



EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROCOLOIDES E EMULSIFICANTE NA ESTABILIDADE DE LICORES CREMOSOS

Raquel Mendonça Alvarenga¹; Letícia Mendonça Alvarenga²; Luciano José Quintão Teixeira³; Accácia Júlia Guimarães Pereira⁴; Evelyn de Souza Oliveira⁴

1. Doutora em Ciência de Alimentos pela Universidade Federal de Minas Gerais (raquelalvarenga@yahoo.com.br)
2. Doutoranda em Ciência de Alimentos da Universidade Federal de Minas Gerais
3. Professor Doutor do Depto de Engenharia de Alimentos do CCA/UFES
4. Professora Doutora do Depto de Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia/ Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte- MG. Brasil.

Recebido em: 06/05/2013 – Aprovado em: 17/06/2013 – Publicado em: 01/07/2013

RESUMO

Licor cremoso é uma emulsão formada por creme de leite, água, álcool, e ingredientes tal como açúcar, corantes, aromas e conservantes. A indústria produz licores de alta aceitação pelo consumidor, mas tem um grande desafio: assegurar a estabilidade física do produto durante o armazenamento, uma vez que a separação de fase é indesejável. O objetivo deste estudo foi investigar os efeitos do estabilizante citrato trissódico, de hidrocolóides (carboximetilcelulose, goma guar e xantana) e emulsificante (Tween) na estabilidade em emulsão de licores cremosos durante 45 dias. A formulação base continha leite condensado, açúcar, etanol, citrato trissódico, água e diferentes proporções de hidrocolóides. As formulações foram avaliadas quanto à separação de fases e tamanho das partículas. Melhores resultados foram observados para a formulação adicionada de 0,1% (w / w) de carboximetilcelulose.

PALAVRAS-CHAVE: licor cremoso, estabilidade, emulsão.

EFFECT OF HYDROCOLLOIDS AND EMULSIFIERS ADDITION IN STABILITY OF CREAM LIQUEURS

ABSTRACT

Cream liqueur is an emulsion formed by cream milk, water, alcohol and ingredients such sugar, colorings, flavors, and preservatives. The liqueur industry produces liqueurs with high acceptance by consumer but it has a big challenge: ensure the product physical stability during storage, since the phase separation is undesirable. The objective of this study was to investigate the effects of stabilizer trisodium citrate, hydrocolloids (Carboxymethylcellulose, guar and xanthan gum) and emulsifier (Tween) in emulsion stability of cream liqueurs during 45 days. The base formulation contained condensed milk, sugar, ethanol, trisodium citrate, water and different ratios of hydrocolloids. The formulations were evaluated for phase separation and size of

particles. Better results was observed in formulation added 0.1% (w/w) of carboxymethylcellulose.

KEYWORDS: cream liqueur, stability, emulsion.

INTRODUÇÃO

Licor é uma bebida alcoólica que se caracteriza pela elevada proporção de açúcar misturado com álcool, água e alguns princípios aromáticos extraídos de frutas, raízes, sementes, sucos, ervas aromáticas, cascas de frutas ou de plantas. (TEIXEIRA *et al.*, 2010 e DIAS *et al.*, 2011). A maioria dos licores industriais de frutas possui um teor alcoólico, declarado no rótulo, entre 18 e 25° GL (TEIXEIRA *et al.*, 2012). Licores têm propriedades digestivas, estimulantes e são também usadas como aperitivos (COELHO *et al.*, 2011).

Os licores cremosos são considerados emulsões formadas por bebidas alcoólicas e creme ou derivados de leite onde o álcool é um dos constituintes da fase aquosa. O conteúdo alcoólico dos licores cremosos é de aproximadamente 17% (p/v), podendo haver pequenas variações entre as marcas comercializadas (LEA & PIGGOT, 1995).

A estabilidade de emulsões alimentícias é complexa por causa do número de fenômenos e variedades de sistemas com diferentes conteúdos. Para emulsões em bebidas, o critério mais crítico para a estabilidade é que esta tem que resultar numa bebida suave, macia, onde o concentrado da emulsão é disperso em solução de açúcar. Isto porque no concentrado, a viscosidade é alta devido à elevada concentração de hidrocolóides que agem como estabilizantes (FRIBERG, 1997). Logo após o preparo da emulsão ocorrem alterações que dependem do tempo e da temperatura e que conduzem à sua instabilidade. Durante a armazenagem a instabilidade de uma emulsão é evidenciada pela cremagem ou “creaming”, que se caracteriza pela agregação reversível (floculação) e /ou agregação irreversível (coalescência) (LACHMAN *et al.*, 2001).

