



VANILINA

UM AROMATIZANTE COM MÚLTIPLAS APLICAÇÕES

A vanilina é o principal componente da essência ou aroma de baunilha. Suas principais aplicações são na indústria de produtos alimentícios, onde é usada em bolos, doces, sorvetes, chocolates e bebidas.

ORIGEM

O aroma de baunilha, ou seja, a vanilina, é obtida da planta *Vanilla planifolia*, uma espécie de orquídea de hábito escandente e crescimento reptante que existe do México ao Paraguai. A história desta orquídea começou a ser registrada na Europa depois da descoberta da América, mas já fazia parte do dia a dia da civilização pré-colombiana. Na verdade, é uma das plantas usadas desde os tempos imemoriais pelas civilizações Maia e Azteca.

O gênero *Vanilla* compreende dezenas de espécies; atualmente, são conhecidas mais de 50, sendo que as espécies mais usadas para fins comerciais são as americanas (*Vanilla planifolia* e *Vanilla pompona*) e a taitiana (*Vanilla tahitensis*). A *Vanilla planifolia* Andrews, também denominada de *Vanilla fragrans*, é a principal fonte natural de baunilha. A *Vanilla pompona* Schiede é considerada uma fonte de qualidade inferior. A *Vanilla trigonocarpa* é também considerada uma das melhores produtoras de baunilha.

A *Vanilla fragrans* Ames é uma trepadeira herbácea robusta, podendo atingir 10 a 15 metros de altura, em cima de suporte. Seu caule é cilíndrico,



carnudo, com 10 a 15 milímetros de diâmetro, e composto de elementos de 12 a 15 centímetros de comprimento, soldado um ao outro por um tipo de nó. As folhas, em formato de ponta de lança, com pedúnculo muito curto, são espessas, planas, carnudas e de um verde

brilhante. Medem de 10 a 15 centímetros de comprimento e 4 a 8 centímetros de largura. As flores são grandes, aromáticas, com aspecto ceroso, de cor amarelo esverdeado, com pétalas e sépalas de 5 a 7 centímetros de comprimento. Florescem somente cerca de oito horas





e crescem em cachos com inflorescência de 6 a 15 flores, sendo que duas flores nunca chegam a maturidade, no mesmo dia e na mesma inflorescência.

A baunilha é uma planta hermafrodita, ou seja, apresenta estruturas reprodutoras masculinas e femininas. Estigma e antera são separadas por uma língua carnuda, assim, o pólen não pode cair diretamente ocasionando a fecundação natural. O fruto, chamado de vagem, é uma cápsula cilíndrica; na maturidade é amarelo esverdeado, mede de 10 a 25 centímetros de comprimento e 8 a 15 milímetros de diâmetro. Contém uma multidão de pequenas sementes pretas. Seu tamanho definitivo é alcançado após um mês e meio; só fica maduro depois de nove meses. Os maiores países produtores desta espécie são Madagascar, Indonésia, Ilhas Comores, Uganda e Ilhas da Reunião.

A *Vanilla pompona* Schiede apresenta folhas mais largas e rechonchudas do que a *Vanilla fragrans*. O número de flores por inflorescência é de 6 a 8. O fruto trígono, marrom escuro, possui 10 a 12 centímetros de comprimento e 16 a 30 milímetros de largura; é chamado de *vanillon*. É produzida em pequenas quantidades na Martinica e em Guadalupe.

A *Vanilla tahitensis* J. W. Moore apresenta caule mais delgado do que a *Vanilla fragrans*, as folhas mais estreitas e os segmentos florais mais longos. Os frutos possuem 10 a 20 centímetros de comprimento e 10 a 14 milímetros

de diâmetro, tendo um aroma sensivelmente diferente, provavelmente, devido a presença de heliotropina ou piperonal, ausente na *Vanilla fragrans*. Na Polinésia estão disponíveis quatro formas de *Vanilla tahitensis*: a mexicana, a haapape, a tiarei e a politi. Os países produtores desse tipo de baunilha são o Taiti e a Moorea.

A VANILINA

A vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído) é um dos compostos aromáticos mais apreciados no mundo e um importante flavorizante para alimentos e bebidas. O aroma de baunilha, ou seja, a vanilina, é obtida da planta *Vanilla planifolia* na forma de gluco-vanilina, na

proporção de 2% em peso. Possui como grupos funcionais um aldeído, um éter (grupo metóxido) e um fenol. É o principal componente do extrato da vagem da baunilha, sendo utilizado como aromatizante em alimentos e em fármacos.

Quando pura, a vanilina é um pó cristalino branco, com odor e sabor adocicado, balsâmico e agradável. Apresenta massa molar de 152.15 g/mol, ponto de fusão de 81°C a 83°C, ponto de ebulição de 285°C e solubilidade de 10 g/L.

