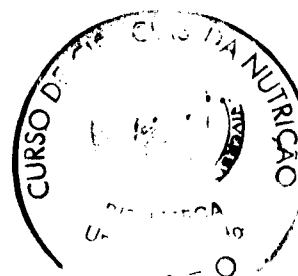


ARTUR ELISIO DE BRAGA DE MELO E CASTRO

A UTILIZAÇÃO DE CARRAGENATOS  
NA  
PRODUÇÃO DE FIAMBRE

CURSO DE CIENCIAS DA NUTRIÇÃO, UNIVERSIDADE DO PORTO

PORTO, 1991



## INDICE



<b>Introdução</b>	1
<b>I Parte</b>	
História	2
Descrição	2
Fontes e Colheita	2
Manufactura	3
Propriedades	5
Funcionalidade em Sistemas de Água	7
Toxicologia e Legislação	9
<b>II Parte</b>	
Introdução	10
Materiais e Métodos	10
Resultados e Discussão	12
Conclusão	13
<b>Bibliografia</b>	14

## INTRODUÇÃO

A utilização de carragenatos como aditivo alimentar, ainda que recente, tem vindo a aumentar significativamente. A sua capacidade para espessar, gelificar e estabilizar, permite que seja utilizado nas indústrias de produtos cárnicos, lácteos, sobremesas e até cosméticos.

Concretamente, no caso da indústria de carnes, a sua aplicação deve-se à proibição do uso de amidos na fabricação de fiambre e encontra-se prevista na legislação portuguesa, Portaria 833/89, NP-1735 e NP-1736 ambas de 1986.

O presente trabalho dividiu-se em duas partes. A primeira, mais teórica em que se procura dar a noção do interesse da aplicação deste produto num sistema de água, e a segunda em que se descreve um trabalho experimental de previsão do comportamento de dois geles na presença de uma solução de uso industrial para a fabricação de fiambre.

**I PARTE**

## HISTÓRIA

Ao longo dos tempos as algas vermelhas têm sido usadas em vários domínios. Como fonte de alimentação, existem referências que remontam a 600 anos A.C., na China. Os irlandeses utilizam-na há centenas de anos em preparações medicinais e pudins de leite. A partir do séc. XIX o conhecimento do seu uso espalha-se à Europa e Estados Unidos.

Contudo, foi desde o final da II Grande Guerra que um extracto de algas secas começou a ser produzido como substituto do agar japonês. Esse extracto foi chamado carragenato, carraghenan em inglês, derivado da localidade irlandesa Carragheen, local onde foi primeiro explorado.

## DESCRIÇÃO

O carragenato é um polissacarídeo de alto peso molecular constituído por ésteres sulfatados de potássio, cálcio, sódio, magnésio e amónio de galactose e copolímeros 3,6 - anidro-galactose. As hexoses são alternadamente ligadas no polímero por ligações glicosídicas  $\alpha$  -1,3 e  $\beta$  -1,4. A relativa proporção de catiões pode ser alterada durante o processamento, ao ponto de um se tornar predominante.

As variedades de algas aprovadas como fonte de extractos usadas na alimentação contêm várias quantidades de 3 tipos de carragenatos conhecidos como Kappa, iota e lambda. As diferenças entre estas fracções devem-se ao número e posições dos grupos ésteres sulfatados nas unidades repetidas de galactose.

## FONTES E COLHEITA

As algas que servem para a extracção deste produto, pertencem à família das GIGARTINACEAE e SOLIERACEAE da classe RHODOPHYCEAE, incluindo CHONDRUS CRISPUS, GIGARTINA espécies e EUCHEMA espécies.

Os principais fornecedores de algas para a indústria extractiva são os Estados Unidos, Irlanda, França e Canadá. Em Espanha, Norte de África e Portugal encontram-se também alguma espécies. (Fig.1)

Fig. 1

**Chondrus Crispus**

- . Também conhecido como Musgo Irlandês
- . Pequeno arbusto com cerca de 10 cm de altura
- . Colhido ao longo da Costa do Atlântico
- . A mais familiar das algas vermelhas
- . Fornece carragenatos de kappa e lambda

**Euchemia Espécies**

- . Arbusto espinhoso com cerca de 50 cm de altura
- . Colhido dos recifes de corais no Far East
- . Fornece carragenatos de kappa e iota

**Gigartina Espécies**

- . Cresce nas águas frias de todo o mundo
- . Arbusto que pode crescer 5 m de altura
- . Fornece mais carragenatos que qualquer outra espécie
- . Fornece carragenatos de kappa e lambda

