

QUALIDADE DE BALAS DE GELATINA FORTIFICADAS COM VITAMINAS A, C E E¹

Telma GARCIA², Marilene de Vuono Camargo PENTEADO^{3,*}

RESUMO

O estudo teve como objetivo verificar a estabilidade das vitaminas A, C e E, na forma de acetato de vitamina A, ácido ascórbico e acetato de vitamina E, sobredosadas em 80%, 80% e 50% respectivamente na fortificação de confeitos do tipo balas de gelatina, fornecendo 30% da IDR destas vitaminas em 100 g de produto. As vitaminas adicionadas não afetaram a qualidade das gomas de gelatina em relação à textura e claridade, parâmetros estes avaliados após processamento. Houve uma perda média no processamento de vitamina A de 25% em relação ao adicionado, seguida da vitamina E com 12% e vitamina C com 1%. Aumentando-se a temperatura de depósito da calda das gomas, de 70°C para 80°C encontrou-se uma diminuição na concentração da vitamina A de aproximadamente 37% e de 9% para a vitamina C. A eliminação do ácido cítrico da formulação das gomas com o propósito de minimizar perdas no processo não foi benéfica para as vitaminas C e E. Na estocagem de 6 meses obteve-se uma queda média de 93% da vitamina A, 57% para a vitamina C e 24% da vitamina E. Verificou-se, portanto que as vitaminas A e C irão ditar a vida de prateleira das gomas de gelatina e não foram sobredosadas em concentrações suficientes para garantir o declarado no rótulo até 6 meses numa estocagem controlada a 20°C.

Palavras-chave: balas de gelatina, estabilidade, vitaminas A, C e E, turbidez, dureza, sobredosagens.

SUMMARY

QUALITY OF GELATINE GUMS FORTIFIED WITH VITAMINS A, C and E. This study had as objective to verify the stability of vitamins A, C and E, in the form of vitamin A acetate, ascorbic acid and vitamin E acetate, with overages at 80%, 80% and 50% respectively in gelatine gums confectionery type, supplying 30% of RDI of these vitamins in 100 g product. The added vitamins did not affect the quality of gelatine gums in relation to the texture and clarity, which were analyzed after processing; however, the gums with vitamins became brown with shelf life, being vitamin C the responsible for the presented defect. There were an average loss of vitamin A of 25% in relation to the initially added, followed by vitamin E with 12% and vitamin C with 1% loss. Increasing the gum syrup depositing temperature from 70 to 80°C, a decrease of approximately 37% in vitamin A concentration and 9% for vitamin C was found. The citric acid elimination of the gum formulation with the proposal to minimize losses in processing was not beneficial for the vitamins C and E. In a storage time of 6 months an average drop of 93% in vitamin A, 57% in vitamin C and 24% in vitamin E contents was obtained. Consequently, the vitamins A and E will dictate the shelf life of gelatine gums and they were not applied in enough overages concentrations to guarantee the labeling until 6 months of storage controlled at 20°C.

Keywords: gelatine gums, stability, vitamins A, C and E, turbidity, hardness, overages.

1 - INTRODUÇÃO

As balas de gelatina ou gomas de gelatina são confeitos muito populares na Europa e Estados Unidos, disponíveis em vários formatos, cores e sabores, inclusive na sua forma tradicional de ursinhos. No Brasil, entretanto, as balas geleificadas são preferencialmente fabricadas com amidos e os produtos à base de gelatina ainda representam uma pequena parcela das vendas de balas e confeitos, com potencial de crescimento [17].

O aparecimento da categoria de confeitos funcionais ou confeitos fortificados é uma tendência mundial englobando os produtos fortificados com vitaminas, minerais ou outros ingredientes com algum aspecto nutricional ou propriedade relacionada à saúde [5, 21].

A fortificação de alimentos com vitaminas requer cuidados tecnológicos, no sentido de assegurar a sua retenção nas várias etapas do processamento, assim como

durante toda a vida de prateleira. O sucesso na utilização e incorporação destes nutrientes engloba o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, seleção das formas comerciais mais adequadas e minimização dos defeitos organolépticos que possam aparecer [15].

A instabilidade das vitaminas mostra a necessidade de sobredosá-las para assegurar os níveis requeridos pela legislação e declarados na embalagem.

As balas de goma são uma grande classe de confeitos de baixa cocção e com alto conteúdo de umidade (cerca de 20% ou mais) cuja textura é fornecida pelo agente geleificante utilizado, podendo ser goma arábica, ágar, gelatina, pectina e amidos especiais [8, 17, 20, 22]. GARCIA [6] cita que os fatores determinantes para a aceitação e preferência dos consumidores em relação às gomas de gelatina são sua textura, a boa claridade ou ausência de turbidez e a cor clara e brilhante.