Para estabilidade de produtos líquidos, alguns hidrocolóides destacam-se devido às propriedades físico-químicas particulares, que permitem obter produtos estáveis, porém fluidos (FONTAN, 2008). Para bebidas com partículas em suspensão, a goma xantana é muito eficiente, porém, muitas vezes, para se manter a estabilidade das partículas, é necessário uma concentração alta da goma. Por outro lado, soluções com altas concentrações da goma resultam em uma viscosidade aparente muito alta e se forem empregadas baixas concentrações, estas, muitas vezes não são suficientes para manter as partículas em suspensão (MUSCHIOLIK *et al.*, 1985).

A goma guar é usada em aplicações onde necessita-se de espessamento, estabilização, controle reológico e de viscosidade, suspensão e formação de corpo, modificação de consistência e retenção de água. Além disso, a goma não é desfavoravelmente afetada pelos baixos valores de pH e é efetiva em produtos ácidos. Em produtos de laticínios, como queijos processados, fornece uma textura macia e reduz a sinérese. Também é muito eficiente para reter água em produtos de carne moída, carne enlatada, ração animal e glacês (PENNA, 1997).

A carboximetilcelulose é utilizada em todas as aplicações onde são indicados os colóides hidrofílicos. Suas propriedades básicas que reforçam seu valor comercial são sua habilidade de espessar a água, suspender sólidos em meio aquoso,

estabilizar emulsões, absorver umidade da atmosfera e formar filmes. Essas propriedades podem e têm sido usadas nas mais diferentes aplicações (HIRATA *et al.*, 1991).

No processo de produção de licores cremosos, o principal problema envolvido está na manutenção da sua estabilidade (TEIXEIRA *et al.*, 2011 e ALVARENGA 2006). Isto porque o licor cremoso é uma emulsão (do tipo água em óleo) que é facilmente desestabilizada pela adição de álcool. Este problema de manutenção da emulsão é mais complexo no caso desse produto devido ao fato de o licor apresentar elevado teor de líquidos quando comparado às demais emulsões alimentícias. Uma maior estabilidade é mais facilmente atingida quando se quer estabilizar alimentos mais viscosos, com características mais de um creme e não de um “líquido viscoso”, como é o caso dos licores cremosos (PRODUCTION, 2012).

O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da adição de citrato trissódico como estabilizante, hidrocolóides (CMC, goma guar e goma xantana) e emulsificante (TWEEN) na estabilidade da emulsão de licores cremosos durante 45 dias de armazenamento.

MATERIAL E METODOS

Materiais: As matérias primas utilizadas foram leite condensado (da marca Nestlé), álcool de cereais, açúcar refinado (da marca União), adquiridos no comércio local. O citrato trissódico foi obtido da empresa “Pluriquímica”. As gomas carboximetilcelulose (CMC), goma guar e goma santana (marca Tripocel) assim como o emulsificante (tween 20) foram obtidos da empresa “Oxiten”. Na produção do licor cremoso foi empregado o homogeneizador *Ultra Turrax*. Para determinação do tamanho das partículas foi utilizado o equipamento *Zeta Sizer* (modelo 3000 HS) e na determinação da separação de fases da emulsão foi utilizado uma centrífuga. Para armazenado do licor cremoso foram utilizadas garrafas de vidro de 200 mL com tampas de rosca metálicas.

Efeito da adição de hidrocolóides: Para avaliação da inserção de hidrocolóides na bebida, foram preparadas quatro formulações a partir da formulação base definida em testes preliminares adaptada de BANKS *et al.*, (1981). A formulação base continha 36% de leite condensado, 10% de açúcar refinado, 37% de água, 17% de álcool de cereais e 0,003% de citrato trissódico. As quatro formulações preparadas estão apresentadas na Tabela 1. Os tratamentos foram feitos em triplicatas e avaliados durante quatro semanas quanto a separação de fase e tamanho da partícula.

TABELA 1 - Formulações utilizadas no estudo da adição de hidrocolóides no preparo de licor cremoso

Formulações	Características
F ₁	Formulação base sem adição de gomas
F ₂	Formulação base + 0,02% de CMC
F ₃	Formulação base + 0,02% de goma guar
F ₄	Formulação base + 0,02% goma xantana

F₁– formulação 1; F₂– formulação 2; F₃– formulação 3; F₄ – formulação 4.