**MANUFACTURA**

O carragenato constitui 2-7% da planta marinha e encontra-se entre as fibras celulósicas. A sua produção implica três fases, a saber: extracção em água, purificação e remoção da água. (Fig. 2)

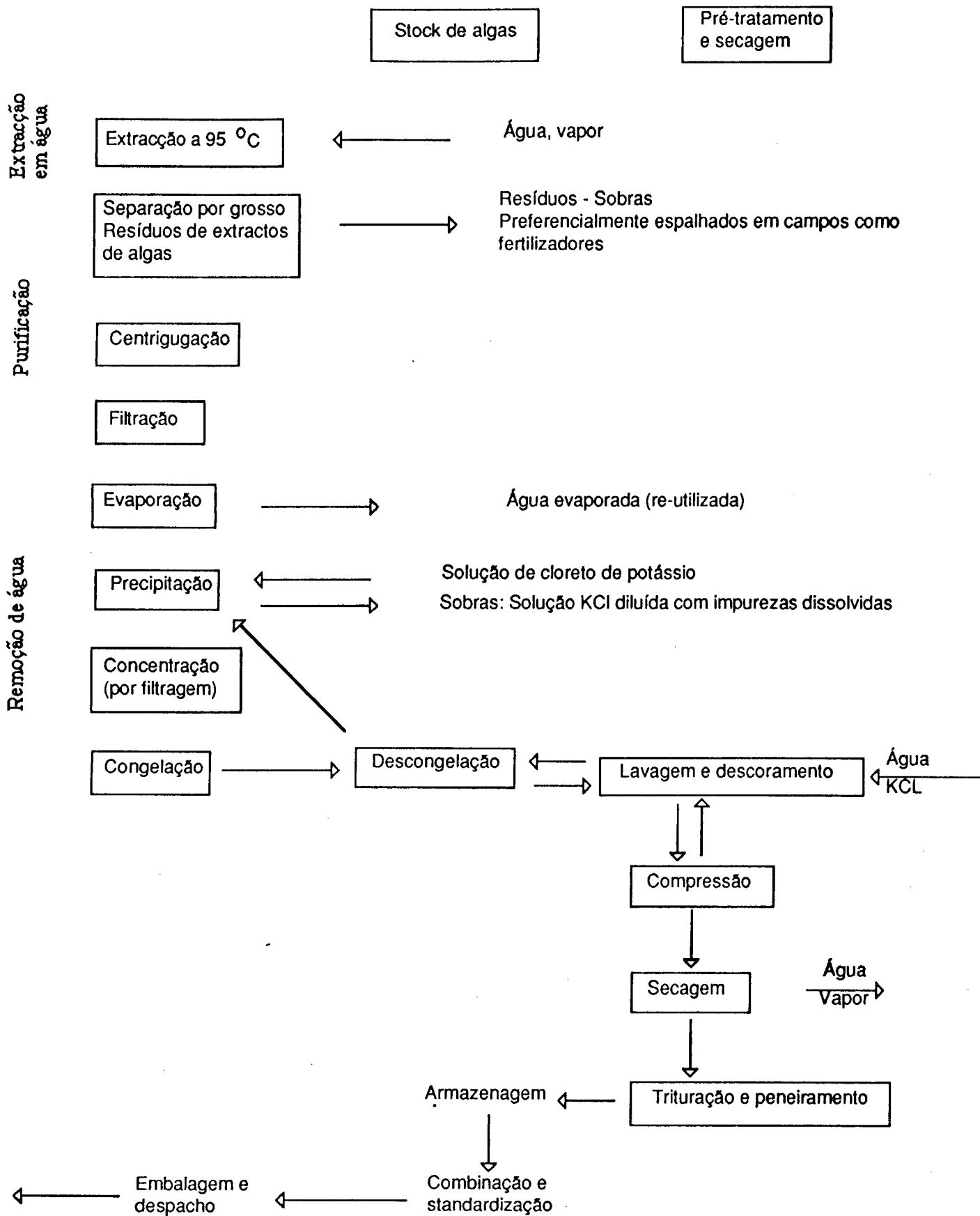


Fig. 2

## PROPRIEDADES

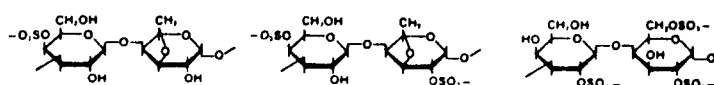
Baseado na sua estrutura química e relacionado com as suas "performances" e propriedades, os carragenatos dividem-se em 3 tipos principais: Kappa, iota e lambda. Contudo, os carragenatos comerciais normalmente contêm mais do que um destes tipos, como por exemplo, aquele que é extraído das algas CHONDRUS CRIPUS e que tem 60% da fracção Kappa e 40% da lambda, aprox.