As etapas básicas do processamento das balas de gelatina podem ser resumidas em cozimento, depósito ou moldagem, remoção dos moldes, limpeza, finalização e embalagem [17]. O processo de fabricação das gomas de gelatina consiste basicamente em preparar uma solução de gelatina, que será misturada ao xarope de glicose e sacarose, antes ou depois do cozimento, dependendo do processo e equipamentos disponíveis. O ar é eliminado pela aplicação de vácuo e então se adiciona solução de ácido cítrico, aroma e corante. Este xarope final é processado em inúmeros formatos pelo depósito em moldes de

¹Recebido para publicação em 20/12/2004. Aceito para publicação em 29/07/2005 (001456). Parte da dissertação de mestrado da primeira autora.

²Pós Graduando do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 580, Conjunto das Químicas, Bloco 14, CEP 05508-900, São Paulo- SP, e-mail: telje@uol.com.br.

³Professor Titular do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 580, Conjunto das Químicas, Bloco 14, CEP 05508-900, São Paulo- SP, e-mail: devuono@usp.br.

*A quem a correspondência deve ser enviada.

amido, que depois são secos até atingirem um conteúdo final de umidade e textura adequadas [16, 20]. O'BRIEN e ROBERTON [11], em produtos fabricados com outros agentes geleificantes, aconselham a adição de vitaminas junto com o corante, aroma e ácido cítrico, dissolvidas numa mínima quantidade de água, assim que a massa atingir a porcentagem desejada de sólidos finais.

Portanto, as etapas do processo e formulação das balas de gelatina que podem contribuir para mudanças no conteúdo das vitaminas são o depósito, que segundo JACKSON e LEES [8] é conduzido de 71°C a 82°C; a acidez, a umidade e a vida de prateleira.

Uma maneira de se confirmar com precisão as sobredosagens sugeridas comercialmente é adicionar as vitaminas ao alimento e avaliar imediatamente após o processamento e em intervalos regulares durante o tempo efetivo de uso, permitindo um ajuste fino nas quantidades necessárias de cada vitamina [11].

O objetivo deste trabalho foi o de verificar a estabilidade das vitaminas A, C e E em balas de gelatina no processo de fabricação e durante a vida de prateleira. Estudou-se a estabilidade destas vitaminas variando-se a temperatura do depósito a 70°C e 80°C e o efeito da ausência e presença do ácido cítrico. A verificação da adequação das sobredosagens sugeridas foi avaliada após estocagem por um período de 6 meses. O impacto das vitaminas A, C e E nos parâmetros de qualidade, como turbidez e dureza das gomas, também foi avaliado.

2- MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Preparo das amostras de balas de gelatina

As gomas de gelatina foram preparadas com e sem adição de vitaminas A, C e E, conforme formulação e procedimentos indicados por Gelita do Brasil, segundo processo tradicional de depósito em moldes de amido. As vitaminas antioxidantes foram adicionadas em base a 30% da Ingestão Diária Recomendada (IDR), seguindo a portaria nº 33, de 13 de janeiro de 1998 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária [4]. Para a alegação de enriquecimento com vitaminas A, C e E, a quantidade de 100 g de balas de gelatina deveria conter as seguintes concentrações das vitaminas até completar a vida de prateleira de 6 meses: 240 microgramas de retinol equivalente (mcg RE), 18 mg

de vitamina C e ácido ascórbico (mg AA) e 3 mg de alfa-tocoferol equivalente (mg α TE).

As sobredosagens destas vitaminas para esta aplicação foram recomendadas pelo fabricante F. Hoffmann-La Roche Ltda (São Paulo, Brasil), e corresponderam a 80% para a vitamina A, 80% para a vitamina C e 50% para a vitamina E. Foram adicionados deste mesmo fabricante 4,43 mg/100 g de vitamina A acetato 325 CWS/F, 32,40 mg/100 g de ácido ascórbico e 13,41 mg/100 g de vitamina E 50% CWS, o que corresponde a 432 mcg RE/100 g ou vitamina A, 32,4 mg/100 g ácido ascórbico ou vitamina C e 4,5 mg α TE/100 g ou vitamina E.

Para o estudo do efeito do ácido cítrico e sua ausência sobre a estabilidade das vitaminas A, C e E, usou-se 7,5 g de ácido cítrico anidro da Tate & Lile (São Paulo, Brasil) para cada 500 g de calda da bala, dissolvidos em 130 mL de água e no caso da goma de gelatina sem adição de ácido cítrico, a quantidade equivalente ao ácido e água para sua dissolução foi balanceada eqüitativamente no conteúdo de glucose e sacarose.

Na Tabela 1, encontram-se as formulações e procedimento de preparo das gomas de gelatina com e sem adição de vitaminas A, C e E.

