiacético, ácido 2,4,5-tricloro fenoxiacético, dibromotetracloroetileno (DBTCE) pentacloronitrobenzol, aminobutano, antibióticos, difenil amonia e etoxiquim.

Esses produtos são utilizados para evitar o ataque de fungos ou insetos entre a colheita e a venda ou processamento. Foi estimado que um terço de todo apodrecimento de frutos se deve ao Penicillium.

Outras espécies de fungos que causam sérias perdas em frutos são: Botrytis, Rhizopus, Monilia, Diplodia, Phomopsis e Alternaria.

Também as bactérias causam danos de mais ou menos um terço nos produtos vegetais. Os do gênero Erwinia ou Pseudomonas são os mais destruidores.

Os produtos químicos para esse fim devem ter os seguintes requisitos:

1. matar rapidamente o organismo causador do apodrecimento;
- 2) inibir o crescimento do microrganismo em questão;
- 3) ter baixo custo;
- 4) ser bastante solúvel em água;
- 5) não deve deixar resíduo tóxico ou desagradável e não deve danificar o fruto ou produto vegetal. (17)

14.1.4 Resíduos agrícolas

Tremendo avanço no uso de produtos químicos agrícolas tem ocorrido nas últimas décadas. Herbicidas sintéticos foram introduzidos em 1938, fungicidas orgânicos sintéticos em 1940, hidrocarbonetos clorados (DDT) em 1942, rodenticidas sintéticos em 1944 e inseticidas fosforados em 1947. Desde então, muitos produtos químicos tem sido desenvolvidos para incrementar favoravelmente a produção, qualidade e distribuição de produtos alimentícios. Fontes potenciais de resíduos de produtos químicos poluidores de alimentos são conseqüentemente inúmeras, entre as várias categorias de pesticidas, inseticidas, fungicidas, herbici-

das, etc. A vigilância contínua, conseqüentemente, é necessária para manter tais resíduos sob controle. Não há área no campo de agricultura em que compostos químicos não sejam usados para alguma finalidade. Os mais efetivos praguicidas de sementes usados extensivamente nos Estados Unidos e na Europa são compostos orgânicos mercuriais. Em 1950 surpreendente descoberta foi feita, na Suécia, de que a maioria dos alimentos que cresciam em casa (verduras, cereais, etc) continham níveis mais altos de mercúrio que os correspondentes alimentos importados. Investigações estabeleceram que sementes secas são os principais contaminantes, migrando para o solo e águas. O peixe é particularmente vítima dos compostos de mercúrio.

Na indústria de cereais manufaturados é inquietante o problema de resíduos de pesticidas originados principalmente de pulverizações durante a colheita e também com relação ao perigo destes penetrarem no revestimento das sementes e serem canalizados para o alimento.

A contaminação de cereais tem como consequência imediata a constatação de alimentos com alto conteúdo de mercúrio, tais como ovos, fígado e carne de galinha em geral.

A presença de inseticida no corpo do animal é de considerável consequência, pois, eles podem ter efeito acumulativo.

Carnes enlatadas estão sob alerta com relação a resíduos de inseticidas, fungicidas ou de produtos

para matar ervas daninhas que podem ser encontrados nos tecidos dos animais abatidos.

Muitos pesticidas contemporâneos possuem propriedades residuais que os tornam efetivos por semanas, meses e anos. Investigações tem demonstrado que inseticidas são encontrados em grãos de colheitas obtidas de solos contaminados.

Heptacloro foi detectado em batatas que se desenvolveram em solos que no mesmo ano haviam sido contaminados com esta substância química. Aldrin apareceu em batatas por 2 anos, clordano e dieldrin após 3 anos da contaminação do solo por esses produtos químicos.

A migração de poluentes através de materiais de empacotamento é relativamente nova, mas, é uma fonte de contaminação através da qual compostos químicos podem penetrar nos alimentos. A migração de material do alimento para o da embalagem também pode ser considerada. A seguinte experiência executada por estudiosos com relação ao poder residual de alguns inseticidas ilustra o problema: Lindano foi adicionado a capim seco em pó que serviu de alimento a insetos jovens abrigados em recipientes de plástico. O inseticida matou os insetos. O plástico do recipiente foi repetidamente lavado com água, alcali, detergente e álcool. Novos insetos jovens foram colocados no recipiente contendo grama isenta de inseticida. Todos morreram em um dia. Conclusão: presumivelmente o inseticida migrou para o plástico permanecendo neste, após as sucessivas lavagens, em concentrações suficientes para matá-los. (17)

14.2 ANTIBIÓTICOS

Entram os antibióticos nos alimentos tanto como aditivos diretos ou intencionais como indiretos, não intencionais ou acidentais.

Como aditivos intencionais, são usados como conservadores principalmente em carnes de galinha, boi, etc., antes ou depois do abate, como também em peixes.

Como aditivos acidentais, para combater doenças em animais e plantas.

Como aditivos, também, em rações para promover o crescimento mais rápido do animal, combatendo a flora e a fauna competitiva nos intestinos.

Os resíduos de antibióticos podem entrar no alimento, principalmente pelo leite. Para o tratamento de mastite, em vacas leiteiras, são utilizados 75 toneladas de antibióticos por anos, nos Estados Unidos.

Os antibióticos usados são:

Penicilina

Dihidroestreptomicina

Estreptomicina

Tetraciclinas

Neomicina

Polimicina

Bacitracina

Sulfonamidas

Durante um certo tempo o leite conterá resíduos desses medicamentos, pois ele é uma via de eliminação e não deverá ser consumido nesse período.(142)

14.3 HORMÔNIOS

O estilbestrol é um hormônio sintético que suprime as características secundárias sexuais. É usado em galinhas, vacas, e carneiros, como aditivo diário na ração. A conversão da ração em carne é 25% maior do que em animais não tratados. O aumento de peso provém do aumento de músculos e não de gorduras. Nos Estados Unidos pesquisas demonstraram que a carne dos animais após o abate continham 1 ppm do hormônio, sendo menor nos músculos de bovinos que nos de galinhas e carneiros.

Como o hormônio resiste ao cozimento, e devido a falta de cuidado na dosagem foi banido nas rações de galinhas, segundo regulamento do Departamento de Saúde dos Estados Unidos, mas permitido nas rações para o gado bovino. Este hormônio tem efeito cancerígeno, segundo pesquisas realizadas.(17)

14.4 TRATAMENTO DA CUTÍCULA DE FRUTAS

Diversas cêras são aplicadas em frutos e vegetais para reduzir a perda de água e podem também reduzir a respiração e afetar o amadurecimento de frutos. Fungicidas são também acrescentados para reduzir o estrago. O desenvolvimento da cor é controlado por tratamentos dos frutos com reguladores de crescimento na forma de soluções aquosas. Tais reguladores são MH-30 e 2,4-D que podem influenciar o tempo de estocagem de mangas à temperatura ambiente.

14.5 PROPELENTES

Propelentes são substâncias usadas em alimentos acondicionados sob pressão.

O gás não deve ser tóxico, mas inerte, barato, e não deve contaminar o alimento. Óxido de nitrogênio, gás carbônico e nitrogênio sozinhos ou em combinação têm sido usados.

Recentemente a FDA aprovou o Freon C-318. Devido a sua baixa pressão de vapor é misturado ao óxido de nitrogênio na proporção de 1:9 ou 1:4.

Freon C-318 (octofluorociclopentano) tem as características favoráveis: desprovido de odor, gosto e cor. Quimicamente muito estável. Pode ser liquefeito sob pressão em vez de ser um gás comprimido em produtos enlatados, proporcionando maior espaço para o alimento enlatado e dando maior uniformidade à pressão.

Além desses aditivos indiretos utilizados na fase de processamento ou anterior a ela temos os agentes contra o brotamento de batatas, cenouras, cebolas, etc.

14.6 AGENTES DESINFETANTES

Os mais comuns são o cloro e seus derivados (hipocloritos de sódio e cálcio). Outros são iodo, iodofórmio e cloraminas.

O modo de agir dos hipocloritos como desinfetantes, acentuando a oxidação (oxigênio ou cloro), é o processo mais importante na destruição microbiana.

Agentes desinfetantes facilmente podem entrar em alimentos manipulados, sem precauções especiais. E o grupo de contaminantes mais frequentemente tolerados em todas as discussões de produtos contaminantes ocultos em alimentos.

14.7 DETERGENTES

São misturas de diversos produtos químicos para limpeza, um dos quais é um agente ativo de superfície.

Resíduos de detergentes na água entram em alimentos processados, tais como cerveja, refrigerantes, etc., produzindo sabor indesejável.

Nos Estados Unidos, alguns estados já baniram o uso de detergentes não bio-degradáveis e uma lei neste sentido está sendo elaborada pelo Congresso.

No leite, resíduos de detergentes podem atuar como emulsificantes, tornando difícil a separação de gorduras.

Como é do conhecimento do público em geral, pois, os jornais dão frequentemente grande destaque, o detergente não degradável está poluindo de maneira alarmante os nossos rios, destruindo sua flora e fauna.

É necessário que medidas drásticas sejam postas em prática imediatamente, dentre as providências destinadas a preservação do meio ambiente.

14.8 DEFUMAÇÃO

Na Europa Central os grãos de cereais são secados em fornos com aquecimento produzido pela queima de madeira e a fumaça contamina-os principalmente com 3,4-benzopireno, hidrocarboneto cancerígeno. Grãos úmidos têm uma taxa alta de absorção.

Métodos de aquecimento indiretos começaram a ser usados para evitar o contacto dos gases com os grãos.

14.9 BIOSFERA AQUOSA

A poluição por meio de pesticidas se torna muito mais grave na água que na terra.

A Divisão de Pesca da FAO, entre outras medidas aconselha:

- 1) análise apropriada de pesticida antes do lançamento no mercado.
- 2) Controle da formulação de pesticidas.
- 3) Controle de vendas e distribuição de pesticidas e uso.
- 4) Aplicação de técnicas apropriadas, controladas por pessoal especializado no setor de pesca.

- 5) Uso de pesticidas biodegradáveis para evitar resíduos.
- 6) Medidas que impeçam o escoamento de pesticidas do solo para os cursos de água.

Há numerosos estudos visando o emprego de pesticidas ou de substâncias que produzam o mesmo efeito sem prejuízo para a flora e fauna aquáticas.

14.9.1 Efeitos de gosto e odor

Produtos químicos produzidos por desenvolvimento biológico e resíduos industriais são causas de problemas de gosto e odor, em águas de abastecimento.

Limites de gosto: quantidades extremamente diminutas de certas substâncias podem conferir gosto à água. O gosto de tinta conferido à água por íons de ferro, quando este está presente nos limites de concentrações entre 0,04 a 256 ppm, depende do tipo de íon e de outros componentes.

O gosto devido ao cloro pode ser evidenciado até 0,1 ppm. Produtos fenólicos produzem gosto quando presente na água na quantidade de 7 ppm, porém, quando a água que contém fenol é clorada, uma concentração de 0,002 ppm de Cl_2 pode causar gosto, devido a formação de clorofenóis, que tem um intenso gosto e odor.

Petróleo é detectável em concentrações de 1×10^{-6} ppm e então perceptível depois de 2 a 3 minutos.

Peixarias na Inglaterra estão tendo grandes preocupações com sardinhas contaminadas pelo creosoto.

Grande parte do salmão do Reno atualmente apresenta um sabor fenólico decorrente da poluição do rio. Peixe apanhado na área Metropolitana de Nova York frequentemente tem o que é chamado de "sabor de pôrto". Esse indesejável gosto, descrito diferentemente como de iodoformio fluído, conservador, etc., tem sido atribuído como originário de uma fração destilada do petróleo, tolerada por peixes, mas, que os contamina. Além de ser diretamente prejudicial, o grande recrudescimento da poluição em países altamente industrializados, afeta diretamente a indústria de alimentos, acarretando o perigo de provocar doenças graves e alterações genéticas.