No preparo dos licores, o açúcar foi misturado à água preparando-se um xarope. Este foi submetido a um aquecimento e resfriamento. Em seguida foi

adicionado o leite condensado. Essa mistura foi então submetida à agitação em equipamento Ultra Turrax. Em seguida, a amostra foi adicionada de álcool, citrato trissódico e as gomas nas devidas proporções. As gomas e o citrato trissódico foram dissolvidos no álcool de cereais antes de serem adicionados à mistura de xarope e leite condensado. A mistura foi submetida a uma segunda agitação e foi então envasada em garrafas de vidro com tampas plásticas de rosca. O procedimento geral usado na produção do licor cremoso está indicado na Figura 1. Após preparo, 10 mililitros de cada amostra foram colocados nos tubos de centrifuga para análise da separação visual das fases após centrifugação.

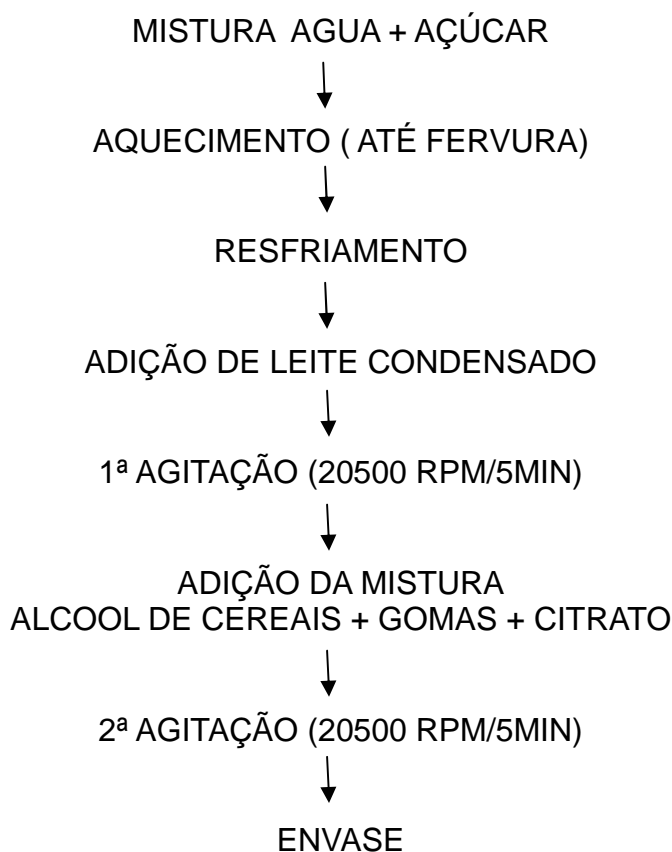


FIGURA 1 – Fluxograma da produção experimental de licor cremoso

Efeito da adição de hidrocolóides e emulsificantes: Após o primeiro teste de adição de hidrocolóides na formulação de licor cremoso, realizou-se um segundo ensaio, visando estudar a utilização das gomas guar e da carboximetilcelulose em concentrações maiores que as utilizadas anteriormente e sua combinação com o emulsificante Tween 20 (monolaurato de polioxietileno sorbitana). Foram analisados a separação visual de fase após centrifugação e o tamanho das partículas nos diferentes tratamentos. As formulações testadas estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 – Formulações utilizadas no estudo da adição de hidrocolóides e Tween 20 para o preparo de licor cremoso

Formulações	Características
F _{1-II}	Formulação base sem adição de hidrocolóides
F _{2-II}	Formulação base + 0,1% CMC
F _{3-II}	Formulação base + 0,1% CMC+1%Tween 20
F _{4-II}	Formulação base + 0,1% goma guar
F _{5-II}	Formulação base + 0,1% goma guar+1% Tween 20

F_{1-II} – formulação 1; F_{2-II} – formulação 2; F_{3-II} – formulação 3; F_{4-II} – formulação 4; F_{5-II} – formulação 5.

Análise do tamanho das partículas: O tamanho e a distribuição das partículas foi determinado no aparelho *Zetasizer* (3000HS). Para essa avaliação, são colocados dois mL da amostra do licor cremoso, diluídas em água destilada na proporção 1:100, na cubeta do equipamento que realiza 10 medidas do diâmetro das partículas, sendo fornecida a média dos diâmetros e o percentual desses tamanhos nas amostras. São definidos o tamanho médio das partículas (Z) e o Índice de Polidispersão (IP), sendo que este traduz o grau de homogeneidade das amostras.