Tanto a vanilina como a etilvanilina são utilizadas na indústria alimentícia. A etilvanilina é mais onerosa, mas também apresenta um aroma mais acentuado. Esta difere da vanilina por possuir um grupo etóxido (-OCH₂CH₃) ao invés do metóxido (-OCH₃).



A ETILVANILINA

A etilvanilina é uma molécula sintética com aroma característico da baunilha, porém considerada como sendo cerca de 3 a 4 vezes mais potente do que a vanilina. Pode, também, ser chamada com qualquer um dos nomes químicos comerciais: 3-etoxi-4-hidroxibenzaldeído; etil protocatecolaldeído; 3-etil-éter-protocatecolaldeído; 2-etoxi-4-formilfenol; ou ainda, éter m-etílico do aldeído protocatecúico.

A etilvanilina já era mencionada em 1880, porém, a primeira descrição da atual etilvanilina ocorreu

em 1893, por ocasião do depósito de uma patente pela Chemische Fabrik auf Aktien in Berlin. Essa patente era relativa a homólogos da vanilina obtidos por alquilação de derivados parasulfonados do aldeído protocatecúico. A patente ainda apresentou a composição química C₉H₁₀O₃ e o ponto de fusão de 78°C desse novo produto.

Uma segunda patente, registrada um ano depois, descreveu o processo de obtenção da etilvanilina por reação de clorofórmio em guetol (1-hidroxi-2-etoxibenzeno), em meio básico. Em 1898, foi registrada mais uma patente descrevendo o processo de síntese desenvolvido por Alfons Deschauer, no

qual a etilvanilina era produzida por condensação de formaldeídos em guetol (2-etoxifenol). Mais tarde, houve numerosos registros de diferentes processos de obtenção da etilvanilina.

Hoje, o processo mais econômico de produção da etilvanilina é a condensação de ácido glicóxico em guetol. Trata-se de um processo similar ao usado na produção de vanilina a partir do guaiacol, usando guetol no lugar do guaiacol. O guetol é sintetizado a partir do catecol, o mesmo sendo preparado por hidroxilação ácida do fenol, catalisada com peróxido de hidrogênio.





O extrato natural de baunilha é uma mistura de várias centenas de compostos diferentes, além da vanilina. O extrato artificial de baunilha é uma solução de vanilina pura. Inicialmente, a síntese laboratorial da vanilina era feita a partir de um composto natural mais abundante: o eugenol. Atualmente, a vanilina é sintetizada a partir do guaiacol e da lenhina.

A vanilina foi um dos primeiros compostos a serem isolados na sua forma quase pura, em 1858, por Nicolas-Theodore Gobley, que a obteve evaporando o extrato de baunilha até à obtenção de um pó, recristalizando o composto com água quente. Em 1874, os cientistas alemães Ferdinand Tiemann e Wilhelm Haarmann deduziram a sua estrutura química, assim como a sua síntese a partir da coniferina, um glicosídeo encontrado na casca dos pinheiros. Em 1876, Karl Reimer sintetizou, pela primeira vez, a vanilina a partir do guaiacol.

No início do ano 2000, a empresa Rhodia iniciou a comercialização de vanilina biossintética, preparada a partir do ácido ferúlico por ação de microorganismos.

A vanilina é extraída das sementes da vagem da *Vanilla planifolia*, uma orquídea nativa do México, embora esta espécie já esteja sendo cultivada em várias zonas tropicais do mundo. Atualmente, Madagascar é o maior produtor de vanilina dita como natural, sendo esta uma das especiarias mais caras à venda no mercado.

Nas sementes ainda verdes da vagem da *Vanilla planifolia*, a vanilina encontra-se sob a forma de um β -D-glicosídeo. Estas sementes ainda não apresentam odor nem o sabor da vanilina. Depois de colhidas, as vagens sofrem um processo de cura por vários meses. As vagens de baunilha curadas apresentam cerca de 2% de vanilina.

PROCESSOS DE OBTENÇÃO

A vanilina pode ser obtida através de processo natural, sintético ou com o uso de biotecnologia.

Processo natural

A produção natural de vanilina é realizada por meio da colheita e maturação das vagens da orquídea. A vanilina encontra-se nas vagens sob a forma de gluco-vanilina, sendo que nessas condições não possui o aroma característico de baunilha. No entanto, após o processo de maturação, que envolve a secagem e umificação das vagens e que pode durar até seis meses para ocorrer, a gluco-vanilina é hidrolisada enzimaticamente em glucose e vanilina. O conteúdo de vanilina extraído por esse processo é de aproximadamente 2,5% em massa.