2.1.1 - Procedimento de preparo das balas de gelatina

Adicionar a gelatina a 90 mL de água quente (80-90°C), sob agitação, dissolvendo-a completamente. Deixar em repouso em banho-maria a 70°C por 30 minutos. Retirar a espuma da superfície antes de usar. Preparar a solução de ácido cítrico em água quente para total dissolução. Para a formulação sem vitaminas, adicionar 7,5 mL de água quente e para a formulação com vitaminas, diminuir esta água para 5,5 mL. Cozinhar o açúcar, a glucose e 32,5 mL de água até atingir 115°C (86% de sólidos medidos em refratômetro manual Shibuyia série 12868). Resfriar esta calda de açúcares a 90-100°C. Adicionar a gelatina previamente dissolvida, misturando para homogeneizar. Preparar a solução de vitaminas em 2,0 mL de água fria. Acrescentar a solução de ácido cítrico e o aroma à calda. Resfriar a calda final a 70°C para adição da solução de vitaminas. Adotou-se alternativamente a temperatura de 80°C somente em alguns processamentos para verificação da estabilidade das vitaminas a uma temperatura mais elevada. Deixar repousar em banho-maria a 70°C por

TABELA 1 – Formulação de balas de gelatina com e sem vitaminas A, C e E

Ingredientes	Sem vitaminas (G)	Com vitaminas A, C, E (G)
Gelatina 240 Bloom (Gelita)	40,0	40,0
Açúcar (Copersucar)	165,0	165,0
Glucose 40DE (Corn Products)	157,5	157,5
Ácido cítrico anidro em pó	7,5	7,5
Água	130	130
Vitamina A acetato 325 CWS/F	-	0,0222
Ácido ascórbico	-	0,1620
Vitamina E 50% CWS	-	0,0671
Aroma morango (Mane do Brasil)	0,5 mL sobre o final	0,5 mL sobre o final

30 minutos, ou 80°C quando for o caso, para que as bolhas de ar produzidas durante a mistura de gelatina com a calda de açúcares subam para a superfície e possam ser retiradas. Depositar em moldes de amido seco (umidade 6-8%) e frio (25-35°C). Secar por 24 horas à temperatura ambiente. Proceder à limpeza das gomas e aplicar um banho de óleo especial de polimento (Capol 3073B - Kaul Gmb, Alemanha a 0,1% sobre a quantidade de goma final). Antes de serem embaladas (em embalagens BOPP – polipropileno biorientado), as gomas devem permanecer em ambiente seco e ventilado por uma noite, para estabilizar a sua umidade, evitando a exsudação de água do interior do produto para a embalagem. Devido à impossibilidade de se conseguir embalagens leitosas, empregou-se papel alumínio, que foi utilizado para envolver as embalagens de BOPP para proteção contra a luz.

2.2 - Análise de dureza das balas de gelatina

O método utilizado para determinação da dureza das balas foi desenvolvido por GARCIA [6].

Mediu-se a textura das gomas de gelatina em texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, capacidade 25 kg, Surrey, Inglaterra) e utilizando o software Texture Expert (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra).

Os xaropes das gomas de gelatina foram preparados de acordo com cada formulação especificada. Foram pesados 11,5 g da calda a 70°C em cada molde plástico no formato de chocolate Alpino (Cristal Formas, São Paulo, Brasil) previamente untado com óleo de polimento. As bandejas plásticas contendo 10 gomas foram deixadas por 24 horas em câmaras com temperatura e umidade relativa controladas a 20±2°C e 50±2% (Nova Ética, Modelo 420CLD, São Paulo, Brasil).

Para a medida de dureza das gomas foi usado o menu TPA (*Texture Profile Analysis*) com os seguintes dados de entrada: opção em TPA, força em gramas, formato da distância em *strain*, velocidades no pré-teste, teste e pós-teste em 4,0 mm/s, *strain* em 73%, tempo em 0,50 s., *trigger force* em 20 g. Os valores de “hardness” (dureza) foram compilados em *software Texture Expert*. Usou-se o *software Statgraphics* (Maryland, Estados Unidos) para a análise estatística dos dados, que foram avaliados por análise de variância, por comparação múltipla usando os gráficos de LSD “*least square difference*” em intervalos e confiança de 95%.

2.3 - Análise de turbidez das balas de gelatina

A turbidez das balas foi lida em turbidímetro (Hach, modelo 2100P, São Paulo, Brasil), segundo método desenvolvido por GARCIA [6]. A calda final a 70°C foi colocada em triplicata em tubos especiais de turbidímetro e estes foram colocados em um banho-maria a 70°C por 10 minutos. Os tubos foram retirados do banho e colocados em estufa a vácuo (Napco, Modelo 5831, Chicago, Estados Unidos) a 15 in Hg a 60°C por 1 hora e posteriormente colocados em câmara com temperatura controlada em 20±2°C por 24 horas. Efetuou-

se a leitura diretamente no turbidímetro, expressando-se os resultados em NTU (*Nephelometer Turbidity Units*).