### Propriedades dos carragenatos

#### Kappa

#### Iota

#### Lambda



### Solubilidade

água 80 °C	sim	sim	sim
água 20 °C	Na <sup>+</sup> sal solúvel	Na <sup>+</sup> sal solúvel	sim
	os sais K <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> e NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> engrossam	o sal Ca <sup>++</sup> engrossa para formar difusão tixotrópica	
leite 80 °C	sim	sim	sim
leite 20 °C	não	não	espessa
solução açúcar 50%	quente	não	sim
solução sal 10%	não	quente	quente
<b><u>Gelificação</u></b>			
gel mais forte	com ião K	com ião Ca	não gel
textura gel	frágil	elástica	não gel
tixotropia	não	sim	não
sineresis	sim	não	não
sinergismo com farinha semente de alfarroba	sim	não	não
<b><u>Estabilidade ácida</u></b>			
gel-pH>3.5	estável	estável	estável
<b><u>Tolerância de sal</u></b>	pobre	boa	boa



Kappa carragenato, é usado nos sistemas de água quando uma gelificação é necessária. Comercialmente são potássio e/ou cálcio carragenatos estandardizados com cloreto de potássio.

A força de gel aumenta com a adição de sais de potássio, assim como a temperatura de gelificação e, como efeito negativo, a sineresis. Quer isto dizer que, se juntarmos, por exemplo, cloreto de potássio temos simultaneamente duas alterações do gel positivas, o aumento da sua consistência e da temperatura em que se obtém a gelificação, e uma outra bastante negativa que é o aumento da perda de água após o aquecimento, sineresis. Esta última é muito importante, pois no fabrico do fiambre é a que determina o maior ou menor rendimento do produto final.

A adição de sais de sódio tem um efeito enfraquecedor da força de gel e reduz a temperatura de gelificação.

É constituído, aproximadamente, por 25% de ésteres sulfatados e 34% de 3,6-AG.

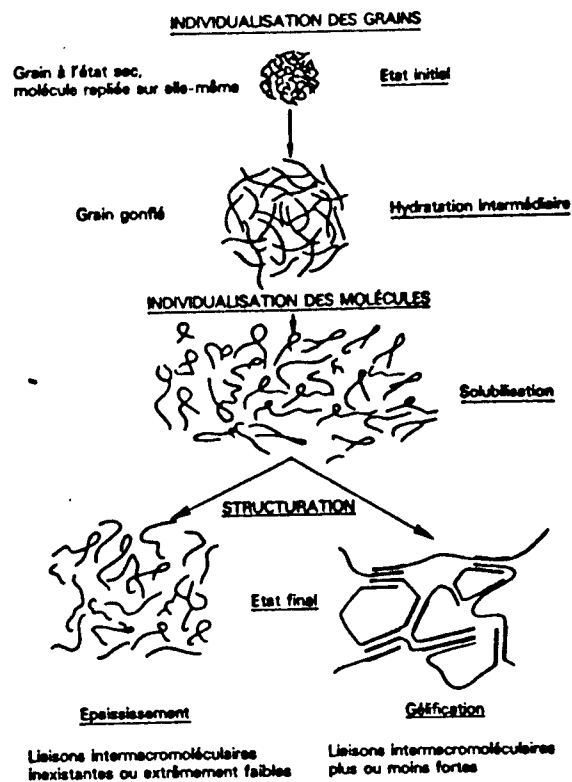
Iota carragenato, forma gel suave e elástico na presença de sais de cálcio. São livres de sineresis e mostram alta estabilidade ao aumento de calor. Evidenciam, também, propriedades tixotrópicas, quer dizer, refazem um gel quando este é rompido e desfeito.

É constituído aproximadamente, por 32% de ésteres sulfatados e 30% de 3,6-AG.

Lambda carragenato, é solúvel em frio e não gelifica, mesmo na presença de sais de potássio e cálcio. São usados como espessantes devido à sua capacidade de formar soluções altamente viscosas.

É constituído, aproximadamente por, 35% de ésteres sulfatados e pouco, ou nenhum 3,6-AG.