14.9.2 Aditivos químicos em águas para abastecimentos industriais ou em caldeiras

Quando corretamente usados inúmeros produtos químicos podem ser seguramente acrescentados para amolecer a água (águas duras - ricas em cálcio e magnésio), eli

minando depósito em caldeiras ou suprimindo ou reduzindo corrosões. Nessa classe incluem-se trifosfato de sódio e alginato de sódio. Tanino é também frequentemente usado para facilitar a remoção de lama sedimentada no decurso da fervura. Essas substâncias químicas podem alcançar os produtos alimentícios durante a manufatura.

14.10 ÓLEOS MINERAIS

O problema de traços de óleos minerais em alimentos é especialmente comum em pães, onde é aplicado como lubrificante para dividir a massa e também para desprender pão e bolo da masseira. A quantidade de óleo mineral migrado para o pão do recipiente (lubrificante) é aproximadamente de 500 ppm. A tolerância em ppm nos Estados Unidos é fixada em 2000 ppm e no Canadá de 3000 ppm.

A contaminação através de óleos que contém matérias tóxicas, tais como agentes antidetonantes como chumbo tetraetila e outros é particularmente perigosa (gasolina). Lubrificantes que causam "flavor" indesejável tem também acesso ao alimento durante a fase de processamento.(17)

14.11 ELEMENTOS DE TRAÇOS (23)

O termo elemento de traços refere-se aos elementos inorgânicos (principalmente metais), que podem estar presentes em alimentos em quantidades usualmente abaixo de 50 ppm e que tem significância toxicológica e nutricional.

Embora essenciais em processos vitais elementos tais como Cobre, Zinco, Cádmio, etc., ingeridos em quantidades elevadas tem efeitos prejudiciais sobre a qualidade ou valor do alimento.

Muitos desses elementos podem aparecer como contaminantes ou do material de pulverização ou como migrantes do material de empacotamento ou de equipamentos metálicos (enlatados, bebidas destiladas).

Materiais brutos podem ocasionalmente carregar excessivas quantidades de selênio (castanha do Pará) e de flúor.

Recipientes de papel e lata são possivelmente, maiores fontes de contaminação de alimentos.

14.11.1 Arsênio

Trióxido de arsênico (As_2O_3) é usado como ponto de partida na manufatura da maioria dos compostos de arsênico. O principal uso do composto tem sido nos inseticidas como preservativo de madeira.

Registros de mortes do departamento de Saúde Pública dos Estados Unidos (1969) (12) no período de 1951 à 1969, revelaram que das 163 mortes acidentais devido a envenenamento por produtos químicos agrícolas 92 foram de crianças. Sómente 17 envenenamentos fatais foram devidos a fosforados enquanto compostos de arsênio foram responsáveis por 48 das mortes.

Houve 35 acidentes não ocupacionais, envenenamento fatais em adultos, durante esse período, 17 deles devidos a compostos arsenicais.

Envenenamentos ocupacionais foram responsáveis por 36 das 163 mortes, 18 envenenamentos ocupacionais foram inseticidas organofosforados, 7 por brometo de metila e 13 por outros produtos agrícolas.

Portanto, no período de 1951 a 1969, pesticidas arsenicais foram envolvidos mais frequentemente em envenenamentos não ocupacionais.

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71(23)

	<u>ppm</u>
Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
Bebidas alcoólicas fermento-destilladas	0,10
Refrescos e refrigerantes	0,20
Suco de frutas e xaropes naturais	0,50
Outros alimentos	1,00

14.11.2 Cádmio

Sabe-se que diversos pigmentos utilizados para a fabricação de esmalte ou de verniz para cerâmica (os objetos em cerâmica são definidos como preparados a partir de uma mistura de materiais inorgânicos compostos normalmente de uma porção elevada de materiais argilosos ou silicosos) são à base de cádmio.

Os mais comuns desses compostos são: CdS , $\text{CdS-BaSO}_4\text{-ZnS}$ e o $\text{CdS-BaSO}_4\text{-CdSe}$.

Estes compostos são largamente usados para obter toda uma gama (escala) de cores, desde o amarelo claro ao vermelho escuro, passando pelo laranja. São inalteráveis pelos agentes alcalinos e resiste aos ácidos. Quando o pigmento é mal protegido pelo verniz ou esmalte o contacto com os alimentos pode levar à solubilização do cádmio. Este metal é tóxico a pequenas concentrações e tem a propriedade de se acumular no organismo: 5% do cádmio ingerido é absorvido pelo sistema circulatório ; 90% do cádmio absorvido acumulam-se em diversos órgãos (chamados órgãos cíveis), tais como rins ou mais particularmente a cortex supra renal a dose crítica é de 200 mg/kg de cortex.

O Comitê Misto da FAO/OMS estimou que um limite diário de cádmio total de 1 mg/kg de peso corporal mantém a taxa de cádmio na cortex supra renal de 50mg/kg. O Comitê de especialistas propôs para o cádmio uma dose semanal tolerável de 400 a 500 mg/pessoa. Este limite se refere a totalidade do cádmio introduzido no organismo humano, seja por inalação, seja por intermédio da água ou dos alimentos.

14.11.3 Estudos dos recipientes alimentares em matéria plástica

A maior parte dos pigmentos de cádmio fabricados em nossos dias são utilizados nas indústrias de matérias plásticas. A termoestabilidade destes pigmentos permite, com efeito, sua utilização no caso de plásticos moldados a altas temperaturas.

Estudou-se, então, a eventual liberação de cádmio a partir de utensílios em plásticos usados em alimentos nas cores amarelo, laranja ou vermelho. O teste de ácido acético praticado sobre onze amostras liberaram quantidades inferiores a 0,01 mg/l; somente um recipiente vermelho cedeu nas condições do ensaio 0,2 mg/l.

Constatando-se, portanto, que a quantidade de cádmio liberada era desprezível. (115)

Todos os setores da indústria de alimentos, porém, devem ser alertados com relação aos materiais de empacotamento, tintas, adesivos, ceras e parafinas, como quanto aos produtos de revestimento em queijo etc.

<u>Limites em alimentos</u>	D.O.U. 14.5.71 (23)
	<u>ppm</u>
Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
Bebidas alcoólicas fermento-destilladas	0,20
Refrescos e refrigerantes	0,20
Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
Outros alimentos	1,00

14.11.4 Chumbo

Chumbo é um dos mais tóxicos dos elementos de traços que ocorrem em alimentos. Seus efeitos acumulativos, em doses repetidas além do limite permitido, podem depois de um certo tempo causar sérios sintomas de envenenamento.

Até o momento pode-se afirmar que o chumbo não é um constituinte essencial de qualquer organis-

mo vivo. É levado ao alimento, particularmente, devido a traços presentes no solo, principalmente ao uso do metal e suas ligas ou compostos em recipientes nos quais o alimento ou material bruto de alimentos são manufaturados, transportados ou estocados, como no revestimento de folhas de flandres, em que as soldaduras ou juntas são de chumbo. Chumbo é ainda encontrado em utensílios esmaltados e cerâmicas.

Sua ocorrência em alimentos pode também ser devido à pulverização de arseniato de chumbo em frutas e hortaliças e, em menor extensão, ao pó produzido por erosão ou dissolução de tinta de chumbo.

Mariscos e crustáceos podem absorver chumbo da água de mar, especialmente de estuários de água contaminada com esgoto. (12)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)

	<u>ppm</u>
Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
Bebidas alcoólicas fermento-destilladas	0,50
Refrescos e refrigerantes	0,20
Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
Outros alimentos	8,00

14.11.5 Cobre

Cobre é um elemento essencial à maioria dos organismos animais. O limite entre deficiência e toxicidade é baixo naqueles sem barreiras efetivas para absorção controlada, por exemplo algas, fungos e alguns inverte

brados. Peixes são sensíveis ao cobre, aparentemente devido a suas guelras não proporcionarem barreira efetiva contra absorção.

Em outros animais, incluindo o homem, pressumivelmente devido a um melhor desenvolvimento homeostático, há menor absorção.

Entretanto, envenenamento agudo resultante da ingestão de quantidades excessivas de sais de cobre mais frequentemente sulfato de cobre, pode produzir a morte.

Cobre como veneno produz anemia hemolítica.

Um complexo interrelacionamento de cobre, ferro e chumbo existe no desenvolvimento de eritrócitos.

Se superfícies de cobre em contacto com sucos de frutos são expostos ao ar, ocorre oxidação rapidamente.

A presença de ferro em sucos de frutos aumenta grandemente a corrosão do cobre.

Compostos de cobre são também largamente usados como fungicidas em agricultura: sulfato, oxicloreto, salicilamida, etc.

Resíduos de cobre que permanecem sobre fruto é usualmente da ordem de 1 a 3 ppm, mas ocasionalmente quantidades mais altas são encontradas. Em certos alimentos o cobre parece dissolver-se mais rapidamente que outros metais. De acordo com Tranet, xarope de glucose é um desses.

O cobre causa ainda sabor impróprio em leite e derivados. Catalisa a destruição da vitamina C em produtos vegetais. (17)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)

ppm

Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	10,00
Refrescos e refrigerantes	5,00
Sucos de frutas e xaropes naturais	30,00
Outros alimentos	30,00

14.11.6 Estanho

O estanho é usado na manufatura de folha de flandres, no empacotamento de alimentos, em soldas, bronze e latão.

Cloreto estanoso e estânico são usados em tintas textéis.

Compostos orgânicos de estanho tem sido usados como fungicidas, bactericidas e também como estabilizantes em plásticos.

O uso de estanho em alimentos processados parece demonstrar pequeno risco. A média de ingestão diária nos Estados Unidos na maior parte é de 17 mg.

Compostos orgânicos de estanho tendem a ser consideravelmente mais tóxicos.

Um quase surto epidêmico natural ocorreu na França, devido a ingestão oral de compostos orgânicos usados para doenças da pele. Uma centena de mortes resultou desse incidente (Barnes e Stoner, 1959).

Excessiva exposição industrial a estanho trietila tem sido relatada como causa de dores de cabeça, de feitos visuais, etc.

Experimentalmente o estanho produz depressão e edema cerebral.(12)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)

Em qualquer alimento 250 ppm

14.11.7 Mercúrio

O mercúrio tem numerosas aplicações.

Na indústria, na fabricação de cloro, hidróxido de sódio, celas eletrolíticas, tintas, amálgamas. Na medicina, como diurético. Antigamente compostos de mercúrio eram usados na cura de sífilis.

O uso de fungicidas organo-mercuriais, no revestimento de semente, tem papel de menor importância ambiental, embora tenha sido responsável por alguns envenenamentos resultantes do consumo de sementes por animais domésticos ou pelo homem.

Intoxicação pré-natal com mercúrio, principalmente devido ao consumo de peixes contaminados, por mulheres grávidas em Minamata, constituiu um episódio bastante doloroso, causando as aberrações observadas nas crianças, demonstrando que esses compostos de mercúrio tiveram efeito acumulativo nos peixes e teratogênicos para os seres humanos.

Também foram observadas intoxicações pós-natal ou de crianças devido a alquil derivados de cadeias curtas, principalmente metil mercuriais, como resultado de excessiva ingestão de peixes (Minamata), de exposições ocupacionais ou da ingestão de sementes tratadas com compostos organo-mercuriais.

Em muitos, mas, não em todos os casos, há um período de latência de semanas ou meses. As características destas intoxicações são distúrbios sensoriais na língua, lábio e extremidades, ataxia, constrição do campo visual, redução da audição, debilidade mental, etc. Experimentalmente alquil e fenil mercuriais têm, segundo experiências realizadas em animais, características mutagênicas, alterando o genotipo.

Compostos inorgânicos de mercúrio são acumulados seletivamente nos tecidos dos rins. Fenil mercuriais podem ser absorvidos pelos pulmões.

Acrodina (doença cor de rosa), coloração rósea das extremidades que ocorre em crianças, resulta da exposição a sais inorgânicos de mercúrio pelo uso de calomelanos em pó, contidos em brinquedos de borracha para bebês ou

talvez por exposição contínua a tintas de paredes contendo fenil mercúrio. (12)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)

Em qualquer alimento 0,05 ppm

14.11.8 Níquel

Potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico com relação a metais.