2.4 - Análise das vitaminas das balas de gelatina

Para padronização da metodologia de análise da vitamina A utilizou-se Acetato de Vitamina A tipo 325 CWS/F, fabricada por F. Hoffmann-La Roche (São Paulo, Brasil) e esta vitamina foi saponificada para desesterificação e conversão a retinol.

Para padronização da metodologia de análise da vitamina E utilizou-se α -tocoferol padrão SIGMA, pois a utilização da própria vitamina na forma de acetato de vitamina E não resultou nos valores de vitamina E esperados.

A metodologia de análise para ambas as vitaminas foi adaptada segundo BIANCHINI e PENTEADO [3].

Utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) composto de auto-injetor, bomba, controlador de sistema e detectores de UV=325 nm e fluorescência em excitação a 295 nm e emissão em 330 nm. A coluna sílica empregada para as análises foi CLC-SIL (M) Shim-pack 25 cm marca Shimadzu, fase móvel: hexano:isopropanol (99:01 v/v), fluxo 2 mL/min e volume de injeção de 20 μ L. A fase móvel foi desgaseificada com hélio.

Para o preparo das amostras dos padrões, foram pesados cerca de 2,5 mg da vitamina A diluídos em 10 mL de água e para o padrão de vitamina E foram usados aproximadamente 10 mg de α -tocoferol, que foi diretamente diluído em 50 mL de hexano e filtrado em membrana de 0,45 μ m antes da injeção no cromatógrafo.

A pureza do padrão de alfa-tocoferol foi determinada através da absorbância máxima obtida, segundo BIANCHINI e PENTEADO [3], usando-se o valor de coeficiente de absorção para o α -tocoferol de 85 em hexano e leitura em $\lambda=292$ nm. A pureza foi utilizada para a determinação das concentrações de α -tocoferol livre que depois foi convertido para equivalentes de α -tocoferol.

Devido à variação observada no tempo de retenção para a vitamina A, sempre que as gomas de gelatina foram analisadas quanto ao seu teor, foram executadas duas análises da vitamina A, pura e saponificada. Adotou-se o mesmo procedimento para a vitamina E, mas neste caso o padrão utilizado foi o α -tocoferol puro.

Para a determinação das vitaminas A e E nas balas de gelatina foram empregados 5 g de amostra picada, coletada de várias gomas para maior homogeneização, que foram diluídos em 10 mL de água, permanecendo por 15 minutos intumescendo para facilitar a dissolução que foi conduzida a 40°C. Foram adicionados 50 mL de KOH metanólico a 15% (p/v) e esta mistura permaneceu uma noite no escuro.

A mistura foi transferida para um funil de separação sendo adicionados cerca de 50 mL de éter etílico, ficando em agitação por 10 minutos e depois em repouso por 5 minutos para completa separação entre as fases. A fase inferior (metanólica) foi recolhida e a etapa de extração

repetida, com tempo de agitação de 10 minutos. Os extratos etéreos foram combinados e lavados com água destilada até remoção do álcali e usou-se sulfato de sódio para eliminação da água residual. A seguir, o éter etílico foi removido em evaporador rotativo. Ao resíduo foram adicionados 1 mL de hexano. Esta solução foi filtrada em membrana de 0,45 µm, sendo injetados 20 µL no cromatógrafo.

Para determinação da concentração de vitamina C nas gomas de gelatina utilizou-se o método titulométrico A.O.A.C. [1]. Colocar 50 g de gomas de gelatina picadas em um Becker com 50 mL de solução de extração (HPO₃-HOAc), deixar intumescer por 15 minutos e aquecer brandamente até 40°C para dissolução. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e diluir ao volume com a solução de extração. Esta operação entre a diluição e análise da amostra deve ser feita o mais rapidamente possível para evitar sua geleificação.

As gomas de gelatina foram avaliadas segundo métodos das vitaminas A, C e E acima descritos em diferentes condições, no tempo inicial após processamento (tempo zero) e após 6 meses, assim como variando a temperatura de adição da vitaminas em 70°C e 80°C, com e sem adição de ácido cítrico.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Efeito das vitaminas A, C e E na dureza das balas de gelatina

Comparou-se o efeito das vitaminas em separado e em conjunto na textura das balas, após processamento, ou seja, no tempo zero em relação à sua dureza. A dureza instrumental pode ser interpretada como a força para comprimir a amostra de bala de gelatina até a distância estipulada, que neste caso foi definida como 73% da altura do confeito. Esta dureza medida nas condições descritas neste trabalho correlaciona-se sensorialmente com a força usada para comprimir a goma de gelatina até a metade de sua altura usando-se o dedo para compressão, com a força para comprimir a goma de gelatina usando-se o dente da frente (incisivo) numa primeira mordida da amostra e com a força requerida para comprimir a amostra usando o dente molar durante a mastigação [6].