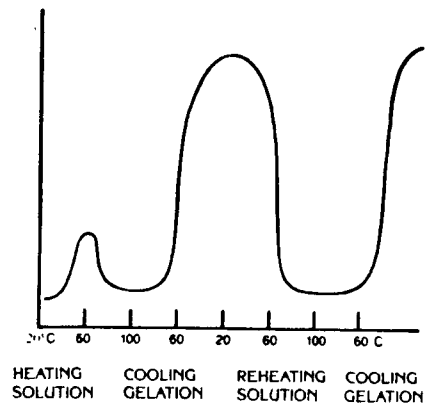
Certas macromoléculas dão somente soluções viscosas. Outras formam geles. A diferença entre estes dois estados, é que num gel as moléculas não estão livres como numa solução viscosa, estão organizadas e formam uma estrutura rígida que retém a água nas suas malhas. (Fig. 4)



Dispersão, solubilização e texturização dos hidrocolóides

Fig. 4

De entre os produtos que têm propriedades gelificantes, proteínas, amidos e hidrocolóides, a grande diferença entre eles é que os dois primeiros formam geles irreversíveis e os últimos formam geles reversíveis, isto é, sendo reaquecidos eles formam gel novamente por arrefecimento. (Fig. 5)

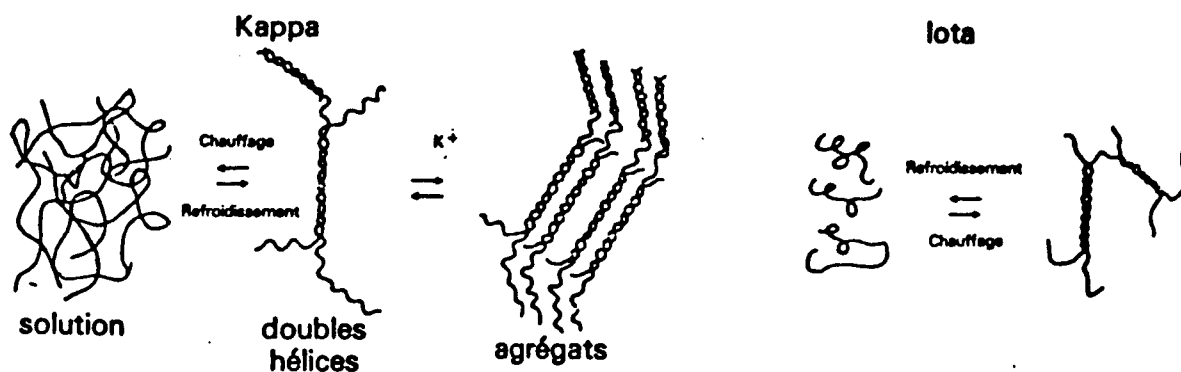


### Termoreversibilidade dos geles de água

Fig. 5

Excepção para o alginato de cálcio que forma um gel irreversível a frio.

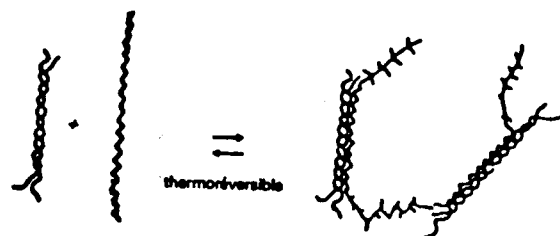
Nos sistemas gelificantes de Kappa e iota carragenatos, a reacção toma a forma de uma dupla hélice a qual forma uma matriz. Os geles formados são claros, caso do iota e ligeiramente opacos, sendo Kappa. Estes tornam-se claros adicionando açúcar. (Fig. 6)



### Sistemas gelificantes / gel de carragenato

Fig. 6

Adicioando farinha de alfarroba ao Kappa carragenato, há uma alteração das propriedades do gel formado, que se traduzem em um aumento da força de gel, diminuição da sineresis e um aumento da elasticidade. (Fig. 7)



### Sistema gelificante / gel de carragenato com farinha de semente de alfarroba

Fig. 7

## TOXICOLOGIA E LEGISLAÇÃO

O carragenato foi incluído pela Food and Drug Administration na primeira lista de composto GRAS (Generally Recognized as Safe), Federal Register, 1959. Dois anos mais tarde apareceu como aditivo alimentar. O Comité da FAO/OMS fixou em 1970 numa IDA (Ingestão Diária Admitida) de 50 mg/kg de peso corporal ou 3,5 gr/dia para um homem de peso médio igual a 70 kg.