O potencial carcinogênico de muitos metais tem sido estudado epidemiologicamente em trabalhos científicos.

Estudos tanto epidemiológicos como experimentais evidenciam o ponto de vista geralmente aceito de que o níquel é potencialmente carcinogênico.

O carbonil níquel produz cancer do nariz e pulmão.

Há também inibição de enzimas capazes de metabolizá-lo, evitando assim a carcinogênese. (12)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)

Bebidas alcoólicas fermentadas	0,10
Bebidas alcoólicas fermento-destiladas ...	3,00
Refrescos e refrigerantes	0,10
Sucos de frutas e xaropes naturais	3,00
Produtos hidrogenados	4,00
Outros alimentos	5,00

14.11.9 Zinco

Os principais usos de zinco são na manufatura de ferro galvanizados, bronze, tinta branca, borracha, esmalte para utensílios, cerâmica, vidro e papel, e, ainda, como preservativo de madeira, zinco, cloro, por sua ação fungicida.

Zinco é considerado um elemento de traço essencial para o organismo humano. É necessário para o desenvolvimento normal de mamíferos e pássaros.

O zinco está presente em metalo-enzimas.

Terapeuticamente os compostos de zinco são usados como adstringentes tópicos, produtos para pele, antissépticos e eméticos.

O zinco está presente no meio ambiente, na água, no ar e em todos os organismos vivos.

O zinco é eliminado principalmente pelo trato gastro-intestinal. Há uma ação antagônica entre cádmio e zinco.

Envenenamentos acidentais orais tem sido relatados em humanos como resultado do consumo de alimentos ácidos ou bebidas em recipientes galvanizados.

Os sintomas são tais como febre, vômitos, cólicas estomacais e diarréias. Esses sinais são típicos de ingestão de grandes doses de compostos solúveis de zinco. (12)

Limites em alimentos D.O.U. 14.5.71 (23)
ppm

Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
Bebidas alcoólicas fermento-destilladas ...	5,00
Refrescos e refrigerantes	5,00
Sucos de frutas e xaropes naturais	25,00
Outros alimentos	50,00

14.11.10 Outros elementos

Limites de acordo com a Legislação Brasileira
(Decreto 55.871 de 26.3.1965 (23))

Tóxicos Inor- gânicos	Alimentos em que podem ser en- contrados	Limite Máxi- mo de Tole- rância (ppm)
Antimônio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-des- tiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes natu- rais	1,00
	Outros alimentos	2,00
Crômio	Qualquer alimento	0,10
Selênio	Alimentos líquidos	0,05
	Alimentos sólidos	0,30

Tabela 16

Classificação dos efeitos dos metais (12)

METAL	ESSENCIAS PARA MAMÍFEROS	RISCOS INDUSTRI- AIS DE SEVERO P/ MODERADO	FATORES AM- BIENTAIS - MOLÉ- TAS NÃO OCUPACIONAIS DOENÇAS	ENVENENA- MENTO ACIDENTAL	RISCOS INDUSTRIAIS LIMITADOS
Alumínio					+
Antimônio		+		+	
Arsênio		+	+	+	
Bário					+
Berílio		+	+		
Bismuto					+
Boro		+			
Cádmio		+	+	+	
Césio					+
Cobalto	+		+	+	
Cobre	+			+	+
Cromio III	+				
Cromio VI		+			
Chumbo		+	+	+	
Estanho (orgânico)		+		+	
Estrôncio	+				+
Ferro	+		+	+	+
Gálio					+
Germânio					+
Háfnio					+
Hidretos metálicos e compostos carbonílicos		+			
Índio					+
Iridio					+
Lantânio					+
Magnésio	+				+
Manganês	+	+			
Mercurio		+	+	+	
Molibdênio	+				+
Níquel		+	+		
Nióbio					+
Ouro					+
Paládio					+
Platina		+			
Prata		+			
Rênio					+
Rubídio					+
Selênio	+	+	+		
Tálio		+		+	
Tântalo					+
Telúrio					+
Titânio					+
Tungstênio					?
Urânio		+	?		
Vanádio	+	+		?	
Zinco	+				+
Zircônio					+

15. LEGISLAÇÃO

15.1 INTRODUÇÃO

Avaliação - Todo composto deve ser estudado, analisado, avaliado e julgado com rigor e critério, tendo presente o seguinte:

- 1) a natureza química;
- 2) o método de manufatura e o grau de pureza;
- 3) as espécies de impurezas e sua eventual toxicidade;
- 4) os efeitos biológicos sobre os animais de teste, isto é, que órgãos são afetados, em que extensão, após quanto tempo de exposição e a que concentração. Deve ser dada especial atenção à eventual possibilidade de provocar tumores e à natureza deles;
- 5) os testes devem ser efetuados em diferentes espécies de animais (um mínimo de três);
- 6) a provável concentração no alimento final, quando ingerido;
- 7) a frequência do consumo (a quantidade ingerida por semana);
- 8) os processos metabólicos no homem e nos animais;
- 9) a função atual na manufatura de alimentos. (17)

15.2 LEGISLAÇÃO DE ALIMENTOS EM OUTROS PAÍSES

15.2.1 Legislação nos Estados Unidos

Por ser a mais rigorosa e completa vamos abordar com mais detalhes, a legislação Norte-Americana.

Data de 1824, a primeira evidência de ordem legislativa, do Congresso Americano, referente à adulteração de alimentos, que visava à inspeção da farinha, na área da Capital. Entre 1880 e 1906, foram feitas várias tentativas para introduzir uma legislação que regulasse o comércio interestadual de alimentos, através de cerca de uma centena de projetos de lei apresentados ao Congresso. Tais iniciativas serviram de base para a legislação consubstanciada no Ato de Alimentos e Drogas de 1906, em grande parte obra de Dr. Harvey S. Wiley, que despertou a opinião pública para o problema, através da divulgação dos seus estudos, que vieram a repercutir no Congresso. O Dr. Harvey W. Wiley que era chefe da divisão química do Departamento de Agricultura, em 1883, iniciou imediatamente exaustivas investigações sobre a adulteração de alimentos, elaborando um relatório que foi considerado pelo presidente Cleveland, em 1888, como o tratado mais completo sobre aquele assunto que jamais havia sido publicado em qualquer país". Entretanto, o Ato de Alimentos e Drogas só se converteu em lei em 30.6.1906, no governo de Theodore Roosevelt. Esta Lei foi substituída pela Lei Federal de Alimentos, Drogas e Cosméticos, de 1938, mais completo, atualizado com vários objetivos distintos, como sejam:

- a) a proibição do comércio de alimentos que possam prejudicar a saúde;
- b) proibição da adição de substâncias com propriedades tóxicas, salvo as exceções definidas;

- c) obrigatoriedade de declaração no rótulo da presença de corantes ou flavorizantes artificiais (com exceções definidas);
- d) promulgação de padrões de identidade;
- e) identificação do produto pela denominação comum;
- f) a descrição, no rótulo, dos conteúdos do alimento dietético;
- g) proibição da presença de substâncias impuras, deterioradas ou a produção ou manuseio de alimentos em condições que possam sujeitá-los a contaminações.

Com a proliferação de novos aditivos de alimentos, ampliou-se a ação dos poderes federais, a fim de garantir a segurança dos novos aditivos e de dar proteção à Saúde Pública. Depois de muita discussão foi promulgada a chamada Emenda Miller, em 1954, que abrange os resíduos de vaporização e o uso de pesticidas, estabelecendo procedimentos para evitar eventuais danos aos consumidores.

Sob o império da Lei Federal de Alimentos, Drogas e Cosméticos, a FDA não podia impedir o uso de um produto químico simplesmente porque sobre seu uso pairava dúvida ou porque não fora testado devida, e adequadamente. A lei tinha que ser mudada para impedir que produtos químicos não testados adequadamente fossem experimentados pelo pú

blico. O perigo, no caso, era real como ficou demonstrado com produtos químicos que estiveram em uso por longo tempo, como a essência artificial de baunilha, que teve que ser retirada do mercado, por ter sido demonstrado, após a realização de novos testes, que provocava dano ao fígado em animais de testes. De 1950 a 1958, Comitês do Congresso estudaram intensivamente o problema da proteção do público contra aditivos alimentícios testados inadequadamente. Estes estudos resultaram na Emenda de Aditivos Alimentícios, lei 85-929, promulgada a 6 de setembro de 1958, para ser aplicada para todos os novos aditivos, seis meses após sua publicação. . Concedeu-se um ano adicional para completar os testes adequados nos produtos químicos em uso antes de 1 de janeiro de 1958. Esta regulamentação tornou-se inteiramente efetiva, como lei, em 6 de março de 1960. Uma Lei de Aditivos e Corantes, especial, passou a vigorar nessa mesma época.

Limitações: O Ato Federal de Alimentos, Drogas e Cosméticos aplicou-se somente aos produtos negociados no comércio interestadual. Isto constituiu no principal defeito desta lei, mas como de 60 a 70% de todos os produtos são negociados no mercado interestadual, os mesmos ficam dentro da esfera de ação da FDA. A distribuição varejista está sob a jurisdição estadual ou municipal.

Nos Estados Unidos, cada Estado está autorizado, pela Constituição, a aprovar suas próprias leis de alimentos e drogas e, em alguns casos, essa dificuldade se estende às cidades maiores.

A fim de uniformizar as diferentes leis em vigor nos 50 Estados, a FDA iniciou um estudo em 1953, esboçando um projeto de Lei Uniforme de Alimentos, Drogas e Cosméticos, transformado em lei para 25 Estados e, em parte, para 10 outros que o aprovaram nas partes principais.

Procedimentos Atuais: Com a vigência da Emenda de Aditivos Alimentares, os fabricantes de alimentos e produtos químicos são obrigados a demonstrar a segurança de quaisquer substâncias químicas novas propostas para adição em alimentos. Os resultados dos testes devem ser submetidos à FDA que, considerando o aditivo seguro para o uso que se lhe destina dar, emitirá uma regulamentação. Essa regulamentação fixará um limite de tolerância sobre a quantidade que pode ser adicionada e especificará as condições que julgar necessárias à proteção da saúde pública. Havendo qualquer dúvida quanto à segurança, ou melhor, se não houver evidência quanto à segurança, o aditivo não será aprovado, isto é, não será emitido o certificado de aprovação para seu uso.

Foram estabelecidas exigências para a demonstração de segurança dos aditivos químicos utilizáveis em alimentos. Aos fabricantes compete a tarefa de fornecer a evidência a esse respeito. A evidência deve não só conter o resultado dos testes em animais, como também as conclusões dos estudos analíticos, dados científicos, bem como compilação precisa de informações coerentes com a literatura científica. Requer-se um fator de segurança de 100% pa

ra se aplicar ao homem dados obtidos com experimentações em animais, não sendo tolerado o uso de nenhuma quantidade que exceda a 1/100, da quantidade máxima usada com segurança total em animais experimentais.

Qualquer ingrediente presente no alimento é evidentemente um componente do alimento, porém, não será considerado um aditivo se como tal não estiver definido na Emenda de Aditivos. Assim, o sal quando usado numa mistura de bala é um componente, mas não um aditivo alimentício, porque ele está fora da definição e é reconhecido de modo geral, por especialistas, como sendo seguro para o uso pretendido, ... anterior à Emenda de Aditivos Alimentares, que assim define os aditivos: "Aditivos Alimentares são todas as substâncias não isentas pela Seção 201 da Lei, cujo uso pretendido resulta ou pode-se razoavelmente esperar que resulte, direta ou indiretamente, em se tornar um componente de alimento ou, por outro lado, em afetar as características do alimento".

O recipiente não é considerado um alimento, porém, se algumas das substâncias presentes no recipiente migrarem para o alimento, elas se tornam aditivos alimentares e ficam sujeitas à lei.