Avaliando-se os resultados no *Figura 1*, observa-se que a dureza das gomas com a adição de todas as vitaminas foi afetada negativamente quando comparada com

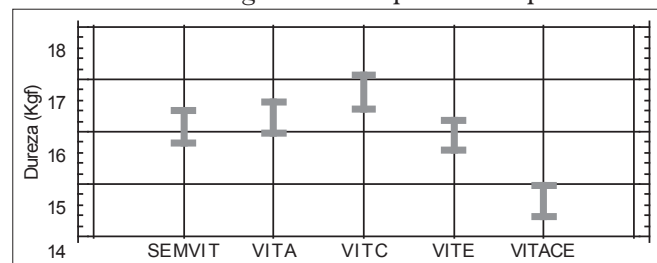


FIGURA 1 – Efeito das vitaminas sobre a dureza das balas de gelatina

SEMVIT - sem vitaminas adicionadas, VITX - cada vitamina adicionada, VITACE - vitaminas A, C e E

o padrão sem adição de vitaminas, pois as barras não coincidem. Nota-se que a vitamina E foi a única vitamina que apresentou uma tendência de queda na dureza, mas as gomas com vitaminas adicionadas separadamente são consideradas similares estatisticamente ao produto sem vitaminas, pois as barras coincidem.

Vale ressaltar que, por experiência em trabalhos não publicados, uma diferença média de até 2 kgf na dureza das gomas de gelatina não é percebida sensorialmente, portanto, não podemos afirmar, apesar da diferença estatística obtida através dos dados analíticos, que as vitaminas afetaram a qualidade do produto final.

3.2 - Efeito das vitaminas A, C e E na turbidez das balas de gelatina

As vitaminas A e E individualmente aumentaram a turbidez das caldas das gomas de gelatina, o que era esperado, pois estas vitaminas, quando dispersas em água, são leitosas; mas, somente acima de 100NTU as caldas de gomas de gelatina são muito turvas [6]. Todas as vitaminas em conjunto também resultaram em caldas geleificadas mais turvas que o padrão sem vitaminas; entretanto, os produtos finais depositados em moldes de amido são claros e brilhantes não se notando visualmente este defeito. A *Tabela 2* mostra os resultados obtidos.

TABELA 2 – Efeito da adição de vitaminas na turbidez das balas de gelatina (NTU)*

	Sem vitamina	Vitamina A	Vitamina C	Vitamina E	Vitaminas A,C,E
Turbidez	4,88±0,05 ^a	5,98±0,20 ^b	5,02±0,06 ^a	7,01±0,18 ^c	8,26±0,04 ^d

*Resultados médios de 6 determinações. Médias com letras diferentes são significativamente diferentes a p<0,05

3.3 - Estabilidade das vitaminas no processamento

Determinou-se a concentração das vitaminas imediatamente após a manufatura das balas e, em comparação ao que foi adicionado, tem-se quanto foi perdido no processo de fabricação e, portanto, qual a estabilidade de cada vitamina nas condições específicas do processamento. Na *Tabela 3* estão apresentados os resultados obtidos em comparação ao adicionado.

TABELA 3 – Perda das vitaminas no processamento das balas de gelatina

	Adicionada (/100 g)	Encontrada após processo (/100 g)	Perda média no processo (%)
Vitamina A	432 mcg RE	325,72±95,16 mcg RE	25
Vitamina C	32,40 mg AA	32,14±3,01 mg AA	1
Vitamina E	4,5 mg αTE	3,96±0,51 mg αTE	12

Os resultados obtidos mostram que a vitamina que mais foi afetada pelo processamento das balas de gelatina foi a vitamina A, perdendo em média 25% em relação ao adicionado, seguida da vitamina E, e a vitamina C praticamente não foi afetada. Segundo PENTEADO [14], a vitamina A é a mais lábil das vitaminas, mas é relativamente estável

durante o processamento térmico dos alimentos. RYLEI e KAJDA [18] mencionam que isolando outros efeitos, o aquecimento do acetato de tocoferila não resultou em perdas, mas OTTAWAY [13] enfatiza que a estabilidade do α -tocoferol é afetada na presença de oxigênio.

Vários parâmetros podem ter contribuído para as perdas encontradas como a temperatura de adição das vitaminas, conduzida a 70°C, repouso a 70°C por 30 minutos com exposição ao oxigênio e luz, exposição à luz e oxigênio na secagem das gomas, umidade da calda e da goma, acidez do meio e tempo do processamento.

