

**EFEITO DA INTERAÇÃO DA PROTEÍNA DE OVO COM  
HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC) NAS PROPRIEDADES DE  
AERAÇÃO EM SISTEMA MULTICOMPONENTE DE AÇÚCARES**

MARINA AKEMI **SAITO**<sup>1</sup>; YASMIN LIMA WITZEL **SILVA**<sup>2</sup>; MITIE SONIA  
**SADAHIRA**<sup>3</sup>; MARIA ISABEL **RODRIGUES**<sup>4</sup>; FLAVIA MARIA **NETTO**<sup>4</sup>

**Nº 12236**

**RESUMO**

Na indústria de confeitos, a aeração é utilizada para produzir uma variedade de produtos tais como balas mastigáveis, *marshmallow* e recheios, dependendo da densidade aparente obtida que pode variar de 0,2 a 1,0g/cm<sup>3</sup>. O objetivo deste estudo foi avaliar a interação entre as proteínas da clara de ovo e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) na densidade aparente e atividade de água da mistura multicomponente de açúcares, tendo este sistema como modelo para os estudos dos produtos aerados, através do planejamento fatorial fracionário 2<sup>4-1</sup> para verificar os efeitos das variáveis independentes (concentração total de polímeros de 2,0 a 6,0%, proporção proteína:HPMC de 5:1 a 15:1, sólidos solúveis de 78 a 82 °Brix e temperatura de 70 a 90 °C) sobre as variáveis dependentes (densidade aparente e atividade de água). O pH foi mantido constante a 3,0. A proporção e concentração total de polímeros, conteúdo de sólidos solúveis e temperatura apresentaram efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,1$ ) na resposta densidade aparente. Um aumento na proporção de polímeros de 5:1 a 15:1 e concentração total dos mesmos de 2,0 a 6,0%, resultaram em uma diminuição da densidade aparente; enquanto que, o aumento dos sólidos solúveis de 78 a 82 °Brix e da temperatura de 70 a 90 °C observou-se um aumento na densidade aparente. Para a resposta atividade de água, os aumentos na concentração total de polímeros e sólidos solúveis resultaram em uma diminuição da atividade de água; por outro lado, o aumento na proporção proteína:HPMC aumentou o valor de atividade de água. A temperatura não apresentou efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,1$ ).

<sup>1</sup> Bolsista PIBIC-CNPq: Graduação em Ciências dos Alimentos, ESALQ, Piracicaba-SP, marinasaito@yahoo.com.br.

<sup>2</sup> Colaboradora: Graduação em Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas-SP

<sup>3</sup> Orientadora: Pesquisadora, CEREAL CHOCOTEC/ITAL, Campinas-SP.

<sup>4</sup> Colaboradoras: Professor Dr., Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas-SP.

## ABSTRACT

In the confectionery industry, aeration is used to produce a range of products such as pulled sugar, marshmallows, nougat and fillings in which the density ranges from 0,2 to 1,0g/cm<sup>3</sup>. The aim of this study was to evaluate the interaction between egg white protein and Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) on the density and water activity of multicomponent mixture of sugars, which is a model for studies of aerated products. By through 2<sup>4-1</sup> fractional factorial design it was studied effects of the independent variables (total polymers concentration of 2.0 to 6.0%, protein:HPMC ratio of 5:1 to 15:1, soluble solid of 78 to 82 °Brix and temperature from 70 to 90 °C) on the density and water activity. The pH was maintained constant at pH 3.0. The ratio and total concentration of polymers, solid soluble content and temperature showed a statistically significant effect ( $p < 0.1$ ) on the response density. The increasing of the ratio from 5:1 to 15:1 and of the total concentration of polymers from 2.0 to 6.0% resulted in a decrease in the density, increasing soluble solid from 78 to 82 and temperature from 70 to 90 °C, increases the density of the samples. For the response water activity, an increase in the total concentration of polymers and soluble solid content resulted in a reduction of water activity, whereas an increase in the ratio protein:HPMC increases water activity. The temperature did not show statistically significant effect ( $p < 0.1$ ).