Medida da separação de fases da emulsão: Para a estimativa da estabilidade do licor produzido foi determinada a separação de fases das amostras. Para isso foi realizada a observação visual das amostras medindo-se, em cm, a camada separada na parte superior dos tubos de centrífuga onde foram armazenadas as amostras. A observação visual foi verificada após centrifugação a 3000 rpm durante diferentes intervalos de tempo (SOLER, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da adição de hidrocolóides goma xantana, guar e CMC, estão apresentados na Figura 2, sendo os resultados de separação de fases da emulsão medidos após centrifugação das amostras por 3000 rpm durante períodos de 15 a 195 minutos.

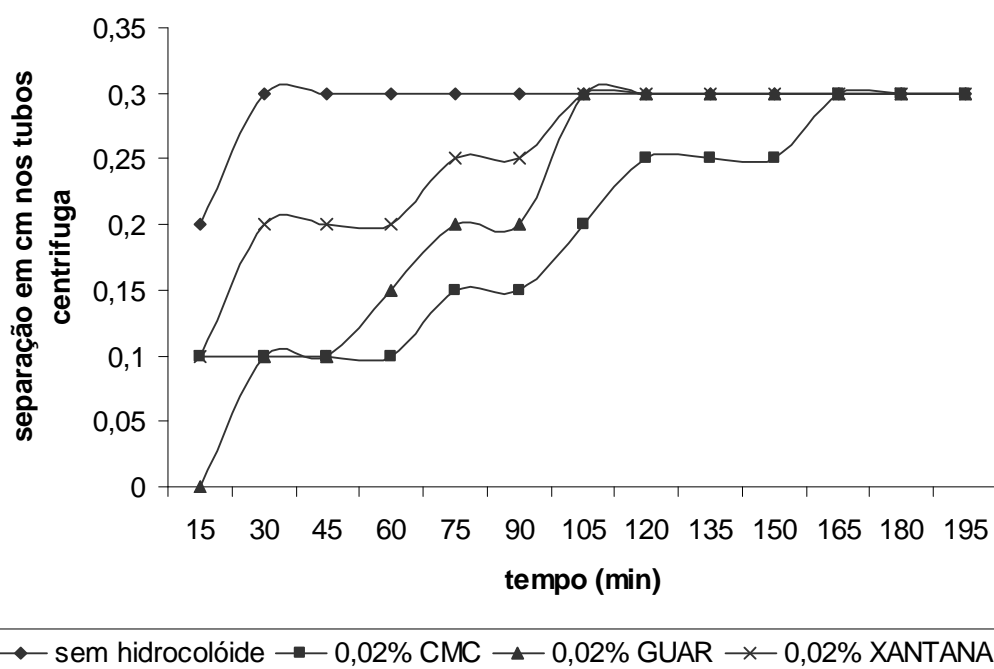


FIGURA 2 – Separação de fases das amostras adicionadas de hidrocolóides após centrifugação.

A formulação que permaneceu mais tempo estável foi a adicionada de 0,02% de CMC (F₂), seguida da formulação adicionada de 0,02% de goma guar (F₃). A goma guar é um hidrocolóide ideal para se usar em bebidas, pois é resistente a condições ácidas. É mais comumente usada em néctares e sucos para evitar a separação da polpa durante o armazenamento. Também é muito comumente empregada em misturas contendo chocolate (CHARALAMBOUS, 1984).

Na formulação sem adição de gomas a separação foi muito rápida, observando-se já nos 15 primeiros minutos de centrifugação a separação de 0,2 cm da gordura na parte superior. Na amostra adicionada de goma xantana a separação visual foi próxima a da amostra que não continha gomas, separando-se muito rapidamente e, portanto, essa goma não foi utilizada no ensaio posterior.

Em um trabalho que relata a aplicação de hidrocolóides em emulsão simulada de leite de coco, os melhores resultados de separação de fases foram com a adição de 0,3 % de CMC e 0,15 % de emulsificantes. Apesar da separação de fases ter sido menor em formulações contendo goma xantana, esta elevou consideravelmente a viscosidade do produto, descaracterizando-o. As proporções utilizadas variaram entre 0,3 e 0,5% de goma xantana (SOLER, 2000).