Em Portugal é regulamentado o seu uso nos géneros alimentícios pela Portaria nº 833/89 de 22 de Setembro.

**II PARTE**

## INTRODUÇÃO

Pretendeu-se estudar o comportamento de dois geles, um de Kappa carragenato e outro de Kappa carragenato misturado com farinha de semente de alfarroba, na presença de uma solução tipo usada no fabrico de fiambre, vulgo salmoura.

Para melhor se compreender este trabalho, cabe referir as operações necessárias ao fabrico deste produto.

Uma vez desmanchado o animal, as partes nobres, perna e pá, são usadas para a preparação do fiambre. Após a recepção na zona de produção, colocam-se numa máquina injetora de multi-agulhas, onde previamente foi colocado a salmoura, processando-se a operação injeção. Uma vez terminada esta fase põem-se as peças num massajador onde se dispersa homogeneamente a salmoura e se iniciam as primeiras reacções químicas dos aditivos adicionados. Em seguida segue-se a pasteurização em moldes apropriados a temperaturas que oscilam entre 68 ° e 72 °C. É nesta fase que se dissolve o carragenato. Posteriormente é dado um choque térmico rápido, com abaixamento da temperatura para 4 °C, para evitar contaminações microbiológicas. É nesta altura que se forma o gel. O embalamento, armazenamento e distribuição, devem ser feitas a 4 °-6°C.

Durante o tratamento térmico as partículas de carragenato, a cerca de 15 °C, começam a absorver humidade. Com o aumento da temperatura para 50 °C começam a individualizar-se. A formação de uma malha para reter a humidade inicia-se a 60 °C. A formação de uma matriz rígida capaz de reter a água no seu interior dá-se com o choque térmico.

Nesta parte do trabalho fez-se, em laboratório, a previsão do comportamento dos dois tipos de geles.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se aditivos alimentares de acordo com o Food Chemical Codex e com a Portaria nº 833/89 de 22 de Setembro, que regulamenta o seu uso.

Na preparação dos geles utilizaram-se duas amostras de carragenatos. Uma referenciada por K-CGN, constituída por um Kappa carragenato, outra referenciada por K+LBG, constituída pela anterior misturada com farinha de semente de alfarroba. Usou-

se numa salmoura tipo de uso industrial que foi sempre a mesma. A ordem de dissolução dos ingredientes foi aquela que aparece na formulação.

Formulação:	1) Agua	- 100
	2) Fosfatos	- 3
	3) Sal refinado	- 3
	4) Nitrito de sódio	- 0,052
	5) Nitrato de potássio	- 0,156
	6) Dextrose	- 1,5
	7) Ascorbato sódio	- 0,2
	8) Monoglutamato sódio	- 0,2
	9) Carragenato	- 2

Preparou-se um total de 10 geles, metade de cada carragenato. Depois de dissolvidos todos os ingredientes, aqueceu-se em banho-maria a solução a 72 °C, mantendo a esta temperatura durante um minuto e colocando em seguida no refrigerador a 4 °C durante 24 horas.

As medidas instrumentais executadas foram aquelas que permitem prever o comportamento do fiambre fabricado com estas salmouras.

Utilizou-se um gelómetro de Bloom para medir a força necessária para levar o gel à ruptura,  $F_{max}$ , e para determinar a força necessária para penetrar no gel formado até 4mm,  $F_{gel}$ . Os valores são expressos em  $gr/cm^2$ . Estas medições têm interesse na previsão do comportamento, por exemplo, da fatia do fiambre depois de cortada, para controlar a maior ou menor dificuldade em se partir.

A viscosidade da salmoura foi medida utilizando um viscosímetro de Brookfield. Os valores são expressos em Cps. Esta medição dá-nos os valores para os quais é possível injectar a salmoura.

A sineresis é a determinação da perda de água durante o aquecimento. É dada, em percentagem, pela diferença entre o peso inicial e o peso final.

O pH mediu-se para controlo da salmoura, uma vez que à partida, não seriam de prever anomalias.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios obtidos com todos os geles preparados, foram aqueles que se seguem.

TABELA DE RESULTADOS

Gel preparado	Viscosidade	pH	F <sub>gel</sub>	F <sub>max</sub>	Sineresis
K-CGN	10,68	6,99	90	111	9,5
K+LBG	22,92	7,09	111	179	5,9

A incorporação de farinha de semente de alfarroba (LBG), produziu efeitos significativos nos parâmetros medidos.