A minimização da oxidação pode ser conseguida durante o processo pela deaeração com vácuo, o que não foi utilizado no procedimento adotado em escala laboratorial, mas que é amplamente empregado industrialmente na fabricação das balas de gelatina, o que poderia diminuir as perdas devido à exposição ao oxigênio. É possível que no processamento industrial deste confeito, pela menor exposição ao ar e menor tempo de processamento, perdas menores das vitaminas possam ocorrer e, portanto, sugere-se uma avaliação em nível piloto ou industrial para confirmação dos resultados obtidos.

3.4 - Influência da temperatura de adição das vitaminas

Comparou-se o efeito da temperatura de adição das vitaminas a 70°C ou a 80°C sobre a concentração inicial das vitaminas A, C e E. Portanto, a estabilidade das vitaminas foi avaliada no tempo zero, isto é, após processamento das balas. O resultados estão expressos na *Tabela 4*.

Aumentando-se a temperatura de 70°C para 80°C encontrou-se uma diminuição da concentração média da vitamina A de 37 e de 9% para a vitamina C, sendo que para a vitamina E estatisticamente não foi possível encontrar diferenças significativas entre as temperaturas testadas.

Segundo JACKSON e LEES [8], o ácido cítrico da formulação da goma de gelatina deve ser adicionado através de um sistema de dosagem em linha, quando a calda final estiver entre 71 e 82°C, aconselhando as mesmas temperaturas para o depósito da calda nos moldes de amido. As vitaminas em solução aquosa devem ser preferencialmente adicionadas nesta etapa e, portanto, entre este intervalo estipulado de temperaturas.

A retenção das vitaminas geralmente diminui com o aumento da temperatura [9] e os resultados obtidos para as vitaminas A e C seguiram o esperado, exceto para a vitamina E, mas que está de acordo com outros pesquisadores que a citam como muito estável ao aquecimento [2, 13].

TABELA 4 – Concentrações das vitaminas A, C e E adicionadas a 70°C e 80°C e perdas médias com aumento da temperatura*

	70°C	80°C	Perda média
Vitamina A (mcg RE/100 g)	274,71±68,27 ^a	173,79±49,75 ^b	37%
Vitamina C (mg AA/100 g)	32,75±0,25 ^c	29,67±0,14 ^d	9%
Vitamina E (mg α TE/100 g)	3,00±0,77 ^e	3,12±0,79 ^e	-

* Resultados médios de 8 determinações para as vitaminas A e E e 6 para a vitamina C. Médias com letras diferentes são significativamente diferentes a $p < 0,05$.

Aconselha-se, portanto, sempre que possível, e se a linha de processamento permitir, isto é, se houver como aplicar vácuo para resfriamento neste nível, que as vitaminas sejam adicionadas a 70°C em vez de 80°C, para minimizar as perdas decorrentes da exposição.

3.5 - Influência do ácido cítrico sobre a concentração das vitaminas

Comparou-se o efeito da adição de ácido cítrico ou não na formulação de balas de gelatina sobre a concentração das vitaminas no tempo zero, isto é, após o preparo e sem estocagem.

Vale ressaltar que as gomas de gelatina são normalmente fabricadas com aromas frutais, que são mais liberados quando estão em pH ácido. Existem, entretanto, produtos fabricados com aromas de menta e eucalipto que opcionalmente não levam ácidos em sua formulação.

Na *Tabela 5* temos os resultados obtidos com e sem adição de ácido cítrico no processo de fabricação das balas.

TABELA 5 – Concentrações das vitaminas A, C e E nas balas de gelatina com e sem adição de 1,5% de ácido cítrico*

	Com ácido	Sem ácido
pH	3,28±0,03	5,49±0,13
Vitamina A (mcg RE/100 g)	309,32±2,01 ^a	374,77±18,08 ^b
Vitamina C (mg AA/100 g)	35,48±0,13 ^c	33,50±0,20 ^d
Vitamina E (mg α TE/100 g)	3,19±0,01 ^e	3,13±0,02 ^f

* Resultados médios de 8 determinações para as vitaminas A e E e 6 para a vitamina C. Médias com letras diferentes são significativamente diferentes a $p < 0,05$.

A adição de ácido cítrico foi benéfica para a estabilidade das vitaminas C e E no tempo inicial em comparação à sua ausência e os teores de vitamina A foram mais protegidos sem a adição do ácido cítrico. SELMAN [19] relata que para melhorar a estabilidade da vitamina C durante o branqueamento de vegetais, processo que utiliza temperaturas na faixa de 75-95°C, a acidificação da água tem efeito positivo, o que está de acordo com os resultados obtidos e melhor estabilidade do ácido ascórbico em meio mais ácido na bala. BALL e MACHLIN [2, 10] reportam que a oxidação do tocoferol é acelerada na presença de oxigênio e álcali, o que explica os resultados obtidos para a vitamina E, pois em meio alcalino as concentrações para vitamina E são menores. PENTEADO [14] relata que a vitamina A é estável em meio alcalino e sofre isomerização em meio ácido, explicando o encontrado.