A definição legal do termo aditivo tem que ser, como o é, ampla para proteger efetivamente o consumidor. Atualmente é reconhecido de modo geral que mesmo uma empresa que forneça materiais de processamento, equipamento de manuseio, ou material de embalagem, possa estar

fornecendo substâncias que constituem aditivos alimentares. Isto porque alguma porção de qualquer substância não reconhecida de modo geral como segura, pode vir a integrar o alimento, constituindo um aditivo alimentar.

A atual lista de aditivos do FDA que já está em uso, inclui preservativos, tampões, neutralizadores, nutrientes, agentes corantes, estabilizantes, emulsificantes, acidulantes e outros. Nenhum outro aditivo pode ser usado sem autorização do FDA.

Os métodos para detecção de um aditivo e os fatos sobre seu controle devem ser fornecidos ao FDA. Esta exige uma descrição completa dos métodos de testes usados. A decisão final sobre a segurança, toxicidade ou risco de um aditivo químico é da competência exclusiva da FDA.

Usos: Usos justificáveis de aditivos alimentares foram descritos com detalhes pelo Comitê de Proteção Alimentícia na Publicação 398: "O Uso de Aditivos Químicos no Processamento de Alimentos". Estes usos são:

1) para manter a finalidade nutricional, tal como a utilização de antioxidantes;

2) para a manutenção da qualidade ou estabilidade, reduzindo o desperdício de alimentos, utilizando-se anti-oxidantes, gases inertes, cura para carnes, (conservadores);

3) para melhorar o aspecto do alimento, por meio de agentes corantes e flavorizantes, emulsifi-

cantes, estabilizantes, espessantes, acidificantes e alvejantes;

4) para facilitar o processamento de alimentos, como ácidos, álcalis, tampões, sequestrantes e vários outros tipos de produtos químicos.

A agricultura moderna usa pesticidas, herbicidas e desinfetantes. Os fabricantes e processadores de alimentos usam centenas de produtos químicos, cujos traços podem passar para os alimentos. Estes incluem os lubrificantes, material de embalagem, traços de metal provenientes de maquinária de processamento e manuseio e substâncias acrescentadas propositalmente ao alimento para promover reação química ou produzir efeito químico desejável. O uso destes métodos modernos é permitido. Todavia, vale frisar, como já ficou salientado anteriormente, que estes inúmeros compostos químicos não são aditivos no sentido de que eles são definidos. Sem exceção, estes compostos são contaminantes indesejáveis e pertencem nominalmente a uma categoria inteiramente diferente. Infelizmente, a legislação da maioria dos países não distingue com clareza entre os compostos que entram nos alimentos superficialmente e aqueles que são requeridos para um procedimento adequado na manufatura de alimentos.

As listas de produtos químicos geralmente reconhecidas como seguras (GRAS) não sujeitas a prévia autorização da FDA, compreende as seguintes substâncias:

1. Condimentos e outros temperos e flavorizantes naturais (folhas, raízes, cascas, sementes, etc);

2. Óleos essenciais, oleoresina (livres de sementes), usados em conjunto com condimentos, temperos e flavorizantes;

3. traços de minerais ("Trace Minerals") acrescentados a rações de animais.

A FDA em 1970 passou a por uma restruturação afim de atender o acúmulo de problemas decorrentes do uso de novos produtos químicos afeto às áreas de alimentos e medicamentos. (11,15,34,53,61,77,83,111,118,125,148,171,194,195,199)

15.3 LEGISLAÇÃO NO CANADÁ

Neste país foi executada uma revisão completa das regulamentações sobre a Lei de Alimentos e Drogas, elaborada uma lista de preservativos de quatro classes.

Tornou-se uma transgressão às regulamentações utilizar-se como preservativo de alimento qualquer substância que não uma daquelas definidas nas listas autorizadas, instituídas em 1949. Todavia, regulamentações estabelecendo corantes alimentares permitidos, datam de 1920. As regulamentações Canadenses de Alimentos e Drogas foram emitidas de forma completa e então atualizadas em 10 de agosto de 1955. No Canadá pela Lei de Alimentos e Drogas, estabeleceram-se as disposições relativas à segurança do alimento, que em síntese são as seguintes:

1. Não pode ser comercializado nenhum artigo alimentício que tenha nele ou sobre ele qualquer substância tóxica ou prejudicial;

2. ninguém poderá rotular, empacotar, processar, vender ou fazer propaganda de qualquer alimento; de maneira a criar falsa impressão com relação a suas características, valor, quantidade, mérito ou segurança;

3. a fiscalização, da Diretoria de Alimentos e Drogas, pode a qualquer tempo, apreender e suspender pelo tempo que fôr necessário qualquer produto alimentício, sobre o qual haja suspeita fundada de violar ou transgredir qualquer disposição da Lei de Alimentos e Drogas. (17, 64, 163)

15.4 CÓDIGO LATINO-AMERICANO DE ALIMENTOS

Está em estudos um Código Latino-Americano de Alimentos, cujo ante-projeto foi elaborado extra-oficialmente por um Comitê do Congresso dos Estados Unidos. Um Comitê especial latino-americano recebe sugestões, comentários e críticas sobre as disposições do código. São também fornecidas consultas e informações a organizações latino-americanas, públicas ou privadas, sobre legislação de alimentos.

Tem a organização como objetivo estabelecer convenções de mútua cooperação com organizações profissionais interessados na matéria. É intenção elaborar um manual de métodos de análises que esteja em harmonia com o Código.

Existe um comitê constituído de cientistas indicados pelas nações latino-americanas. Informações mais detalhadas sobre as atividades atuais podem ser obtidas na Divisão para as Repúblicas Americanas do Bureau de Comércio Estrangeiro, do Departamento de Comércio dos Estados Unidos, Washington, D.C. (17, 33)

15.5 LEGISLAÇÃO DO REINO UNIDO

No Reino Unido a adulteração se generalizou com a Revolução Industrial, quando os homens abandonaram o campo pela cidade e passaram a se utilizar de alimentos preparados e vendidos por terceiros. O alimento mais adulterado até o século XIX foi o pão. A crescente demanda pública do pão branco levaram os padeiros a acrescentar na farinha agentes alvejantes. Por outro lado, a escassez do trigo levaram os padeiros a produzir o pão com o uso de farinha de centeio, cevada, aveia e até de batata.

Foi para coibir a fraude concernente ao pão e outros alimentos que o Parlamento Britânico, em 1880, votou a Lei de Adulteração de Alimentos e Bebidas. Por esse ato tornou-se uma transgressão, a venda de qualquer alimento que fosse adulterado ou em mau estado de conservação.

Disciplinava então, a venda de alimentos, leis especiais como a Lei de Alimentos e Drogas de 1875, emendada em 1890. Somente através da Lei de Alimentos e Drogas, de 1938, é que passou o Reino Unido a ter uma real consolidação de suas numerosas emendas, adições, atos parlamentares variados e esparsos, relativos a alimentos. Esta lei proibiu a adição de substâncias a alimentos, que os tornassem prejudiciais à saúde. A adição de preservativos a gêneros alimentícios foi severamente controlada desde a emissão das Regulamentações de Saúde Pública, de 1925. Uma lista que enumerava a matéria corante permitida foi substituída

* Reino Unido compreende a Grã Bretanha propriamente dita (The United Kingdom).

por uma lista curta de compostos proibidos pelas Regulamentações de Material Corante em Alimentos, de 1957. O uso de anti-oxidantes em alimentos foi regulado desde 1958, pelas Regulamentações anti-oxidantes em alimentos. A Regulamentação de Preservação de Alimentos, em vigor em julho de 1962, relaciona os preservativos legalmente permitidos.

Atualmente quase todo produto alimentar à venda no mercado varejista do Reino Unido está livre de adulterações prejudiciais.

Métodos de manufatura aperfeiçoados e um público esclarecido sempre aumentado, fizeram sua parte contribuindo, juntamente com a legislação, para assegurar ao público britânico alimento bom, puro e limpo. (17,37,64)

15.6 LEGISLAÇÃO DA ALEMANHA-OCIDENTAL

A Lei de Alimentos procura proteger os consumidores, dos alimentos prejudiciais à saúde, deteriorados, adulterados ou imitados ou classificados enganosamente, enquanto a Lei de Qualificação de Mercadorias exige providenciar melhor qualidade do produto em potencial de maior mercado.

Uma Comissão da Alemanha Ocidental está elaborando o "Deutches Lebensmittelbuch", um estudo da composição de alimentos, suas características, identificação, análise, padrões, incluindo produtos brutos e manufaturados. Essa comissão também vai fazer a revisão do amplo campo de aditivos alimentícios. Um livro de referência similar, "Deutches Nahrungsmittelbuch" está disponível na Alemanha

desde o início do século (1902-1905). Uma publicação quase idêntica está sendo preparada na Áustria, o "Codex Alimentarius Austriacus". O Conselho Europeu iniciou a compilação de um código similar, para alcançar maior uniformidade entre os países, para benefício do comércio internacional de alimentos. (17,37,64)

15.7 CODEX ALIMENTARIUS

Uma conferência sobre Padrões de Alimentos entre a FAO e WHO realizada em Genebra em 1962, procurou estabelecer normas para uma comissão permanente com a finalidade de promover padrões alimentícios internacionais e preparar uma coleção de tais padrões a ser conhecido como Codex Alimentarius. O objeto deste trabalho é proteger a saúde dos consumidores e assegurar a prática correta no comércio alimentício.

A Comissão Mista FAO/OMS do Codex Alimentarius foi criada para efetuar o Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentares. A Comissão é formada por Estados Membros e Estados Associados da FAO ou da OMS que ham manifestado a estas organizações seu desejo de serem considerados Membros. Em 1º de abril de 1973, 99 países eram Membros da Comissão. Outros países que participaram dos trabalhos da Comissão ou de seus órgãos auxiliares na qualidade de

observadores serão provavelmente Membros em um futuro próximo.

O Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentares tem por objeto o estabelecimento de normas internacionais aplicáveis aos alimentos e destinadas a proteger a saúde do consumidor, assegurar práticas equivalentes ou padronizadas no comércio mundial e, mediante sua aceitação pelos governos, harmonizar as legislações nacionais em matéria de alimentos e facilitar assim o comércio internacional. Além de formular os critérios de composição e regular os rótulos, estas Normas Alimentares contêm disposições em matéria de higiene dos alimentos, aditivos alimentares, resíduos de pesticidas e outros contaminantes, métodos de análises e de colheita de amostras.

O Comitê Misto FAO/OMS do Codex sobre Aditivos Alimentares é um órgão auxiliar, intergovernamentalmente que assessora a Comissão Mista do Codex Alimentarius sobre todas as questões relativas aos aditivos alimentares. Ela reúne em média anualmente e apresenta informações à Comissão do Codex Alimentarius.

O Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares está encarregado entre outras atribuições, de:

a) aprovar ou estabelecer doses permitidas de emprego para diversos aditivos alimentares e doses máximas permitidas para os contaminantes em determinados produtos alimentícios;

b) preparar listas de aditivos alimentares e contaminantes para sua avaliação toxicológica pelo Comitê Misto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares;

c) examinar normas de identidade e de pureza dos Aditivos Alimentares;

d) estabelecer métodos de análises para sua determinação nos alimentos.

O Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares funda suas decisões nos dados fornecidos pelos governos membros e nas recomendações e avaliações do Comitê Misto FAO/OMS, de Peritos em Aditivos Alimentares.

As conclusões dos peritos, estabelecendo ingestões diárias admissíveis (IDA) e especificações químicas para os aditivos, são publicadas como informes ou como monografia da OMS, como a série de informes técnicos da Organização Mundial de Saúde e a série WHO/Food Add^{*}, respectivamente e com a série de informações da FAO sobre reuniões sobre nutrição. O Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares se funda nas opiniões e recomendações do Comitê Misto FAO/OMS, de Peritos em Aditivos Alimentares, para decidir se determinadas substâncias a serem adicionadas a alimentos são ou não inócuas.

Os Comitês de Produtos do Codex propuseram à Comissão, várias sugestões relativas a aditivos alimentares que figuram nas Normas sobre Produtos do Codex.