A vanilina natural também pode ser obtida mediante um processo de extração com etanol (60% v/v) em temperaturas brandas ou por meio da extração com fluidos quentes, em que as vagens são adicionadas sobre grades situadas em tanques de aço, nos quais o solvente é recirculado por um período de aproximadamente duas semanas. A extração com etanol das vagens ainda é o processo mais vantajoso para a obtenção da vanilina.

Processo sintético

Teoricamente, a vanilina sintética não possui diferença em relação à vanilina natural. Entretanto, na prática, existe diferença em relação ao cheiro e *flavor*. Essa evidência é relacionada ao fato da vanilina natural ser o resultado de vários compostos extraídos que não existem na vanilina sintética.

Os custos elevados, somados aos pequenos rendimentos da produção de vanilina natural, estimularam a pesquisa por rotas de produção de vanilina sintética.

A maior parte da vanilina comercial é sintetizada a partir do guaiacol e o restante ainda se produz a partir de licores sulfúricos residuais oriundos da indústria de papel e celulose. O guaiacol pode ser obtido a partir do catecol ou do ortonitrobenzeno.

Na produção de vanilina a partir de catecol, o processo mais interessante para a síntese da vanilina inicia-se pela condensação do guaiacol por ácido glioxílico;

o ácido mandélico obtido dessa forma é oxidado em ácido fenilglioxílico, sendo essa reação seguida por uma descarboxilação. Nesse processo, o guaiacol é obtido a partir do catecol, que é preparado por hidroxilação ácido do fenol, catalisada com peróxido de hidrogênio. O ácido glioxílico é um subproduto da síntese do glioxal ($C_2H_2O_2$) a partir do acetaldeído. A oxidação do glioxal por ácido nítrico também permite a produção de ácido glioxílico.

A condensação do guaiacol com o ácido glioxílico efetua-se a temperatura ambiente, em condições ligeiramente alcalinas. É necessário um ligeiro excesso de guaiacol para evitar a formação de produtos dissubstituídos. Esse excesso recupera-se ao final da síntese. A solução alcalina que contém o ácido 4-hidroxi-3-metoximandélico é oxidada no ar em presença de um catalisador até que se consuma a quantidade adequada de oxigênio. A vanilina bruta é obtida por acidificação e descarboxilação simultânea da solução de ácido glioxílico. O produto comercial é, então, obtido por destilação a vácuo e posterior recristalização.

Esse processo apresenta a vantagem de que sob condições de reação, o radical glioxilo entra no núcleo aromático guaiacol unicamente em posição *para*, antes do grupo de fenol hidroxila. Dessa forma, evita-se também as tediosas separações.

Na produção de vanilina a partir de ortonitroclorobenzeno, a condensação do guaiacol com urotropina na presença de N,N-dimetil-4-nitrosoanilina, seguida por hidrólise, permite sintetizar a vanilina. Esse processo apresenta um grave problema. A vanilina assim produzida apresenta várias impurezas, algumas das quais ainda não foram totalmente identificadas, desconhecendo-se assim seus possíveis efeitos sobre o ser humano e o meio ambiente.

Os métodos clássicos utilizados para determinar a presença de impurezas na vanilina são a cromatografia em fase gasosa, e a cromatografia de alta resolução (HPLC - *High Pressure Liquid Chromatography*). Os cromatogramas obtidos por HPLC mostram a existência de impurezas, porém pouco significativa, de diferenciais entre uma vanilina





extremamente pura e uma vanilina à base de ortonitroclorobenzeno.

A matéria-prima para a produção de vanilina sintética também pode ser a lignina, presente nos licores sulfúricos residuais da indústria de celulose. O licor concentrado é tratado com álcalis em altas temperaturas e pressões, na presença de oxidantes. A vanilina assim formada é separada de seus subprodutos, particularmente a acetovanilona (4-hidroxi-3-metoxiacetofenona), por extração, destilação e cristalização. Existem muitas patentes descrevendo vários processos de hidrólise contínua de purificação necessárias para a obtenção de um produto de grau alimentício.

O processo baseado na lignina apresenta um grave problema de disponibilidade, já que os novos processos de fabricação de papel apresentam menor taxa residual de licor. A matéria-prima fica, assim, mais escassa. Do ponto de vista do impacto ambiental, a produção de cada tonelada de vanilina, segundo esse processo, é acompanhada de 160 toneladas de soda cáustica. Do ponto de vista qualitativo, a produção de vanilina por esse processo também gera algumas impurezas, sendo que as principais incluem acetovanilona, ácido siríngico e aldeído siríngico, para-hidroxibenzaldeído, ácido para-cumárico, e 5-formil vanilina. Porém, são componentes conhecidos e, por isso, é menos preocupante que no caso da vanilina obtida a partir de ortonitroclorobenzeno.