3.6 - Estabilidade na estocagem

Durante a estocagem controlada a 20°C das gomas de gelatina, verificou-se uma perda média de 93% para a vitamina A, 57% para a vitamina C e 24% para a vitamina E, resultados ilustrados na *Tabela 6*. Tanto a vitamina A como a vitamina C foram sobredosadas em concentrações que não foram suficientes para garantir o declarado no rótulo quando o produto completou o tempo de prateleira de 6 meses.

TABELA 6 – Concentrações necessárias para alegação no rótulo e perda média das vitaminas na estocagem de 6 meses*

	Rótulo (/100 g)	Vitamina adicionada (/100 g)	Vitamina média após 6 meses (/100 g)	Perda média (%)
Vitamina A	240 mcg RE	432 mcg RE	24,05±1,82 mcg RE	93
Vitamina C	18 mg AA	32,40 mg AA	13,85±1,61 mg AA	57
Vitamina E	3 mg αTE	4,5 mg αTE	2,99±0,04 mg αTE	24

*Resultados médios de 6 determinações para as vitaminas A e C e 9 determinações para a vitamina E

Vale ressaltar que as balas de gelatina vitaminadas escureceram depois de 3 meses de estocagem, sendo a vitamina C a responsável pelo defeito apresentado no confeito.

As vitaminas não foram estáveis durante a vida de prateleira de 6 meses. A vitamina A na forma de retinol foi muito afetada na estocagem e sabe-se que esta vitamina está sujeita à oxidação com a luz e umidade. Em produtos de baixa umidade, as formas encapsuladas resultam em boa retenção, mas quando a umidade aumenta, a vitamina se deteriora mais rapidamente, fatores citados por BALL e OLSON [2, 12]. A umidade residual da bala de gelatina pode ter permitido a oxidação desta vitamina, resultando na retenção de apenas 6% desta vitamina após o período de 6 meses.

A vitamina C também é instável e sua oxidação aeróbia na presença de traços de metais de transição, particularmente cobre e ferro, é a reação mais importante na perda desta vitamina, como relata BALL [2]. A gelatina contém menos de 30 ppm de ferro e menos de 10 ppm de cobre e estes metais estão presentes, mesmo que em baixas concentrações, na bala. Para HSIEH e HARRIS [7] a sacarose tem efeito destrutivo no ácido ascórbico e este se deve a impurezas presentes na sacarose em pHs na faixa de 3, o que também vem de encontro com as condições presentes na bala de gelatina. Segundo BALL, RYLEY e KADJA [2, 18], a utilização de gases inertes, a minimização de espaços vazios na embalagem, o uso de embalagens com permeabilidade controlada ao oxigênio e luz e o uso de agentes sequestrantes como o EDTA, citratos, sulfitos, BHA e BHT protegem a vitamina C.

A estimativa de sobredosagens das vitaminas é uma etapa difícil durante o desenvolvimento de produtos e deve ser baseada em informações disponíveis sobre a aplicação específica, o que não foi possível devido à inexistência de informação sobre estes confeitos de gelatina.

4 - CONCLUSÕES

Após processamento, as vitaminas A, C e E não afetaram a qualidade das gomas de gelatina em relação à turbidez e dureza das balas de gelatina, mas observou-se um escurecimento causado pela presença da vitamina C.

A vitamina A foi a mais afetada no processamento das balas de gelatina, com perdas médias de 25% em relação ao adicionado e a vitamina E também foi perdida em 12%. O aumento da temperatura de adição das vitaminas de 70°C para 80°C impactou na perda das mesmas vitaminas e, portanto, recomenda-se conduzir esta etapa a 70°C, desde que as condições de processo o permitam.

A produção alternativa de balas de gelatina sem a introdução de ácido cítrico na formulação, com o propósito de minimizar perdas nas concentrações das vitaminas utilizadas, não foi benéfica para as vitaminas C e E.

As vitaminas não foram estáveis durante a vida de prateleira do confeito, obtendo-se na estocagem de 6 meses uma perda média de 93% da vitamina A, 57% da vitamina C e 24% da vitamina E; portanto, as sobredosagens utilizadas não foram suficientes para garantir o declarado no rótulo para as vitaminas A e C.

Com os resultados obtidos, pode-se dizer que as vitaminas A e C irão ditar a vida de prateleira das balas de gelatina fortificadas com vitaminas A, C e E.