* Food and Drug Administration.

As disposições sobre aditivos alimentares incluídas nas Normas Internacionais consistem numa lista, que não é definitiva, representando tão somente a situação existente em 1º de abril de 1973. Conforme a Comissão passe a adotar novas normas sobre produtos, nas quais se incluem disposições sobre aditivos alimentares, será alterada, a lista de produtos aprovados.

Espera-se que o "Codex Alimentarius" promova a padronização dos gêneros alimentícios nas diferentes partes do mundo, ajude a harmonizar os padrões existentes e o desenvolvimento posterior do comércio mundial de alimentos.

Particular atenção deverá ser dada aos aditivos alimentícios e contaminantes. O Codex está planejado para abranger todo o âmbito dessas substâncias, que afete todo alimento processado para ocupar-se com regras de higiene alimentícia, especialmente em países tropicais.

Alimentos para Bebês: Os peritos da FAO/WHO frisam que os alimentos infantís onde quer que sejam, deveriam ser preparados sem o uso de aditivos, dada a menor capacidade do organismo infantil à defesa contra a intoxicação.

Se, todavia, o uso de aditivo em alimento infantil for necessário, grande cuidado e vigilância deverão ser exercidos tanto na escolha do aditivo como no nível de seu uso.(35,36)

15.8 OS ADITIVOS NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA (19,20,21,22,23)

O código Nacional de Saúde teve seu advento com a Lei 2312, de 3 de setembro de 1954, estabelecendo normas gerais de defesa e proteção da saúde. Essa lei, entretanto, só foi regulamentada em 21 de janeiro de 1961, pelo Decreto 49.974-A. A legislação específica sobre aditivos, sobreveio com o decreto 5040, de 24 de janeiro de 1961, que estabeleceu normas regulamentadoras do emprego de aditivos químicos para bebidas e alimentos, cujas normas poderiam ser revistas periodicamente, consoante o disposto no art.25 "in fine". Este diploma foi alterado pelo decreto 691 de 13 de março de 1962, que introduziu modificações, principalmente na tabela de aditivos. Por último, legislando sobre aditivos alimentares de maneira específica e ampla, adveio o decreto 55.871, de 26 de março de 1965, que alterando o Código Nacional de Saúde, dispôs sobre "Aditivos para Bebidas e Produtos Alimentares".

O decreto 55.871, em seu art. 25, institui uma Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos (C. P.A.A.) vinculada ao Ministério da Saúde, com a competência de elaborar e rever a lista dos aditivos, fixando os respectivos limites de tolerância, estabelecendo padrões de identidade e qualidade, através de suas resoluções e deliberações, encaminhadas diretamente aos órgãos oficiais para publicação. As resoluções da C.P.A.A., que se reúne no período de fevereiro a novembro de cada ano, ordinariamente duas vezes por mês, produzem seu efeito na data da sua publicação em órgão oficial, como qualquer disposição de lei,

salvo os casos em que a própria C.P.A.A. fixar praxe especial (art. 26 § 4º).

Em 21 de outubro de 1969, foi editado o decreto-lei 986, que instituiu normas básicas sobre alimentos, abrangendo inclusive os aditivos, que distingue em intencional e incidental, conceituando-os. Esse decreto, todavia, manteve em vigor o decreto 55.871 ressaltando o disposto nesse decreto-lei 986, e as tabelas a ele anexas com as alterações adotadas pela extinta Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos e pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, passou a competência de aprovar o emprego de aditivo intencional e o limite de sua utilização bem como a de regular o emprego de substâncias materiais, artigos, equipamentos ou utensílios suscetíveis de cederem ou transmitir resíduos para os alimentos, de acordo com o disposto nos arts. 24 a 26 do citado Decreto-lei 986, de 21/10/1969.

Tal como a extinta Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos (C.P.A.A.) a Comissão de Normas e Padrões para Alimentos passou a elaborar e rever a lista de aditivos estabelecendo padrões de identidade e qualidade, através de resoluções e deliberações, com as atribuições estabelecidas no art. 25 do Decreto 55.871.

Pela resolução nº 22/75, publicado no Diário Oficial de 17/2/1976, a citada Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, modificou a Tabela V anexa

ao Decreto 55.871, de 26/3/1965, "adotando os códigos de rotulagem indicados na Tabela anexa à presente Resolução", que é a seguinte:

Tabela 17

Código de Rotulagem	
1. <u>Acidulante</u>	D.O.U- 17.2.76
Ácido adípico	H.I
Ácido cítrico	H.II
Ácido fosfórico	H.III
Ácido fumárico	H.IV
Ácido glicônico	H.V
Ácido glicólico	H.VI
Ácido láctico	H.VII
Ácido málico	H.VIII
Ácido tartárico	H.IX
Glucona delta lactona	H.X
2. <u>Antioxidante</u>	
Ácido ascórbico	A.I
Ácido cítrico	A.II
Ácido fosfórico	A.III
Ácido nordihidroguaiarético	A.IV
Butil-hidroxianisol (BHA)	A.V
Butil-hidroxitolueno (BHT)	A.VI
Citrato de monoisopropila	A.VII
Fosfolipídios (lecitina)	A.VIII
Galato de propila ou de duodecila ou de octila	A.IX
Resina de Guáico	A.X

continua

continuação

Tocoferóis	A.XI
Etileno-diamino-tetracetato de cálcio e dissódico (EDTA)	A.XII
Citrato de monoglicerídio	A.XIII
Terciobutil hidroxiquinona (TBHQ) - Obrigatória a declaração por extenso	

3. Antiumectante

Carbonato de cálcio	AU.I
Carbonato de magnésio	AU.II
Fosfato tricálcio	AU.III
Citrato de ferro amoniacal	AU.IV
Silicato de cálcio	AU.V
Ferrocianeto de Sódio	AU.VI
Alumínio silicato de sódio	AU.VII
Dióxido de silico	AU.VIII

4. Aromatizante-Flavorizante

Essências naturais	F.I
Essências artificiais	F.II
Extrato vegetal aromático	F.III
Flavorizante quimicamente definido	F.IV

5. Conservador

Ácido benzóico	P.I
Ácido bórico	P.II

Continua

Ésteres do ácido p-hidroxibenzóico	P.III
Ácido Sôrbico	P.IV
Dióxido de enxofre e derivados	P.V
Antibióticos: oxitetraciclina e clo rotetraciclina	P.VI
Nitratos	P.VII
Nitritos	P.VIII
Propionatos	P.IX
Ácido dehidroacético (dehidroaceta- to de sódio)	P.XI

6. Corante

Corantes naturais	C.I
Corantes artificiais	C.II
Caramelo (Isento de declaração)	

7. Espessante

Ágar-agar	EP.I
Alginatos	EP.II
Carboximetilcelulose sódica	EP.III
Goma adragante	EP.IV
Goma arábica	EP.V
Goma caraia	EP.VI
Goma guar	EP.VII
Goma jataí	EP.VIII
Mono e diglicerídios	EP.IX
Musgo irlandês (caragena)	EP.X
Celulose microcristalina	EP.XI

Continua

8. Estabilizante

Fosfolipídeos	ET.I
Goma arábica	ET.II'
Mono e diglicerídeos	ET.III
Polifosfatos	ET.IV
Óleo vegetal bromado	ET.V
Citrato de Sódio	ET.VI
Lactato de sódio	ET.VII
Estearoil-2-lactil lactato de cálcio ou	
Estearoil 2-lactil lactato de sódio	ET.VIII
Estearato de propileno glicol	ET.IX
Agentes tamponantes	ET.X
Monopalmitato de sorbitana	ET.XI
Monoestearato de sorbitana	ET.XII
Triestearato de sorbitana	ET.XIII
Polisorbato 60	ET.XIV
Polisorbato 65	ET.XV
Polisorbato 80	ET.XVI
Polisorbato 20	ET.XVII
Polisorbato 40	ET.XVIII
Éster de goma ou goma éster	ET.XIX
Celulose microcristalina	ET.XX
Goma guar	ET.XXI
Acetato isobutirato de sacarose(SAIB)	ET.XXII
Estearato de polioxietileno glicol	ET.XXIII
Fumarato de estearila e sódio	ET.XXIV
Diacetil de tartarato de mono e diglicerídios	ET.XXV

Continua

Alginato de propileno glicol	ET.XXVI
Goma xantana	ET.XXVII
Fosfato dissódico	ET.XXVIII
Tartarato de sódio	ET.XXIX
9. <u>Edulcorante</u>	
Sacarina	D.I
10. <u>Umectante</u>	
Glicerol	U.I
Sorbitol	U.II
Dioctil sulfossucionato de sódio	U.III
Propileno glicol	U.IV
Lactato de sódio	U.V

16. CONCLUSÕES

Em decorrência da relevância do assunto que vimos tratando, sob o ponto de vista de Saúde Pública, a inspeção*, a análise e fiscalização de drogas e alimentos devem ser permanentes.

Com relação à análise de alimentos o que se verifica na prática é a existência de vários órgãos executando as mesmas atividades e invadindo ou usurpando um a competência do outro com desperdício de material humano e técnico. É necessário ainda que haja uma coordenação entre os órgãos que realizam as análises com o de fiscalização.

Devido à estrutura piramidal das diferentes Secretarias de Estado, o entrosamento entre os setores ligados ao alimento é quase impraticável. Esse entrosamento dependeria de uma série de providências de ordem administrativa como sejam: a autorização ou faculdade de diferentes setores da administração de se entenderem diretamente, sem as complexidades burocráticas de tramitação de papéis ou processos. Deve-se pois, planejar uma estrutura horizontal onde sejam superados os entraves burocráticos. Para tornar-se exequível esta estrutura horizontal seria interessante a criação de órgãos autônomos, subordinados a uma Coordenadoria com autoridade para delegar poderes e receber delegações também de poderes das autoridades de outros órgãos, como

*A inspeção de produtos alimentícios de origem animal é uma atividade sanitária que compreende entretanto, outras funções, como sejam, econômicas e policiais.(74)

os federais, dos Ministérios de Agricultura e da Saúde e também no tocante ao registro e orientação quanto à legislação básica sobre alimentos. Desta forma, dentro da organização federativa do país, teríamos no Estado, um órgão com comando amplo e investido de poderes para coordenar, orientar e fiscalizar o Alimento e Drogas em tudo o que interessa à Saúde Pública, de forma imediata e efetiva.

Todavia, em face do estágio de desenvolvimento atingido pela indústria alimentícia e farmacêuticas em nosso Estado, impõe-se com urgência a criação de um organismo autônomo devidamente estruturado e aparelhado, para atender às nossas necessidades neste setor específico com a finalidade de orientar as indústrias, tendo em vista a defesa do consumidor e a proteção de sua saúde. Esse órgão cuja criação sugerimos constituiria um Laboratório de Referência, na forma recomendada pela Organização Mundial de Saúde (140) que assinala que quando um laboratório de Saúde Pública atinge a um dado desenvolvimento, dentro da sua especialidade, passa a constituir um laboratório de referência.

No que diz respeito à organização de um Instituto de Análises de Alimentos e Medicamentos, poderá servir de modelo a Food and Drug Administration (FDA - USA), cuja atuação tem sido de grande e inestimável proveito tanto para os Estados Unidos, como para grande número de Nações, inclusive o Brasil, que adotam suas resoluções e padrões pelo mérito que lhes atribuem.

A Food and Drug Administration separou-se oficialmente do Serviço de Proteção ao Consumidor e Saúde Ambiental e tornou-se um Departamento de Saúde diretamente ligado ao órgão federal HEW (Department of Health Education and Welfare), em fevereiro de 1970.

A reorganização da FDA foi motivada principalmente pelo crescente número de problemas afetos às diferentes áreas tais como a variedade de novas drogas utilizadas, a extensa lista de aditivos alimentares ou aditivos para alimentos geralmente reconhecidos como seguros (GRAS) e pelas injunções relacionadas com questões internas e externas. (11,15,34,53,61,75,77,111,118,125,148,171,194,195)

SUMÁRIO

Procuramos neste trabalho dar uma visão geral sobre os aditivos intencionais sob o aspecto toxicológico, uma vez que os acidentais são constantemente divulgados e discutidos pela imprensa e assim do conhecimento do grande público. Especialmente os pesticidas. Para por em evidência o número de substâncias químicas usados em alimentos manufaturados anexamos diversas tabelas de classificação de aditivos.