## INTRODUÇÃO

Nos confeitos aerados, a espuma pode ser produzida pela aeração de xaropes de açúcares, sendo estabilizada pela adição de agentes de aeração (JACKSON, 1995). Ainda de acordo com o autor, inicialmente a espuma é formada lentamente com a formação de grandes bolhas de ar, que com o batimento são progressivamente quebradas em tamanhos menores até atingir uma densidade aparente ótima. Espumas são representadas na indústria de alimentos na forma de pães, bolos, cookies, merengues, nougats, sorvetes etc. (CAMPBELL & MOUGEOUT, 1999).

Um dos fatores importantes, que afeta o grau de aeração, é o teor de sólidos, pois quanto maior o teor, maior a dificuldade na aeração (MANSVELT, 1970). A capacidade de incorporação de ar no xarope de açúcares pode variar com o conteúdo de sólidos, com os tipos e as concentrações dos agentes de aeração e de açúcares, com o tempo de batimento, temperatura e com a velocidade de batimento (QUEIROZ *et al.*, 2003).

Em produtos aerados, as proteínas são ingredientes comuns que atuam como emulsificante, gelificante e agente de aeração. A força motriz da proteína para adsorção na interface ar-água é a interação hidrofóbica/hidrofílica das proteínas com a água e a intensidade desta interação depende do pH (THAKUR, et al., 2006).

O polissacarídeo hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é composto por cadeia de glicose com ligações  $\beta$ -1,4 (PEREZ et al., 2007). O HPMC apresenta propriedades emulsificantes significativas (SARKAR, 1984) e de estabilização de espumas e emulsões, juntamente com capacidade de retenção de água e de aumento de viscosidade (DICKINSON, 2003). Em altas concentrações, o polissacarídeo começa a dominar as propriedades de interface. As características elásticas deste polissacarídeo melhoram a força da interface que potencialmente resultará em espumas mais estáveis.

A natureza e a força da interação proteína-polissacarídeo em solução e na interface têm uma influência importante nas propriedades de estabilidade das dispersões e emulsões (DICKINSON, 1993; DICKINSON & EUSTON, 1991).

Neste trabalho, propôs-se desenvolver um produto aerado, o *marshmallow*, avaliando a interação de proteína e polissacarídeo (HPCM), controlando os parâmetros de processo, nas propriedades de aeração. De acordo com DICKINSON & GALASKA, (1992), a estrutura da proteína e a natureza da interação proteína-polissacarídeo são susceptíveis às condições do meio, tais como temperatura, força iônica e pH.

Inicialmente, realizou-se um delineamento experimental de mistura, que de acordo com NETO, SCARMINIO, BRUNS (2002) *apud* MATUDA (2004) serve para investigar as propriedades de um sistema multicomponente em função da sua composição. Com este delineamento de misturas, pôde-se obter um sistema modelo de açúcares para o estudo do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Sacarose (açúcar cristal tipo 2G, Guarani S.A., Brasil), xarope de Glicose de Milho (40 D.E. Cargill Agrícola S.A., Brasil) e xarope de açúcar invertido (taxa de inversão 54% Gludex 201, Dulcini S.A., Brasil) foram utilizados para a formação do sistema multicomponentes de açúcares tendo este sistema como modelo para o estudo de interação das proteínas da clara de ovo com o HPMC na formação de espuma. A clara de ovo desidratada foi fornecida pela Salto Alimento LTDA (Salto-SP,

Brasil) e hidroxipropilmetilcelulose - HPMC (Methocell F-50) por Dow Chemical Company (São Paulo – SP, Brasil). O ácido cítrico 3M (Merck, Alemanha) foi utilizado para o acerto do pH. Água deionizada foi utilizada em todos os ensaios.

## Métodos

A partir do delineamento de misturas no pH 3,0, definiu-se a mistura de açúcares (42,5% sacarose, 42,5% xarope de glicose e 15% de açúcar invertido) para utilizar este sistema multicomponente de açúcares como modelo para o estudo da interação proteína-HPMC através da realização de um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .

A Tabela 1 apresenta as faixas de variação para as variáveis independentes estudadas e a Tabela 2 o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  utilizado no estudo das misturas proteína-polissacarídeo.

**TABELA 1.** Faixas de variação para as variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , para misturas contendo proteína-HPMC.

Variável independente	-1	0	1
Concentração total de polímeros (%p/p)	2	4	6
Proporção proteína:HPMC	5	10	15
°Brix	78	80	82
T (°C)	70	80	90

**TABELA 2.** Planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  para misturas contendo proteína-polissacarídeo.

Ensaio	Concentração total de polímeros (%p/p)	Proporção proteína:HPMC	°Brix	T (°C)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

Através do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  pode-se avaliar o efeito das variáveis independentes (concentração de polímeros, proporção de proteína:HPMC,

Brix da solução, temperatura de batimento, pH da proteína) sobre as variáveis dependentes (densidade aparente e atividade de água) no pH 3,0.

As medidas de densidade aparente foram realizadas em intervalos de tempo de 2 minutos em um tempo total de 8 minutos. Com base em testes preliminares, observou-se que o tempo de batimento de 6 minutos apresentou melhores resultados de estabilidade. Portanto, neste tempo de batimento foram retiradas amostras para a determinação da atividade de água.

Com base em testes preliminares, foram escolhidos os parâmetros de processo: teor de sólidos de 78%, 80% e 82%, temperatura da calda de açúcares de 70 °C, 80 °C e 90 °C, velocidade de batimento máxima (posição 10), proporção proteínas da clara de ovos:HPMC de 5:1 a 15:1 e tempo de batimento total de 8 minutos para o levantamento do perfil de densidade aparente em função do tempo de batimento.

### Preparo das amostras

Inicialmente, realizou-se a **hidratação das proteínas**, seguindo os parâmetros de cada ensaio, com um agitador magnético com aquecimento (marca: Ika, modelo: RCT Basic.); sendo então mantidas em refrigeração por, no mínimo, 12 horas para maior hidratação das claras. Após isso, fez-se o ajuste de pH 3,0 com ácido cítrico 38,7% p/p. Em seguida, houve a **cocção de açúcares**, onde ocorreu a adição de água às misturas de açúcares e aquecimento até alcance dos sólidos solúveis estipulados, com a utilização de Refratômetro Manual (marca: Atago, Modelo: HRS 500). A etapa seguinte foi o **resfriamento**, no qual as caldas foram resfriadas até as temperaturas de cada ensaio, verificadas por termômetro digital (marca: Instrutemp Instrumentos de Medição Ltda. Modelo: Itte350). Depois, determinou-se a **pesagem da calda** através de alíquota, colocada em proveta e pesada para a determinação da sua densidade aparente. Após isso, houve o **batimento**, as espumas foram produzidas utilizando-se a batedeira planetária Kitchen Aid (marca: Whirlpool SA, modelo KEC57) em escala laboratorial com batedor tipo globo de arame e sob pressão atmosférica. Utilizou-se a velocidade máxima (posição 10) do equipamento. Como etapa seguinte, houve o **enchimento dos recipientes**. A cada 2 minutos, houve suspensão do batimento e enchimento dos recipientes cilíndricos de volumes conhecidos com a massa da amostra aerada, evitando-se a entrada de ar no recipiente. O excesso de espuma era retirado com uma espátula para que fossem obtidas superfícies retas e homogêneas. Esse processo foi realizado rapidamente (em no máximo 2 minutos) para evitar perdas

de volume. A **pesagem**, enfim, determinava a massa final das espumas. As amostras eram pesadas na temperatura de 80 °C, aproximadamente.

Para a realização dos cálculos de densidade aparente da espuma, utilizou-se a equação:

$$d = (m_f - m_r) / V_r$$

Onde d é a densidade aparente,  $m_f$  é a massa final do recipiente com amostra de espuma,  $m_r$  é a massa do recipiente e  $V_r$  o volume ocupado pela amostra no recipiente.