Para o caso da vitamina A, como a sua perda foi muito grande, seriam aconselháveis outros estudos para a viabilização do seu uso nesta aplicação ou uma outra opção seria a eliminação desta vitamina e manutenção somente das vitaminas C e E, sem prejuízo no apelo do uso de vitaminas antioxidantes.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.O.A.C. (Association Of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: A.O.A.C., 1990. p. 1058-1059.
- [2] BALL, G.F.M. **Bioavailability and Analysis of Vitamins in Foods**. London, New York: Chapman & Hall, 1998. 569 p.
- [3] BIANCHINI, R.; PENTEADO, M.V.C. Teores de retinol, β-caroteno, e α-tocoferol em leites bovinos comercializados na cidade de São Paulo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 13, n. 3, p. 349-355, 1999.
- [4] BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. Portarias. Portaria nº 33, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento técnico para rotulagem nutricional obrigatória de alimentos e bebidas enlatados. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/33_98.htm. Acesso em: 04/06/01.
- [5] Confectionery innovation drives the market. **Food Ind. Bull.**, Leatherhead, n. 131, April, 2000.
- [6] GARCIA, T. Analysis of gelatine-based confections. **Manuf. Confect.**, Glen Rock, p. 93-101, June, 2000.
- [7] HSIEH, Y.H.P.; HARRIS, N.D. Effect of sucrose on

- oxygen uptake of ascorbic acid in a closed aqueous system. **J. Agric. Food. Chem.**, Columbus, v. 41, p. 259-282, 1993.
- [8] JACKSON, E.B.; LEES, R., eds. **Sugar Confectionary and Chocolate Manufacture**. Saint Edmundsbury: Press Limited, 1973. 379 p.
- [9] KILLEIT, U. Vitamin retention in extrusion cooking. **Food Chem.**, Oxford, v. 49, p. 149-155, 1994.
- [10] MACHLIN, L.J. Vitamin E. In: _____ ed. **Handbook of Vitamins: nutritional, biochemical, and clinical aspects**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1991. cap. 3, p. 99-146.
- [11] O'BRIEN, A.; ROBERTON, D. Vitamins fortification of foods (specific applications). In: OTTAWAY, P.B., ed. **The Technology of Vitamins in Food**. London, New York: Blackie Academic and Professional, 1993. cap. 6, p. 114-142.
- [12] OLSON, J.A. Vitamin A. In: MACHLIN, L.J., ed. **Handbook of vitamins: nutritional, biochemical, and clinical aspects**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1991. cap. 1, p. 1-57, **Food Science and Technology**, 40.
- [13] OTTAWAY, P.B. Stability of vitamins in foods. In: _____. **The Technology of Vitamins in Food**. London, New York: Blackie Academic and Professional, 1993. cap. 5, p. 91-113.
- [14] PENTEADO, M.V.C. **Vitaminas**: aspectos nutricionais, bioquímicos, clínicos e analíticos. Barueri: Manole, 2003. cap. 2, p. 56-74, cap. 4, p. 123-164 e cap. 6, p. 201-225.
- [15] PSZCZOLA, D.E. Addressing functional problems in fortified foods. **Food Technol.**, Chicago, v. 52, n. 7, p. 38-46, 1998.
- [16] POPPE, J. Gelatine and jelly confectionery. **Manuf. Confect.**, Glen Rock, November, p. 36-42, 1985.
- [17] QUEIROZ, M.B. São Paulo (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate. **Balas de Gomas e Doces Gelificados: Ingredientes e Tecnologia de Fabricação**. São Paulo: ITAL, 1999. p. 39-49, Manual técnico de tecnologia de fabricação de balas, n. 17.
- [18] RYLEY, J.; KAJDA, P. Vitamins in thermal processing. **Food Chem.**, Oxford, v. 49, p. 119-129, 1994.
- [19] SELMAN, J.D. Vitamin retention during blanching of vegetables. **Food Chem.**, Oxford, v. 49, p. 137-147, 1994.
- [20] SWEETMAKER. Jellies. **Confect. Prod.**, Surbiton, v. 47, n. 4, p. 155-159, 1981.
- [21] Unwrapping the global market. In: INTERNATIONAL CONFECTIONERY CONGRESS 99, November, 3rd, 1999, London. **Anais**. London: Agra Europe, 1999.
- [22] WIENEN, W.; KATZ, F.R. Factors affecting gel strength of gum candies. In: ANUAL PRODUCTION CONFERENCE, 45, Pennsylvania, 1991. **Papers and Discussions**. Perkiomenville: PMCA, 1991. p. 146-153, Proceedings of the annual production conference-Pennsylvania Manufacturing Confectioners Association.

6 - AGRADECIMENTOS

À Leiner Davis Gelatin e posteriormente Gelita do Brasil pela permissão do estudo, disponibilização dos equipamentos e processamentos das balas de gelatina.

À Roche pelo fornecimento das amostras de vitaminas e sugestões para as sobredosagens.

À Elaine Pinto pelo apoio nas análises das vitaminas.