Sabe-se que a estabilidade ao armazenamento sob condições normais pode ser prevista rapidamente, por observação da separação da fase dispersa devido à cremagem ou coalescência, quando a emulsão é exposta à centrifugação. A equação de Stokes mostra que a cremagem é uma função da gravidade e que um aumento desta acelera a separação. BÉCHER (1965) indica que a centrifugação a 3750 rpm, numa centrífuga de 10 cm de raio, por um período de cinco horas, é equivalente ao efeito da gravidade durante um ano. A velocidade reduzida sugerida por Bécher é, provavelmente, realista. Por outro lado, espera-se que a ultracentrifugação a velocidades bastante elevadas (cerca de 25000rpm, ou mais) cause efeitos não observados durante o envelhecimento normal de uma emulsão (LACHMAN *et al.*, 2001).

Nessa fase do experimento também foram medidos os diâmetros das partículas das formulações. Não houve aumento considerável de diâmetro das partículas no período estudado. Na Figura 3 é mostrado o diâmetro das partículas das formulações estudadas, juntamente com as formulações dos licores comerciais Baileys e Carolans para efeito de comparação.

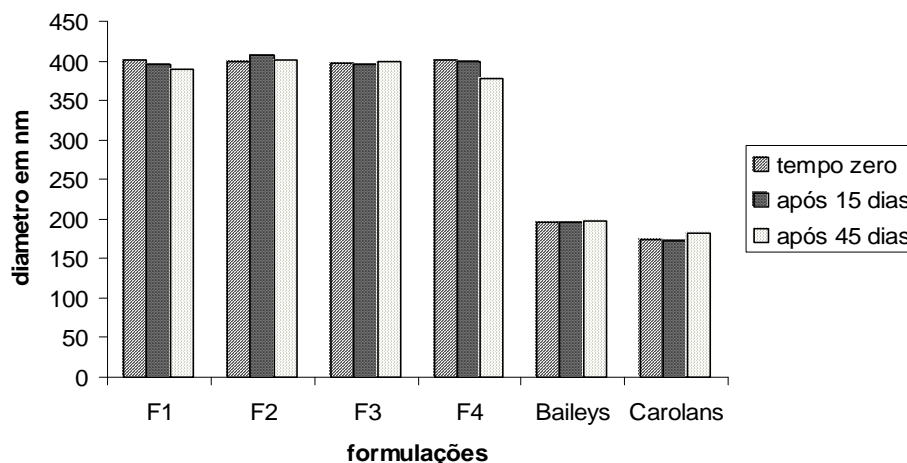


FIGURA 3 – Diâmetro das partículas da emulsão nas formulações de licor cremoso adicionado de hidrocolóides e dos licores comerciais *Baileys* e *Carolans*.

Como pode ser observado na Figura 3, o diâmetro das partículas dos licores comerciais é cerca da metade do diâmetro das partículas das formulações testadas, o que indica que esses licores foram homogeneizados em homogeneizadores mais eficientes como os de alta pressão, o que não foi o caso do utilizado nesse trabalho. Os dados sugerem que o tamanho da partícula é mais influenciado pelo equipamento utilizado na etapa de homogeneização do que pelos hidrocolóides.

O efeito de hidrocolóides na estabilidade de emulsões foi discutido por diversos autores. Assim, SURH *et al.*, (2005) observaram que em emulsões óleo em água (20% óleo de milho em água, pH =3,0) estabilizadas com gelatina de peixe, o diâmetro das partículas encontrados foi de 0,35 a 0,71 μ m com uma pequena fração de glóbulos superior a 10 μ m. Estes tamanho dos glóbulos causou a desestabilização da emulsão, indicando que a gelatina de peixe tem uso bastante limitado em emulsões do tipo óleo em água.

Efeito da adição de hidrocolóides e emulsificante Tween 20 na formulação do licor cremoso

Na Figura 4 estão apresentados os resultados da separação de fases da emulsão medidas pela centrifugação das amostras adicionadas de hidrocolóides e emulsificante tween 20 a 3000 rpm durante períodos de 15 a 195 minutos.