A atividade de água foi medida diretamente em analisador da Aa, de marca Decagon, série 4TEV, as medidas foram realizadas em triplicata, à temperatura de 25°C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

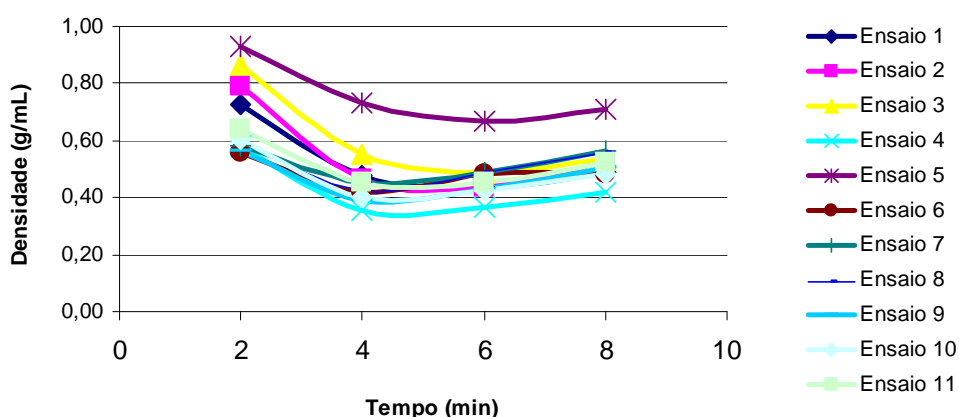
A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  com as respostas de densidade aparente e atividade de água. Observa-se que o melhor resultado para capacidade de aeração foi obtido no Ensaio 4, pois possui menor densidade aparente; enquanto que no Ensaio 5 apresentou a maior densidade aparente. Em relação à atividade de água, todos os ensaios apresentaram resultados iguais ou abaixo de 0,75, valores que se encontram em *marshmallows* na faixa de 0,60 a 0,75, de acordo com BUSSIERE e SERPELLONI (1985).

**Tabela 3.** Matriz do planejamento experimental fracionário  $2^{4-1}$  e resultados de densidade aparente (tempo de batimento de 6 minutos) e atividade de água.

Ensaio	Concentração total de polímeros (%p/p)	Proporção proteína:HPMC	°Brix	T (°C)	Densidade (g/mL)	Aw
1	-1	-1	-1	-1	0,44	0,745
2	1	-1	-1	1	0,44	0,716
3	-1	1	-1	1	0,49	0,754
4	1	1	-1	-1	0,37	0,744
5	-1	-1	1	1	0,67	0,690
6	1	-1	1	-1	0,48	0,690
7	-1	1	1	-1	0,49	0,711
8	1	1	1	1	0,49	0,700
9	0	0	0	0	0,43	0,730
10	0	0	0	0	0,42	0,718
11	0	0	0	0	0,45	0,722

Podem-se visualizar os valores de batimento em função do tempo das espumas com HPMC na Figura 1. Observa-se que para todos os ensaios, o tempo de

batimento 2 minutos apresenta valores de densidade aparente mais altos devido à menor formação de bolhas. Analisa-se, também, que o valor da densidade aparente, em função do tempo, começa a aumentar a partir do tempo de batimento 6 minutos. Isso se deve aos efeitos do tempo de batimento e o agente de aeração na capacidade de formação de espumas. Durante os primeiros 4 minutos de batimento, a densidade aparente diminui rapidamente devido à incorporação de grandes bolhas de ar. Com a continuação do batimento, de 5 a 8 minutos, as grandes bolhas, gradualmente, se quebram em menores, resultando no aumento da densidade aparente. O excesso de batimento resulta em altos valores de densidade aparente, devido à coagulação excessiva das proteínas da clara de ovo na interface ar-água. Esse resultado está de acordo com LAU e DICKINSON (2004), os quais obtiveram efeitos semelhantes.