Tivemos, ainda, a preocupação de levantar dados bibliográficos principalmente relacionados com os aditivos que segundo PAINTER e KILGORE (146) possivelmente têm poder carcinogênico, mutagênico e teratogênico, tais como ciclamatos, sacarina, nitrato (nitritos) e alguns corantes e flavorizantes sintéticos e naturais.

Concluimos pela necessidade de uma reestruturação de nossos órgãos ligados ao alimento, em face do desenvolvimento da indústria alimentícia nas últimas décadas a exemplo do que ocorreu nos Estados Unidos com a Food and Drug Administration conforme se conclui da bibliografia relacionada, especialmente das revistas editadas por aquele órgão FDA Papers* de 1970.

* Atualmente FDA Consumer.

SUMMARY

In this work, the author attempts to present an overview of those additives used intentionally in foods, considering their toxicological aspects. Those additives termed "accidental additives" will not be treated by this work since they have been widely divulged and discussed by the press and are, specially in the case of pesticides, widely known to the public. In order to demonstrate the number of chemical substances used in processed foods, various tables which classify the additives have been included.

Furthermore, can has been taken to present bibliographic data, principally related to those additives which, according to PAINTER and KILGORE (146), possibly have carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects. Such additives are cyclamates, saccharines, nitrates, (nitrites) and some colorings and flavorings, both synthetic and natural.

The conclusion remarks on the need for a restructuring of our organizations connected with food processing in light of the marked development of the food industry in the last decades. The example of the changes made within the Federal Food Drug Administration (FDA) of the United States is given, corresponding to the conclusions drawn from the related bibliography, particularly the magazine edited by the organization itself, the FDA Papers* of 1970.

* At present titled the FDA Consumer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKER, L. - Enzymatic reactions in foods of low moisture content. Advanc. Food Res., 11:263-317, 1962.
2. ALLAVENA, S. & CAVALLARO, A. - Contributo alla ricerca ed alla determinazione di idrocarburi aromatici policiclici mediante spettrofotometria infrarossa. Boll. Lab. Chim. Prov., 19(6):840, Set./Ott. 1968.
3. ALMEIDA, W. - Curso de toxicologia aplicada. São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP, 1971. (mimeografado).
4. ALMEIDA, M.E.W. & SIMÃO, A.M. - Aminoácidos de hidrolisados de proteína de soja: dosagem de ácido glutâmico. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 32:105-112, 1972.
5. AMERICAN Public Health Association - Chemicals introduced in the production of foods. Year Book of Amer. J. Publ. Hlth., 40:5, 1960.
6. ASHTON, A.B.; GANGELMAN, R. & TROWILL, J.A. - Effect of food deprivation upon elation of saccharin drinking following a temporary shift to water. Psychonomic Sci. Sect. Anim. Physiol. Psychol., 21(1):5-6, 1970. Apud Biol. Abstr., 52:74843 Abstr., 1971.
7. ASSOCIATION OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. - Official methods of analysis of the Association... 10 ed. Washington, D.C., A.O.A.C., 1965.

8. BAIER, W.E. - Tolerances: amendment and fact: Industry FDA adaptation to the recent amendment to the food drug act. Food Technol., 18(1):53-5, 1964.
9. BAKER, G.L. - High polymer pectins and their sterification. Advanc. Food. Res., 1:395-427, 1948.
10. BAUCHINGER, M. et alli - The genetic effect of cyclamate on human peripheral lymphocytes "in vivo".Dtsch. med. Wschr., 95(44):2220-2223, 1970. Apud Biol.Abs. 52:42194 abs., 1971.
11. BAILEY, D. - Anatomy of an FDA Workshop. FDA Papers, 4 (5). June, 1970.
12. BELILES, R.P. - Metais. In: CASARETT, L.J. & DOULL, J.- Toxicology: the basic science of poisons, New York, Macmillan, 1975. p. 454-502.
13. BEMILLER, J.N. - Starch amylose. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press, 1973.
14. BENNET, R. & EWART, J.A.D. - Reactions of acids with dough proteins. J. Sci. Food Agric., 13:15, 1962.
15. BERCH, I.B. - FDA'S intensified Drug inspection program. Food Drug - Cosmet. Law J., 25(2):101, 1970.
16. BINSTED, R. - Research associations in the United Kingdom. In: PETERSON, M.S. & TRESSLER, D.K. - Food Technology the world over. Westport, Conn., Avi, 1963. v.1 p. 245-49.

17. BORGSTROM, G. - Food microbiology and biochemistry. New York, MacMillan, 1968. v.2.
18. BOSUND, I. - The action of benzeic and salicylic acids on the metabolism of microorganisms. Advanc. Food Res., 11:331-51, 1952.
19. BRASIL. Leis e Decretos. Dec. Lei 50.040 de 21/01/1961. D.O.U. - 28/01/1961.
20. BRASIL. Leis e Decretos. Dec. Lei 55.871 de 26/03/1965. D.O.U. - 29/04/1965.
21. BRASIL. Leis e Decretos. Dec. Lei 209 de 27/02/1967. D.O.U. - 27/02/1967.
22. BRASIL. Leis e Decretos. Código Nacional de Saúde. Dec. Lei 986 de 21/10/1969. D.O.U. - 16/09/1969. Resolução relacionada com o Decreto. D.O.U. - 11/11/1969.
23. BRASIL. Leis e Decretos. Decreto Lei: Tabela de aditivos - revisão de 19/09/1970. D.O.U. - 14/05/1971.
24. BRAVERMAN, J.B.S. - Introduccion a la bioquimica de los alimentos. Barcelona, Omega, 1967.
25. BROCK, N.; DRUCKREY, H. & HUMPERL, H. - Die Erzeugung von Leberkrebs durch den Farbstoff 4-Dimethylamino-azobenzol. Ztschr.f.Krebsforsch., 50:431-456, 1940.
26. BRYAN, G.T.; ERTURK, E. & YOSHIDA, O. - Production of urinary bladder carcinomas on mice by sodium saccharin. Science, 168:1238-1240, 1970.
27. CARUGNO, V.T. & GIOVANNAZZI, S.G. - Determinazione del 3-4 Benzopyrene e dei altri hidrocarburi aromatici policiclici de mezzo de la cromatografia in fase gassosa. Il Tabacco, 63:285-292, 1959.

28. CASARES LOPES, R. - Tratado de bromatologia. 4^a ed. Madrid, Casares, 1968.
29. CASARETT, L.J. & DOULL, J. - Toxicology: the basic science of poisons. New York, MacMillan, 1975.
30. CHAPMAN, D.G. - Food additives. Canad.J.publ.Health., 61(5):391-95, 1970.
31. CHEN, J.O. & JUN, T. - Infrared studies of dicyclohexylamine. J. Ass. Off. Anal. Chem., 55(5):1015-1023 , 1972. Apud Biol. Abs. 55(4):23134 Abs. 1973.
32. CHICHESTER, D.F. & TANNER, J.F.W. - Antimicrobial food additives. In: FURIA, T.E. - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
33. CHILE. Servicio Nacional de Salud. Reglamento sanitario de los alimentos. Decreto 377, de 12/08/1960. Santiago, SNS, 1960.
34. CODY, W.F. - GMP Regulations. Food Drug Cosmetic Law J., 25(3):116, 1970.
35. COMISION DEL CODEX ALIMENTARIUS. Lista de aditivos evaluados a su enocuidad en el uso alimentario. Roma, FAO, 1974. Ser. 1º CAC/FAL.
36. COMISION DEL CODEX ALIMENTARIUS. Primer suplemento a la lista de aditivos evaluados en cuanto a su enocuidad en el uso alimentario. Roma, FAO, 1974. Ser. 1º CAC/FAL.
37. COMISION EUROPEEN Permanent de Recherches pour la protection des populations contre les risques d'intoxications. Mitt.Lebensmitt.Hyg., 48(4):259, 1967.

38. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1971. Evaluación de los aditivos alimentares. 15º Informe. Ginebra, 1972. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 488).
39. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1960. Evaluación de los peligros de carcinogenesis que entrañan los aditivos alimentarios. 5º Informe. Ginebra, 1961. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 220).
40. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1961. Evaluation of the toxicity of a number of antimicrobials antioxidants. 6º Informe. Ginebra, 1962. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 228).
41. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1957. Métodos de ensayo toxicológico de los aditivos alimentarios. 1º Informe. Ginebra, 1958. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 144).
42. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Roma, 1963. Normas de identidad y de pureza para los aditivos alimentarios y evaluación de su toxicidad: emulsificantes, estabilizadores, blanqueadores y maduradores. 7º Informe, Ginebra, 1964. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 281).
43. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1964. Normas de identidad y pureza para los aditivos alimentarios y evaluación de su

toxicidad: colores alimentarios y algunos antimicrobianos y antioxidantes. 8º Informe. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 309).

44. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Roma, 1965. Normas de identidad y de pureza para los aditivos alimentarios y evaluación de su toxicidad: diversas substâncias antimicrobianas antioxidantes, emulsificantes, estabilizadores, agentes para tratamiento de las harinas acidos y bases. 9º Informe. Ginebra, 1966. (Org. Mund. Salud. Ser. Inf. Tecn. 339).
45. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTS EM ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1955. Principios generales que regulam el empleo de aditivos alimentarios. 1º Informe. Ginebra, 1957. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 129).
46. COMMITTEE ON SPECIFICATIONS of Food Chemical Codex. Food Chemicals Codex. 2^a ed. Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1972.
47. COMMINS, B.T. - A modified method for the determination of polycyclic hydrocarbons. Analyst, 83:380-389, 1958.
48. CONFERÊNCIA MIXTA FAO/OMS SÔBRE ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1955. Informe, Ginebra, 1956. (Org. Mund. Salud Ser. Inf. Tecn. 107).
49. COOPER, R.L. - The determination of polycyclic hydrocarbons in town air. Analyst, 79:573-79, 1954.

50. CRAWFORD, D.L.; SINNHUBER, R.O. & ART, H. - The effect of methylation upon the antioxidant a chelation and dihydroquercetin in lard substrate. J. Food Sci., 26:139-145, 1961.
51. CROCKER, E.C. - Flavor series in Food Technology. New York, Mc Graw Hill, 1945.
52. CULLEN, J.W. - Effect of a polydipsia for saccharin glucose on NaCl appetite in the adrenalectomized rat. J. comp. Physiol. Psychol., 72(1):72-78, 1970. Apud Biol. Abs., 52:29423 abs., 1971.
53. DELMORE, F.J. & SLOAN, K.V. - Industry Associations and Self-Regulation. FDA Papers, 3(7) September, 1969.
54. DEMOLE, M. - Les cyclamates sont ils toxiques? Schweiz med. Wschr., 100(3):584-37, 1970. Apud Biol. Abs., 51:136634 abs., 1970.
55. DEPEW, F.M. - Evolution of a law. FDA-Papers, 2(5):10-16, 1968.
56. DEUEL Jr., H.J. et alli - Sorbic acid a fungistatic agent for foods. Metabolism of β -insaturated fatty with emphasis on sorbic acid. Food Res., 19:13-9 , 1954.
57. DI LOLLO, V. & MEYER, P.N. - Pattern of daily water consupction. Psychonomic Sci. Sect. Anim. Physiol. Psychol., 20(5):265-6, 1970. Apud Biol. Abs., 35.215 Abs., 1971.