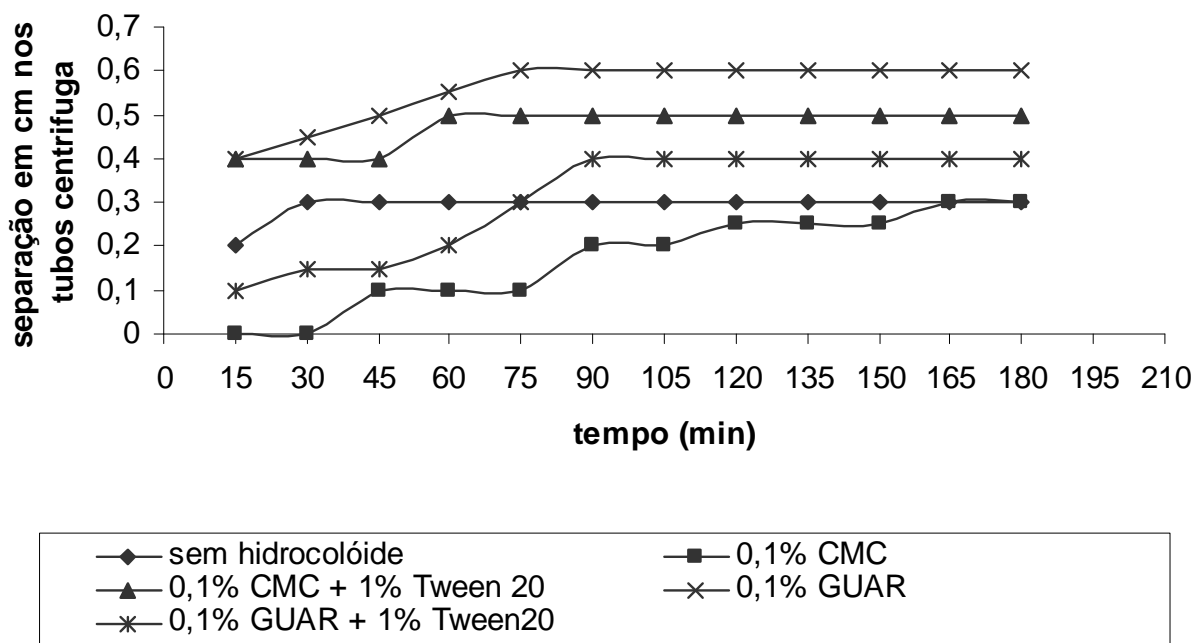


FIGURA 4 – Separação de fases das amostras adicionadas de hidrocolóides e combinação de hidrocolóides e emulsificante Tween 20 após centrifugação.

Nesse teste, a formulação que permaneceu mais tempo estável foi a formulação F₂, adicionada de 0,1% de CMC. A formulação sem adição de gomas rapidamente se separou, já nos 15 primeiros minutos de centrifugação houve separação de 0,2 cm da gordura na parte superior. O uso da combinação de tween 20 com os hidrocolóides não beneficiou a estabilidade das amostras. O uso de hidrocolóides sozinhos foi melhor para diminuir a separação de fases. Os emulsificantes não iônicos (como o Tween 20) geralmente possuem boas propriedades emulsificantes. São usados na produção de emulsões por possuírem vantagens como serem menos tóxicos e menos sensíveis a variações de pH (AULTON, 2002). No entanto, não foi observado nenhum benefício no uso do tween 20 nas combinações com os hidrocolóides testados e nas concentrações utilizadas nesse trabalho. O emulsificante, além de não ter fornecido benefício algum na emulsificação, se separou da formulação aumentando a camada separada na parte superior do tubo. O perfil de dependência com o tempo de separação da gordura em uma emulsão contendo 18% de óleo mineral e 2% em peso de Tween 20 contendo goma xantana foi estudado por DICKINSON *et al.*, (1994). Neste caso a separação de fase foi decrescendo com o aumento da concentração do hidrocolóide.

Em emulsões simuladas de leite de coco, SOLER (2000) observou que os melhores resultados em sua formulação de leite de coco para separação visual observada foram com a adição de 0,3% de CMC e 0,15% de estabilizantes (45% de Span 60 + 55% de Tween 60). Já em emulsões óleo em água (óleo de palma em água) estabilizadas com tween 20 encontrou-se uma apreciável desestabilização que foi atribuída a uma parcial coalescência da emulsão, observando nenhum benefício do uso do tween 20 (THABASUKARN *et al.*, 2004).

Nas últimas formulações avaliadas, também foi determinado o tamanho e distribuição das partículas das amostras e os resultados encontrados são apresentados na Figura 5.