**FIGURA 1.** Valores de densidade aparente em função do tempo de batimento.

A Tabela 4 apresenta os efeitos das variáveis sobre a densidade aparente e a atividade de água das espumas. Na densidade aparente, a concentração total de polímeros (%p/p), a % sólidos solúveis e a temperatura apresentaram efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,1$ ), sendo positivo apenas para a % de sólidos solúveis e para a temperatura. Desse modo, quanto maior o teor de sólidos solúveis e a temperatura, maior a densidade aparente das espumas, ou seja, menor a capacidade de aeração. Por outro lado, quanto maior a concentração total de polímeros (% p/p) e de proporção proteína:HPMC, menor a densidade aparente do produto e maior a capacidade de aeração. De acordo com as Figuras 2 e 3, os Ensaios 4 e 5 tiveram resultados de densidade aparente de acordo com os efeitos destas variáveis independentes. Para a resposta da atividade de água, a concentração total de polímeros (% p/p), a proporção proteína:HPMC e o teor de sólidos solúveis

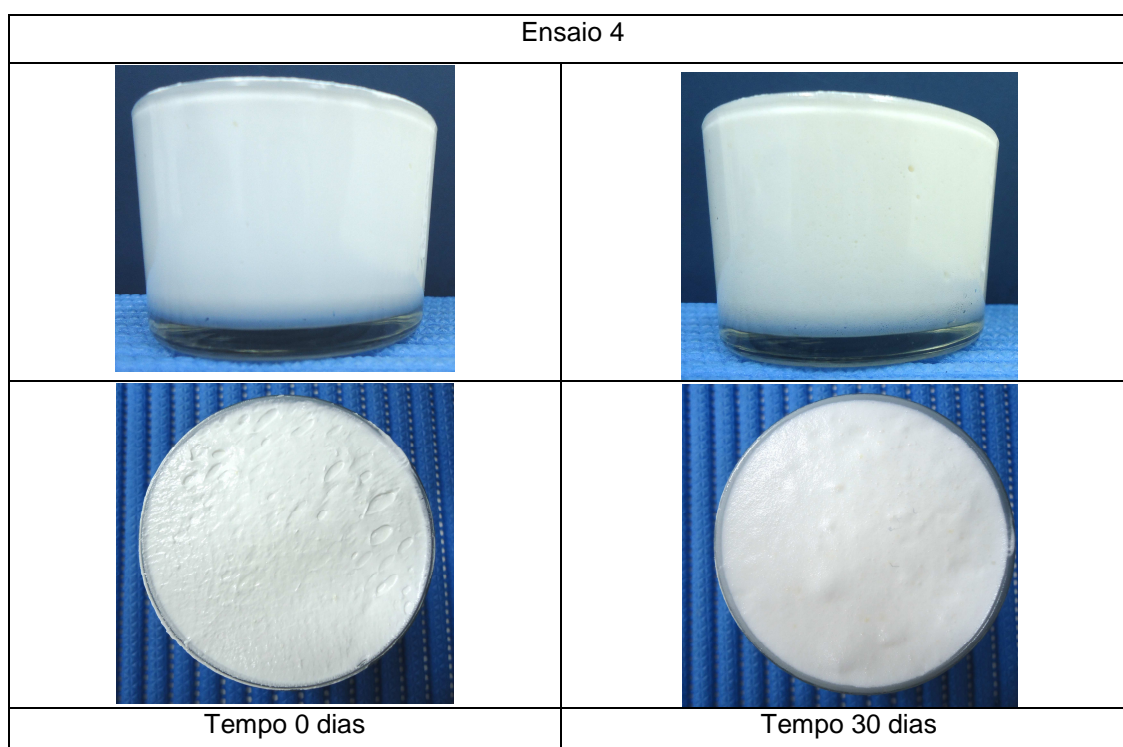


tiveram efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,1$ ) sendo positiva, apenas, a proporção proteína:HPMC. Isso indica que maiores proporções de proteína:polissacarídeo aumenta o valor de atividade de água, enquanto que maiores concentrações totais de polímeros (% p/p) e teor de sólidos solúveis (°Brix) diminuem a atividade de água.