A viscosidade aumentou bastante com a adição de 30% de LBG ao Kappa carragenato. Isto significa que, em termos de trabalho de produção do fiambre, é de prever uma maior dificuldade na injeção de salmoura.

Comparando os aumentos de F<sub>gel</sub> e F<sub>max</sub>, pode-se concluir que a adição de LBG ao carragenato provoca um gel mais compacto, F<sub>gel</sub> mais elevada, e mais elástico, F<sub>max</sub> mais elevada também.

Relativamente à perda de água durante o aquecimento, nota-se uma diferença razoável entre os dois geles. É de prever que, economicamente, o gel preparado K+LBG seja o mais atractivo para o fabricante.



## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos levam-nos a concluir que a opção de utilização destes dois hidrocolóides associados se mostra vantajosa na fabricação de fiambre.

Porém, tais resultados deviam ser confrontados com a aplicação industrial destes produtos, uma vez que é necessário estudar o seu comportamento de facto em conjunto com o músculo do animal, o equipamento usado industrialmente e ainda a adaptação do gel às variações nos ingredientes da salmoura, o sal refinado, por exemplo.

Ao contrário do que se passa com outros produtos concorrentes dos carragenatos, estes não transmitem quaisquer cheiro ou sabor e não interferem no processo de fixação da cor no produto final. Os amidos, e nomeadamente a fécula de batata, são características pelo tradicional sabor a batata que conferem ao produto. Estão proibidos na fabricação do fiambre da perna e da pá. As proteínas vegetais e animais mais usuais, soja e plasma, transmitem também um gosto característico ao fiambre, para além de interferirem na coloração do produto. São igualmente interditos no fiambre da perna e pá.

Resumindo, as vantagens da utilização dos carragenatos no fabrico do fiambre foram, na medida das possibilidades, aqui descritas e demonstradas. Porém, é de prever e concluir que terão de haver mais estudos capazes de rentabilizar ao máximo a utilização destes produtos quer em termos tecnológicos quer em qualidades do produto final.

**BIBLIOGRAFIA**

- COULSON J.M., RICHARDSON J.F.: "Tecnologia química, vol. II". 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979.
- DURAN L., FISZAN S.M., COSTELL E.: "Compression behaviour of Kappa-carragenan gels. Effects of addition of iota-carragenan and locust bean gum". Proceedings of 3rd International Conference Held at Wrexham, Clwyd, Wales, July 1985. Published by Elsevier Applied Science Publishers, Ltd, England, 1986.
- "Food chemical codex". 3rd edition. National Academy Press, Washington, D.C., 1981.
- FORREST J., ABERLE E.D., HEDRICK H.B., JUDGE M.D., MERKEL R.D.: "Fundamentos de la ciencia de la carne". Editorial Acribia, Zaragoza, España, 1979.
- GERHARDT U.: "Aditivos e ingredientes". Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- "Handbook of food additives". Editor Thomas E. Furia, 2nd edition. Published by C.R.C. press, Cleveland, Ohio, U.S.A., 1975.
- OAKENFULL D., SCOTT A.: "New approaches to the investigation of food gels". Proceedings of 3rd International Conference Held at Wrexham, Clwyd, Wales, July 1985. Published by Elsevier Applied Science Publishers, Ltd, England, 1986.
- REY D.K., LABUZA T.P.: "Characterization of the effect of solutes on the water-binding and gel strength properties of carragenan". Journal of Food Science, Volume 46, 1981.
- SERRÃO A.M.: "Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico". Livraria Nobel, S.A., São Paulo, Brasil, 1985.
- WINWOOD R., JONES S., MITCHELL J.R.: "Sprininess and viscoelasticity of gels". Proceedings of 3rd International Conference Held at Wrexham, Clwyd, Wales, July 1985. Published by Elsevier Applied Science Publishers, Ltd, England, 1986.

"Official methods of analysis of the association of official analytical chemists". Editor William Horwitz, 30th edition, Washington, D.C., U.S.A., published by A.O.A.C., 1980.

Folhetos Técnicos de: Compañía Española de Algas Marinas, SA  
España  
Iberagar - Sociedade Luso-Espanhola de Colóides Marinhos, SA  
Portugal  
Marine Colloids, inc.  
U.S.A.

Figuras adaptadas de: Fig. 1 - Compañía Española de Algas Marinas  
Figs. 2 e 5 - Marine Colloids  
Fig. 3 - Compañía Española de Algas Marinas  
Fig. 4 - Dept. CECA - SATIA  
Fig. 6 e 7 - Encyclopédie de la Charcuterie