58. DRUCKREY, H. & HAMPERL, H. - Lebensmittelfarben und Krebsversuche mit 2,4 Dioxiazobenzobenzol. ("Chryson"). Klin. Wschr., 28:289-95, 1950.
59. DUPIRE, F. - Symposium analysis of carcinogenic air pollutants. Washington, National Cancer Institute, 1962. p. 183 (Monograph 9).
60. EICHEBAUM, M. & HENGSTAMANN, - A specific and sensitive method for the determination of cyclohexylamine in biological fluids. Arch. Toxicol., 27(2):136-41, 1971. Apud Biol. Abs., 52:75392 abs., 1971.
61. ELKAS, R.W. - Revised good manufacturing practice regulations. Food Drug Cosmet. Law J., 25(2):78, 1970.
62. ERCHOFF, B. - Comparative effects of a purified diet and stock ration on cyclamate toxicity in rats. Apud Biol. Abs., 55(11):64004 Abs., 1973.
63. FABIAN, F.W. & WADSWORTH, C.K. - Experimental work on lactic acid in preserving pickles and pickle products. Food Res., 4(5):499-509, 1939.
64. FAO - Inspection y vigilancia de aditivos alimentarios. Roma, 1959-1969. (Séries 1-8).
65. FAZIO, T.; DAMICO, J.N.; HOWARD, J.W.; WHITE, R.H. & WATTS, J.O. - Gas chromatographic determination and mass spectrometry confirmation of N-nitrosodimethylamine in smoke processed marine fish. J. Agr. Food Chem., 19(2):250-6, 1971.

66. FAZIO, T. & HOWARD, J.W. - Collaborative study of a method for cyclohexilamine in cyclamates and artificially sweetened beverages. J. Ass. Off. Anal. Chem., 53(4):701-709, 1970.
67. FAZIO, T.; HOWARD, J.W. & HAENNI, E.O. - Survey of cyclohexilamine content of food products containing cyclamates. J. Ass. Off. Anal. Chem., 53(6):1120-1128, 1970.
68. FENNAROLI's Handbook of flavor ingredients. Versão rev. para o inglês de T.E. Furia e Bellance, N.- Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1971.
69. FIESER, L.F. & FIESER, M. - Química Orgânica. 3^a ed. México, Grijalbo, 1965.
70. FALVIN, M. & OCHOA, S. - Metabolism of propionic acid in animal tissues: enzymatic conversion of propionate to succinate. J. Biol. Chem., 229:965-1009, 1957.
71. FOOD NUTRITION BOARD. Food Protection Committee - The safety of artificial sweeteners in foods. Washington, 1955.
72. FOOD NUTRITION BOARD. The relation of surface activity to the safety of surfactants in foods. Washington, 1956. Pub. 463.
73. FOOD NUTRITION BOARD. The use of chemicals additives in food processing. Washington, 1956. Pub. 398.
74. FORJAZ, N.G. - Medidas propostas e respectivas justificativas. São Paulo, Diretoria da Produção Animal, s.d. (mimeografado).

75. FORMAN , H.I. - How the Chemical - Pharmaceutical. Industry views the Government's Patent Policy. Food Drug Cosmet. Law J., 25(4):204, 1970.
76. FRANKEL, E.N. - Hydroperoxides. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A. & SINNHUBEN, R.O. - Symposium on foods, lipids and their oxidation. Westport, Avi, 1962.
77. FREDIANI, H.A. - FDA's intensified Drug Inspection Program. Food Drug Cosmet. Law J., 25(3):131, 1970.
78. FRIEDMAN, L. et al. - Toxic response of rats to cyclamates in chow and semiscynthetic diets. J. nat. Cancer Inst., 49(3):751-64, 1972. Apud Biol. Abstr., 55(5):26974, Abstr., 1973.
79. FRITZ, H. & HESS, R. - Prenatal development in the rat following administration of cyclamate, saccharin and sucrose. Experientia, 24(11):1140-41, 1969. Apud Biol. Abstr., 51:9720, Abstr., 1970.
80. FRUTON, J.S. & SIMMONDS, S. - Bioquímica general. 2^a ed. Barcelona, Omega, 1961.
81. FURIA, T.E. et alli - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1960.
82. FURIA, T.E. - Sequestrants in food. In: Handbook of food additives. Cleveland, Chemical Rubber, 1968.
83. GEARY, N.L. - Self Certification of foods: a progress report. Food Drug Cosmet. Law J., 25(3):127, 1970.

84. CHIANI, P. & ACCAME, R. - Teratogenesis from cyclamates on chick embryos. Ricsci, 38(12):1260-6, 1968. Apud Biol. Abstr., 51:125881 Abstr., 1970.
85. GILBERT, R.M. - Persistence of palatability induced polydipsia. Psychon. Sci. Sect. Anim. Physiol. Psychol., 29(1):55-8, 1972. Apud Biol. Abstr., 55(8): 41084 Abstr., 1973.
86. GLICKSMAN, M. - Utilization of natural polysaccharide gums in the food industry: agar. Advanc. Food Res., 11:117-24, 1962.
87. GLICKSMAN, M. - Utilization of natural polysaccharides gums in the food industry: gum arabic. Advanc. Food Res., 11:170-80, 1962.
88. GLICKSMAN, M. & SAND, R.E. - Plant exudates: gum arabic. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press, 1973.
89. GOLDSTEIN, A.M. & ALTER, E.N. - Gum karaya. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. 2^a ed. New York, Academic Press, 1973.
90. GOLDSTEIN, A.M., ALTER, E.N. & SEAMAN, J.K. Seed Gums: guar gums. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. Industrial Gums: polysaccharides and their derivatives 2^a ed. New York Academic Press, 1973.

91. GOODMAN, L.S. & GILMAN - As bases farmacológicas da terapêutica. Trad. de Benjamin Gaspar Gomes. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1958.
92. GRACE, J. & RUSSEK, M. - The influence previous experience on teste behavior of dogs toward sucrose and saccharin. Physiol. Behav., 4(4):533-58, 1969. Apud Biol. Abstr., 51:10153 Abstr.
93. GREMINGER Jr., G.K. & SAVAGE, A.B. - Methylcellulose and derivates. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums polysaccharides and their derivatives. 13 ed. New York, Academic Press, 1973.
94. GRIFIN, W.C. & BEHRENS, R.W. - Apparatus for observing emulsions. Anal. Chem., 2:1076-8, 1952.
95. GRIFFIN, W.C. & LYNCH, M.J. - Polydric Alcohols. In: Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
96. HEID, J.L. & JOSLYN, M.A. - Fundamentals of food processing, operations ingredients, methods and packaging. Westport, Avi, 1967.
97. HISASHI, I.; KOJIMA, S.; SUENAGA, A. & INOUE, K. - Studies on synthetic sweetening agents: XVI metabolism of sodium cyclamate. Chem. pharm. Bull. 20(6):1093-1101, 1972. Apud Biol. Abstr., 55(10):58237 Abstr., 1973.
98. HOFFMAN, C.; SCWEITZER, T.R. & DALBY, G. - Fungistatic properties of the fatty acids and possible biochemical significance. Food Res., 4:539-45, 1938.

99. HOFFMAN, D. & WYNDER, E.L. - Symposium on the analysis of carcinogenic air pollutants. In: SAWICKI, E. T.; CASSEL, K. - Symposium analysis of carcinogenic air pollutants. Washington, National Cancer Institute 1962 (Monograph, 9).
100. HOWARD, J.W. & FAZIO, T.A. - A review of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. J. Agr. Food Chem., 17(3):527-31, 1969.
101. HOWARD, J.W.; FAZIO, T.; WHITE, R.H. & KITMECK, B.A. - Extraction and estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in total diet composites. J. Ass. Off. Anal. Chem., 51(1):122-9, 1968.
102. HOWARD, J.W.; TEAGUE, R.T.; WHITE, R.H. & FRY, B.E. - Estimación de los residuos de determinados compuestos polinucleares en disolventes comerciales utilizados para la extracción de aceites comestibles. J. Ass. Off. Anal. Chem., 49:595, 1966.
103. HOWARD, J.W.; TEAGUE Jr., R.T.; WHITE, R.H. & FRY, R. E. - Extraction and estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods.
104. JONES, P.S.; THIGPEN, D.; MORRISON, J.L. & RICHARDSON, A.P. - p-hydroxybenzoic acid esters as preservatives: the physiological disposition of the p-hydroxy benzoic acid its esters. J. Amer. Pharm., 45(4):268 73, 1956.

105. JOSLYN, M.A. & BRAVERMAN, J.B.S. - The chemistry and technology of pre-treatment and preservation of fruit and vegetable products. Food Res., 1:325, 1948.
106. JOSLYN, M.A. & HEID, J.L. - Food processing operations their management, machines, materials and methods. Westport, Conn. Avi, 1963. 2v.
107. JOSLYN, M.A. & LEICHTER, R.J. - Thiamine instability in experimental wet diets containing commercial casein with dioxide. J. Nutr., 96(1):89-93, 1968.
108. KAIZUMI, A. et alli - Cytogenetic study on toxic action of cyclamate and cyclohexilamine. Industr. Hlth., Bull., 9(4):188-93, 1971.
109. KANEDA, T.; SAKAI, H. & HISHI, I. - Nutritive values of toxicity of highly insaturated fatty acids. 2. J. Biochem., 42:561-73, 1955.
110. KLOSE, R.E. & GLICKSMAN, M. - Gums: cellulose derivatives. In: FURIA, T.E. - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
111. KNAUER, V.H. - Buyer's rights. Food Drug Cosmet. Law J., 25(1):48, 1970.
112. KUMMEROW, F.A. - Toxicity of heated fats. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.U. & SINNHOBEN, R.O. - Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, Avi, 1962.

113. LABUZA, T.P.; ACOTT, K.; TATINI, S.R. & LEE, R.Y.- Water activity determination a collaborative study of different methods. J. Food Sci., 41:910-6, 1976.
114. LABUZA, T.P.; TANNENBAUM, S.R. & KAREL, M. - Water content and stability of low moisture and intermediate foods. Food Technol., 24(5):35-42, 1969.
115. LAUGEL, P.; WENCKER, P.; WEILL, B. & HASSELMANN, M. - Contribution a l'étude de la contamination des aliments par le cadmium: evaluation des apports de Cadmium par la vaisselle. Ann. Fals. Exp. Chim., 69(741):473-87, Mai 1976.
116. LEANDRO MONTES, A. - Curso de bromatologia. Buenos Aires, Proel, 1964.
117. LEHNINGER, A.L. - Bioquímica: componentes moleculares das células amido. Trad. de R. Magalhães Jr. et alli. São Paulo, Edgard Blucher, 1976. v.2.
118. LEY, H.L., Jr. - Progress in consumer protection. Food Drug Cosmet. Law J., 25(1):29, 1970.
119. LITCHFIELD, M.H. & SWAN, A.A.B. - Cyclohexylamine production and physiological measurements in subjects ingesting sodium cyclamate. Toxicol. appl. Pharmacol., 18(3):535-41, 1971. Apud Biol. Abstr., 52: 93067, Abstr., 1971.
120. LUCK, E. - Acido sôrbico como agente de conservação de alimentos. Lebensm. u. Gerichtl. Chemie., 5: 115, 1961.

121. LUCKEY, T.D. - Introduction to food additives. In: FURIA, T.E. - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
122. LUNDBERG, W.O. - Mechanisms. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A. & SINNHUBEN, R.O. - Symposium on foods lipids and their oxidation. Westport, Avi, 1962.
123. MACINTOSH, F.C. - The toxicity of diphenyl and o-phenyl phenol. Analyst, 70:334, 1945.
124. MACNEELY, W.H. & PETTIT, D.J. - Algin. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. 2. ed. New York, Academic Press, 1973.
125. MALEK, F.V. - Analysis and Recommendations. FDA Organizational Review. Food Drug Cosmet. Law J., 25(1):22, 1970.
126. MARTIN, E.W. & COOK, E.F. - Remington's practice of pharmacy. 11^a ed. Easton, Mack, 1956.
127. MATSUO, N. - Nutritional effects of oxidized and thermally polymerized fish oils. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A. & SINNHUBEN, R.O. - Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, Avi, 1962.
128. MATTHEWS et alii - β -hydroxybenzoic acid esters as preservatives acute and chronic toxicity in dogs, rats and mice. J. Amer. Pharm. Ass., 45(4):260-67, 1956.