**TABELA 4.** Estimativa dos efeitos para densidade aparente e atividade de água das espumas para o planejamento fatorial fracionário.

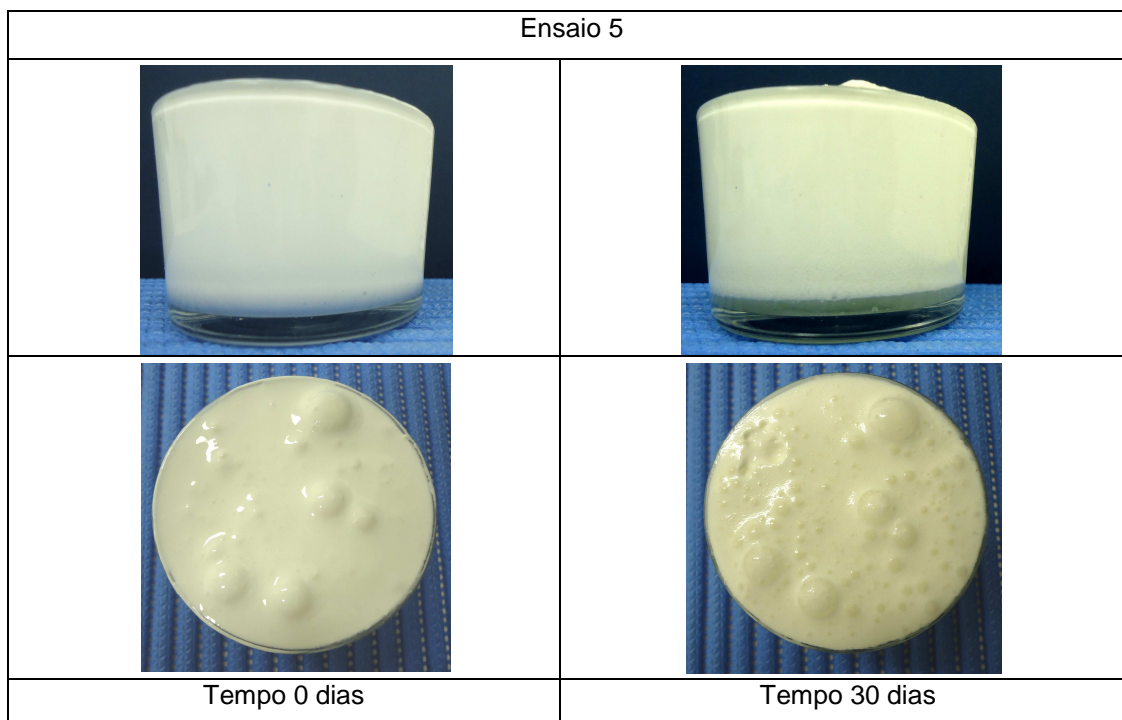
	Efeito	Densidade (g/mL)			Efeito	Atividade de água		
		Erro padrão	t(6)	p - valor		Erro padrão	t(6)	p - valor
Média	0,47	0,01	39,39	0,00000002	0,72	0,002	388,91	0,00000000000002
Concentração total de polímeros (%p/p)	-0,08	0,03	-2,77	0,032565	-0,01	0,004	-2,92	0,026653
Proporção proteína:HPMC	-0,05	0,03	-1,70	0,139594	0,02	0,004	3,83	0,008629
°Brix	0,10	0,03	3,55	0,012108	-0,04	0,004	-9,71	0,000068
T (°C)	0,08	0,03	2,86	0,028985	-0,01	0,004	-1,62	0,156781

As Figuras 2 e 3 apresentam as amostras aeradas dos Ensaios 4 e 5 no tempo zero e após 30 dias mantidas à  $25 \pm 1$  °C. Verifica-se que a amostra do Ensaio 4 possui uma estabilidade maior que a amostra do Ensaio 5 a qual apresenta uma drenagem do líquido e instabilidade das bolhas de ar com o fenômeno da cremação na superfície, além de apresentar a maior densidade aparente.