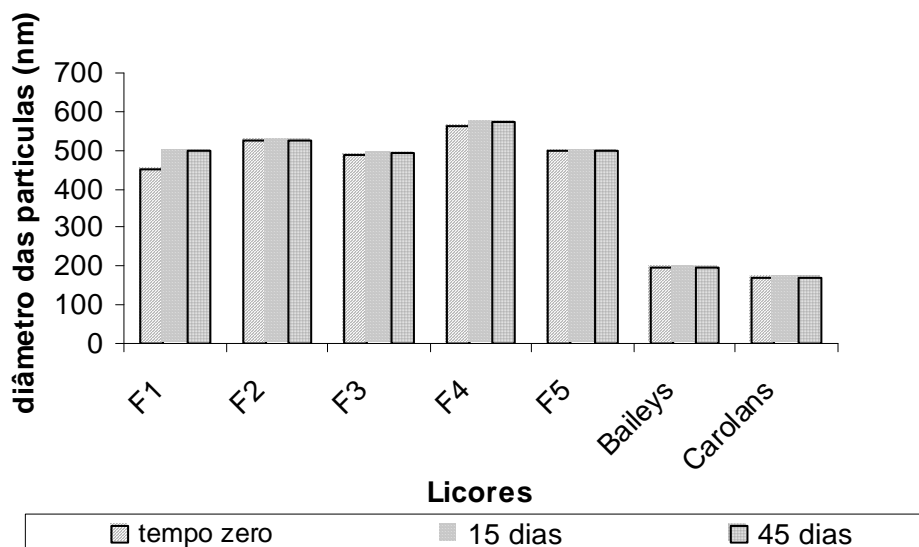
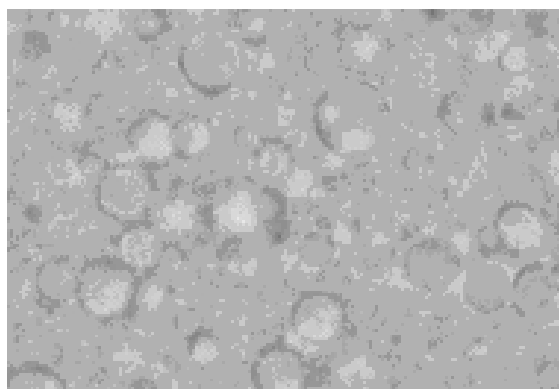


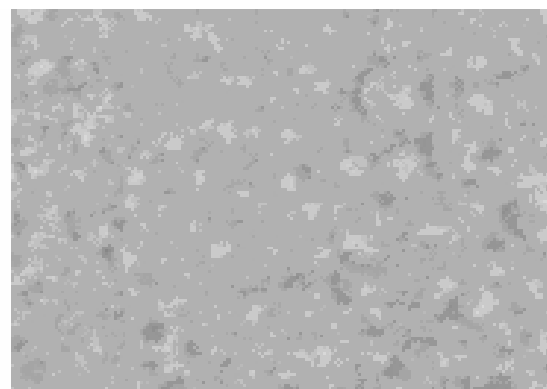
FIGURA 5 – Diâmetro das partículas da emulsão nas formulações de licor cremoso adicionado de hidrocolóides e emulsificantes.

Pode-se notar que não houve grande alteração no tamanho das partículas após o período de estocagem de 15 dias e 45 dias, indicando a inexistência de coalescência entre as partículas neste período analisado.

A amostra de licor cremoso adicionada de CMC foi fotografada microscopicamente e foi observada uma diferença de tamanho dos glóbulos antes e após a agitação evidenciando o benefício da agitação. A Figura 6 mostra a fotografia microscópica das emulsões preparadas com a adição de 0,1% de CMC.



a) Formulação antes da agitação



b) Formulação após a agitação

FIGURA 6 – Microfotografia da emulsão da formulação de licor cremoso adicionada de CMC antes e após a agitação em Ultra Turrax a 20500 rpm por 5 minutos.

Fonte: Dado da pesquisa: microfotografia realizada no laboratório de análises clínicas e toxicológicas da UFMG.

Para redução do tamanho das partículas em uma emulsão, a agitação é um fator importante, pois esta quebra os glóbulos, reduzindo seu diâmetro e conseqüentemente favorecendo a estabilidade da emulsão.