129. MATZ, S.A. - Water in foods. Westport, Connecticut, Avi, 1965.
130. MEAD, J.F. - Digestion and absorption antioxidantized lipids. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A. & SINNHUBER, R. O. - Symposium on foods and their oxidation. Westport, Connecticut, Avi, 1962.
131. MEER, G.; MEER, W.A. & GERARD, T. - Plant exudates: gum tragacanth. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J. N. - Industrial gums polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press, 1973.
132. MELNICK, D.; LUCKMANN, F.H. & GOODING, C.M. - Sorbic acid as a fungistatic agent for foods: metabolic degradation of sorbic acid in cheese by molds and the mechanism of mold inhibition. Food Res., 19:44-57, 1954.
133. MICKELSON, O. - Is Toxicology enough for a food protection program. J. Am. Diet. Ass., 33:4, 1957.
134. MRAK, E.M. - Preservatives in Food. Apud DESROSIER, N. W. - The Technology of food preservation. Westport, Conn., Avi, 1970. p. 493.
135. MUFSON, E.J. & WAMPLER, R.S. - Weight regulation with palatable food and liquids in rats with lateral hypothalamic lesions. J. comp. Physiol. Psychol., 80 (3):382-92, 1972.
136. MUNOZ, J.E. - Ciencia de la alimentación. Quito, Universitária, 1963.

137. NEWS Notes. Food Technol., 30(4):99, 1976.
138. NOONAN, J. - Colour additives in food. In: FURIA, T. E. - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
139. NOVELLI, A. - Química Orgânica. Buenos Aires, Ateneo, 1953, v.2, p. 138-9.
140. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. Comité de Expertos en servicios de Salud Publica, Ginebra, 1961. Planificación, organizacion y administracion de un servicio nacional de laboratorio de salud publica. 39 Informe. Ginebra, 1962. (Ser. Inf. Tecn., 236).
141. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Examen de l'efficacité technologique de quelque antioxygène et synergistes. Genebra, OMS, 1972. Ser. Additifs alim., 3, 1972.
142. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Comité de Expertos de la Salud Publica relacionados con el uso de Antibióticos en los alimentos y en los Piensos, 1962. Ginebra, 1962. Informe. Ginebra, 1963. (Ser. Inf. Tecn., 260).
143. ORTEN, J.M.; KUYPER, A.C. & SMITH, A.H. - Studies on the toxicity of propil gallate and of antioxidant mixtures containing propil gallate. Food Technol., 2:308-16, 1948.
144. OSER, B.L. - Gaging the toxicity of chemicals in foods. Chem. Eng. News, 29:2808, 1951.

145. OSOL, A. & HOOVER, J.E. ed. - Remington's Pharmaceutical Sciences. 15. Easton, Penn., Mack, 1975.
146. PAINTER, R.R. & KILGORE, W.W. - Food additives. In: CASARETI, L. & DOULL, J. - Toxicology: the basic science of poisons. New York, MacMillan, 1975. p. 555-67.
147. PELLERIN, F. ed. - Les colorants naturels et de synthèse a usage pharmaceutique et alimentaire. 13.serie, Paris, Masson, 1964.
148. PENDERGAST, W.R. - FDA Procedures. Food Drug Cosmet. Law J., 25(4):191, 1970.
149. PERKINS, E.G. - Nutritional and chemical occurring in heated fats a review. Food Technol., 14:508-14, 1960.
150. PETERSON, E.B.; CHRISTENSENSEN, J. & HEMMINGSEN, P. - Furcellaran. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. 13^a ed. New York, Academic Press, 1973.
151. PHARMACOPÉIA dos Estados Unidos do Brasil. Oficializada pelo Decr.-Lei 17.509 de 4/11/1926. São Paulo, Editora Nacional, 1929.
152. PINTO, E. - O método do EHL para estabilizar emulsões. Química e Derivados, (119):22-25, jan./fev., 1976.
153. POWELL, E.L. - Starch amylopectin. In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press, 1973.

154. PRICE, J.M. et al. - Bladder tumors in rats fed cyclohexylamine or high doses of a mixture of cyclamate and saccharin. Science, 167(3921):1131-2, 1970. Apud Biol. Abstr., 51:90458 Abstr., 1970.
155. QUAST, D.G. & TEIXEIRA NETO, O.R. - Atividade da água em alimentos de teor intermediário de umidade. Col. Inst. Tecnol. Alim., 6(1):203-222, 1975.
156. QUAST, D.G. & TEIXEIRA NETO, O.R. - Moisture problems of foods in tropical climates. Food Technol., 30(5):98-105, 1976.
157. A REORGANIZATION OF FDA. FDA Papers, 4(1), 1970.
158. REPORTER, M.C. & HARRIS, R.S. - Effects of oxidized soybean oil on the vitamin A nutrition of the rat. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38:47-51, 1961.
159. REQUEJO, J.L.P. - Efeito "in vitro" de ciclamato de sódio sobre os cromossomos humanos. Sangre: Rev. Biol. Patol. Sang., 17(3):386-394, 1972.
160. RHEE, K.S. & BRATZLER, L.J. - Benzo-pyrene in smoked meat products. J. Food Sci., 35:146-9, 1970.
161. RHEE, K.S. & BRATZLER, L.J. - Polycyclic hydrocarbon composition of hand smoke. J. Food Sci., 33: 626, 1968.
162. ROL, F. - Seed gums: locust bean gum. In: WHISTLER, R. L. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press, 1973.

163. ROSE, D. - Canadá: food quality and sanitation government regulations. In: PETERSON, M.S. & TRESSLER, D. K. - Food technology: the world ever. Westport, Conn., Avi, 1963. v.1, p.358-61, p. 365-67.
164. RUBINI, M.F. - Noncaloric sweetening agents. Amer. J. Clin. Nutr., 21:600-44, 1968. Apud Sangre ,17:336-94, 1972.
165. SABRI, M.I.; SHARMA, S.K. & KRISHNA, C.R. - Growth inhibitory action of saccharin and cyclamate on rats receiving a poor rice diet. Brit. J. Nutr.,23(3): 505-9, 1969. Apud Biol. Abstr., 51:20522 Abstr., 1970.
166. SALANT, A.S. - Non nutritive sweeteners. In: FURIA, T. E. - Handbook of food additives. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1968.
167. SANJEEVA, R.M. & QUERSHI, A.B. - Induction of dominant lethals in mice by sodium saccharin. J. Med. Res., 60(4):599-603, 1972.
168. SAUSVILLE, T.J. - A new look at acidulant malic acid. Food Technol., 19(3):367-8, 1965.
169. SCHULTZ, H.G.; DAY, E.A. & SINNHUBER, R.D. - Symposium on foods lipids and their oxidation. West-ort, Avi , 1962.
170. SCHULTZ, H.G. & PILGRIM, F.J. - Sweetness of various compounds and its measurements. Food Res.,22: 206-13, 1957.

171. SEIDMAN, A.G. - New FTC approaches to Food Drug Cosmetic Problems. Food Drug Cosmet. Law. J., 25(4):172, 1970.
172. SILLIKEK, J.H.; GREENBERG, R.A. & SCHACK, W.R. -Effect of individual curing ingredients on curing ingredients on the self stability of canned cominuted meats. Food Technol., 12:551-54, Oct. 1958.
173. SLOAN, A.E. & LABUZA, T.P. - Production of water activity lowering ability of food humectants at high a_w . J. Food Sci., 41:532-35, 1976.
174. SMITH, F. & MONTGOMERY, R. - The chemistry of plants gums and mucilage. New York, Reinhold, 1959.
175. SOCIETY of Dyers and Colourists. Colour Index. 2^a ed. Bradford Society of Dyers and Colourists, 1958, v.1.
176. SOMMERS, L. - Applied Science and Engineering: the toxic potencial of trace metals in foods: a review. J. Food Sci., 39:215-7, 1974.
177. STOLTZ, D.R.; KHERA, K.S.; BENDALL, R. & AUNNER, S.W.- Cytogenetic studies with cyclamate and related compounds. Science, 167(3924). Apud Biol. Abstr., 52:2167, 1971.
178. STROUTHES, A. - Long range growth choice saccharin and consumption in rats. J. Comp. Physiol. Psychol., 73 (1):123-34, 1970. Apud Biol. Abstr., 52:74829 Abstr. 1971.

179. STUKEY, B.N. Antioxidants In: SCHULTZ, H.W., DAY, E.A. & SINNHUBEN, R.O. Symposium on foods lipids and their oxidation Westport Avi, 1962.
180. TANNENBAUM, S.R. - Curso de bromatologia. São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, 1971. (mimeografado).
181. TOOLEY, P. - Chemistry in industry food and drugs. London, John Murray, 1971.
182. TOTH, B. - A toxicity methods with calcium cyclamate for chronic carcinogenesis experiments. Tumori, 58 (3):137-142, 1972. Apud Biol. Abstr., 55(7): 38781, Abstr., 1973.
183. TOWLE, G.A. & CHRISTENSEN, O. Pectin In: WHISTLER, R.L. & BEMILLER, J.N. Industrial Gums: polysaccharides and their derivatives 2^a ed. New York, Academic Press 1973.
184. TROLLER, J.A. - Effect of water activity on enterotoxin B production and growth of Staphylococcus aureus. Appl. Microbiol., 21:435, 1971.
185. WALLACE, W.C.; LETHCO, E.J. & BROUWER, E.A. - The metabolism of cyclamate in rats. J. Pharmacol. Exp. Ther., 175(2):325-30, 1970. Apud Biol. Abstr., 1971.
186. WE MUST MOVE ON THE WORK FOR FDA. FDA papers 4(2):~~3~~1970
187. WEDGWOOD, P. & COOPER, R.L. - The detection and determination of traces of polynuclear hidrocarbons in industrial effluents and sewage. Analyst, 78:170-73, 1963.

188. WEINSTEIN, L. - Negative incentive contrast effects with saccharin. Vs. sucrose and partial reinforcement. Psychonomic Sci. sect. Amin. Physiol., 21(5): 276-278, 1970. Apud Biol. Abstr., 52:70292 Abstr., 1971.
189. WEINSTEIN, L. & COLUCCI, V.M. - Effects of magnitude of sucrose and saccharine on body weight. J. Psychol., 8(1):157-60, 1972.
190. WEISBURGER, J.H. - Chemical carcinogenesis- In: CASARETT, L.J. & DOULL, J. - Toxicology: the basic science of poisons. New York, MacMillan, 1975.
191. WHISTLER, R.L. - Factors influencing gum custers and applications. In: WHISTLER, R.J. & BEMILLER, J.N. - Industrial gums: polysaccharides and their derivatives. 2^a ed. New York, Academic Press, 1973.
192. WHISTLER, R.L. & SMART, C.L. - Polysaccharides chemistry. New York, Academic Press, 1953. p. 211.
193. WHITE, R.H.; HOWARD, J.W. & BARNES, C.J. - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke "flavors". J. Agr. Food Chem., 19(1):143-46, 1971.
194. WHITE, W.E. - Intensified Drug Inspection Program. Food Drug Cosmet. Law J., 25(4):197-203, 1970.
195. WHITE, W.E. - Effectiveness of the NAS-NRC Drug Effectiveness. Review Food Drug Cosmet. Law J., 25(2): 91, 1970.

196. WYSS, O. - Microbial inhibition by food preservatives.
Food Res., 1:373-91, 1948.
197. ZEMAN, J.J. et alii - Effect of material calcium cyclamate intake on cellular development in the young rat. Amer. J. clin. Nutr., 23(6):782-91, 1971. Apud Biol. Abstr., 1971.
198. ZUCKER, I. - Hormonal determinants of sex differences in saccharin preference food intake and body weight. Physiol. Behav., 4(4):595-602, 1969. Apud Biol. Abstr., 51:101327, Abstr., 1970.
199. Referência Adicional - Organograma.
FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - Organization chart: New District, New York, s.d. 1971. (mimeografado).