**FIGURA 2.** Amostra aerada do Ensaio 4 nos tempos 0 e 30 dias.





**FIGURA 3.** Amostra aerada do Ensaio 5 nos tempos 0 e 30 dias.

## CONCLUSÃO

Através da análise dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas, é possível afirmar que o aumento da concentração total de polímeros e proporção proteína:HPMC e a diminuição do conteúdo de sólidos solúveis e a temperatura de batimento afetam diretamente a densidade aparente, diminuindo seu valor, e consequentemente, aumentando a capacidade de aeração dos sistemas. Os valores de atividade de água, para todos os ensaios, foram dentro do valor esperado para *marshmallow*, entre 0,60 e 0,75. Pode-se afirmar, também, que a atividade de água é influenciada diretamente pelo aumento do conteúdo de sólidos solúveis, que diminuem seu valor.

## AGRADECIMENTOS

À ESALQ, pela formação; Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida; Ao CEREAL CHOCOTEC – ITAL, pela oportunidade de estágio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUSSIERE, C.; SERPELLONIO, M. **Confectionary and water activity. Determination of  $a_w$  by calculation.** In properties of water in foods. D. Siminatos and J.L., Multon (ed.) ISBN 90-247-3153-4. 627-645. 1985

- CAMPBELL, M.G.; MOUGEOT, E. **Creation and characterization of aerated food products**. Trends in Food Science & Technology, 1999.
- DICKINSON, E.; EUSTON, S.R. Stability of food emulsions containing both protein and polysaccharide. In **Food polymers, gels and colloids (edited E. Dickinson)**, 1991.
- DICKINSON, E.; GALAZKA, V.B. **Emulsion stabilization by protein/polysaccharide complexes**. In Gums and stabilizers for the food industry (edited G.O. Phillips, D.J. Wedlock & P.A. William). Vol. 6. Oxford, UK :IRL Press. 1992.
- DICKINSON, E. **Protein-polysaccharide interactions in food colloids**. In **Food colloids and polymers: stability and mechanical properties**. Cambridge, UK:Royal Society of Chemistry. 1993
- DICKINSON, E. **Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems**. Food Hydrocolloids, n. 17: 25-39, 2003
- JACKSON, E.B. Sugar Confectionery Manufacture, Black Academic & Professional, 1995.
- LAU, K.; DICKINSON, E. **Structural and rheological properties of aerated high sugar systems containing egg albumen**. Journal of Food Science, v.69, n.5, p. E232-E239, 2004.
- MANSVELT, J.W. **Aeration in candy technology. Twenty Years of Confectionery and Chocolate Progress: From the Proceedings of the 1947 to 1966**. Annual production Conferences of the Pennsylvania Manufacturing Confectioners' Association. The AVI Publishing Company INC, 1970. 775 p.
- MATUDA, T. G. **Análise térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento: otimização do uso de aditivos**. 2004. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Área de Concentração em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.
- QUEIROZ, M.B.; RAFFAINI, A.C.G.; FADINI, A.L. **Efeito da adição do açúcar invertido e do tempo de batimento nas características físicas de marshmallow**. Brazilian Journal of Food Technology, v.6, n.2, p.359-364, 2003.
- PEREZ, O.E.; CARRERA-SÁNCHEZ, C.; RODRÍGUEZ-PATINO, J.M.; PILOSOFF, A.M.R. **Adsorption dynamics and surface activity at equilibrium of whey proteins and hydroxypropy-methyl-cellulose mixtures at the air-water interface**. Food Hydrocolloids, n.21 p. 794-803, 2007.
- SARKAR, N. **Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous-solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose**. Polymer, v. 25, n. 4, p.481-486, 1984.
- THAKUR, R. K.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Effect of pH of food emulsions on their continuous foaming using a mechanically agitated column. Innovative Food Science & Emerging Technologies, v. 7, p. 203-210, 2006.