CONCLUSÕES

Dentre as formulações de licor cremoso desenvolvidas, a que apresentou melhor estabilidade foi aquela adicionada de 0,1% (p/p) de carboximetilcelulose. A adição de emulsificante Tween 20 não melhorou a estabilidade física dos simulados de licores cremosos. O tamanho das partículas permaneceu praticamente constante ao longo do tempo de armazenamento para todas as formulações.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, R. M. **Desenvolvimento de uma formulação de licor cremoso**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre pela Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, ano de 2006.

AULTON, M. E. **Pharmaceutics: The Science of Dosage Form Design**, 2^a ed. Elsevier: Spain, 2002.

BANKS, W.; MUIR, D.D.; WILSON, A.G.; **Journal of Food Technology** 1981, 587 p.

BECHER, P. **Emulsion: Theory and Practice**, 2nd ed., Reinhold: NY, 1965.

CHARALAMBOUS, G. **Analysis of foods and beverages: modern techniques**. Orlando, 1984.

COELHO, M. I. S.; ALBUQUERQUE, L. K. S.; MASCARENHAS, R. J.; COELHO, M. C. S. C. NUNES, I. C. Elaboração de licores de umbu com diferentes alcoóis. **Revista Semiárido De Visu**, v.1, n.1, p. 41-46, 2011.

DIAS, S. C.; CARDOSO, R. L.; BATISTA, D. V. S.; SANTOS, D. B.; ASSIS, S. S. Caracterização físico química e sensorial do licor de corte do maracujá amarelo. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.7, n.13; 2011.

DICKINSON, E., MA, J., POVEY, M.J.W. **Food Hydrocolloids**, 1994, 5, 481.

FONTAN, G. C.R. **Influencia do uso de espessantes nas características sensoriais e físico químicas de bebida láctea com polpa de umbu**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre pela Faculdade de Engenharia de Alimentos Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil, ano de 2008.

FRIBERG, S. E; LARSSON, K; **Food Emulsions**, Marcel Dekker Inc ed, 1997.

HIRATA, R., SOUZA, W.V. & PESSOAL, L. **Anais do Simpósio sobre hidrocolóides**. Campinas, Brasil, 1991.

LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H. A.; KANIG, J. L. **Teoria e Prática na Industria**

Farmacêutica, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2001.

LEA, A. G. H.; J.R. PIGGOT **Fermented Beverage Production**. Edited by A.G.H. 1ª Ed. Chapman & Hall: London, 1995.

MUSCHIOLIK, G.; SCHIMIDT, G.; ANDERSSON, O. O. Field bean protein isolated as stabilizers for food emulsion, In Gums and stabilizers for the food industry, Philips, G. O.; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A. **Conference Proceedings**, 1985.

PENNA, A.L.B.; **Hidrocolóides: Uso em Alimentos**. Caderno de Tecnologia de Alimentos e Bebidas. Depto. de Engenharia e Tecnologia de Alimentos - IBILCE UNESP - São José do Rio Preto/SP, 1997.

PRODUCTION. **Production of cream liqueurs**. Disponível em <http://edge.silverson.com/assets/.../FCreamLiqueurs.pdf>. Acesso em 30/09/2012.

SOLER, M.P.; **Aplicação de hidrocolóides na estabilização de emulsões simuladas de leite de coco**. Tese apresentada para obtenção do título de doutor pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Brasil, ano de 2000.

SURH, J.; DECKER, E. A. MCCLEMENTES, D.J. **Food Hydrocoloides** p. 1-11, 2005.

TEIXEIRA, L.J.Q; ROCHA,C. T.; JUNQUEIRA, M. S.; CARNEIRO, J. C. S.; SARAIVA, S. H. Determinação da cinética de extração alcoólica no processamento de licor de café. **Enciclopédia Biosfera** , Goiânia, v.6, n.9, 2010.

TEIXEIRA, L. J. Q.; SIMOES, L. S.; ROCHA, C. T.; SARAIVA, S. H.; JUNQUEIRA, M. S. Tecnologia Composição e Processamento de Licores. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.7, n.12; 2011.

TEIXEIRA, L. J. Q.; SIMOES, L. S.; SARAIVA, S. H.; JUNQUEIRA, M. S.; SARTORI, M.A. Determinação da proporção de açúcares e fruta necessários para conferir os atributos ideais ao licor de abacaxi. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Goiânia, v.8, N.14; 2012.

THABASUKARN, P.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D.J. Influence of emulsifier type on freeze-thaw stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions. V 18 p. 1033-1043, 2004.