Processos biotecnológicos

A vanilina produzida biotecnologicamente é considerada um produto natural e pode ser produzida com baixos custos, a partir do uso de fontes renováveis. Pode ser produzida biotecnologicamente através de extratos enzimáticos ou enzimas purificadas, microorganismos e cultura de células de planta. Os principais precursores para a produção biotecnológica de vanilina são eugenol, isoeugenol, ácido ferúlico e outros menos utilizados.

Diversas publicações demonstraram as formas de produção biotecnológica de vanilina. Quando essa molécula é produzida por meio de processos bio-

tecnológicos, é considerada um produto natural, pois é oriunda de compostos de fontes renováveis e com custos relativamente baixos se comparados ao processo de extração da vanilina natural.

A produção biotecnológica da vanilina ocorre mediante o uso de extratos enzimáticos brutos ou enzimas purificadas produzidas principalmente por microorganismos ou plantas, ou ainda, por culturas de células.

Dentre os diversos compostos utilizados como precursores para a produção biotecnológica da vanilina, é possível citar a vanililamina, que pode ser extraída da pimenta. Estudos demonstraram que a vanililamina pode ser convertida em vanilina por meio da ação da enzima álcool vanilil oxidase.

Outra molécula intensamente estudada como precursora para a produção biotecnológica da vanilina é o ácido ferúlico que, por sua vez, é o componente majoritário da lignina. É válido ressaltar que a lignina, logo após a celulose, é a substância orgânica mais abundante da natureza. Dentro desse contexto, diversos fungos e bactérias capazes de biodegradar o ácido ferúlico vêm sendo isolados e estudados com o objetivo principal de se compreender os complexos mecanismos que envolvem a biodegradação da lignina e, consequentemente, a dos compostos fenólicos que a constituem. O ácido ferúlico também é encontrado em quantidades significativas na parede celular de exemplares importantes para a agricultura, tais como arroz, trigo, milho e beterraba.

Outros compostos fenólicos obtidos por meio de fontes naturais também podem ser utilizados para a produção biotecnológica de vanilina como, por exemplo, o ácido vanílico. Esse ácido também vem sendo citado em algumas publicações como composto intermediário formado antes da produção de vanilina a partir do ácido ferúlico. Alguns autores, ilustraram a obtenção rentável de vanilina a partir de ácido vanílico, utilizando o fungo

Pycnoporus cinnabarinus. Esse fungo não ocorre no hemisfério Sul, porém é da mesma família que o *Pycnoporus sanguineus*, conhecido popularmente no Brasil como “orelha de pau”.

Recentemente, foi desenvolvida uma alternativa para obtenção de vanilina, tendo a glicose como precursor. A D-glicose é transformada, utilizando-se *Escherichia coli* recombinante, em ácido vanílico, o qual é, subsequentemente, reduzido a vanilina, utilizando-se a atividade de aldeído desidrogenase.

Devido à toxicidade celular da vanilina, esta não é facilmente formada em grandes quantidades em sistemas microbiológicos. Em geral, concentrações de vanilina acima de 1 g/L inibem o crescimento de microorganismos. Neste caso, torna-se difícil encontrar vanilina no sistema microbiano, mas pode-se encontrar álcool vanílico ou ácido vanílico. O álcool vanílico oxidase do fungo *Penicillium simplicissimum* foi descrito como um catalisador da oxidação de álcool vanílico para vanilina.

AVANILINA NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A vanilina é um dos aromatizantes mais importantes, sendo largamente utilizada em alimentos, bebidas, perfumes e fármacos.

Existem várias espécies do gênero *Vanilla*, que crescem em locais diferentes e, consequentemente, produzem aromas que possuem leves variações. O aroma extraído da *Vanilla fragrans* é conhecido por possuir a melhor qualidade (Bourbon) para preparações alimentícias como sorvetes, bolos, chocolates e bebidas. Os aromas extraídos da *Vanilla tahitensis* (Sul do Pacífico),





líquida, dissolvida em álcool ou propilenoglicol, é uma alternativa interessante, particularmente nos processos industriais altamente mecanizados.

A vanilina também é muito usada nos setores de chocolates, doces e confeitos.

Vanilla java (Indonésia) e *Vanilla pompana* (Antilhas) são utilizados em tabacos, sabonetes, perfumes e medicamentos.

A vanilina é usada como componente em inúmeros alimentos. No setor de panificação, bolos e biscoitos, por exemplo, a concentração de vanilina varia de 20 a 50 gramas para cada 100 quilos de massa para produção de bolos, biscoitos e similares.

Normalmente, a vanilina é adicionada na etapa da preparação seca da massa, ou seja, na mistura da farinha e do açúcar. É mais indicado beneficiar-se das propriedades da gordura de reter melhor os aromas e incorporar a vanilina nesses últimos, durante a elaboração de recheios ou coberturas. Nas receitas sem matérias gordurosas, onde não se pode usar essa técnica de incorporação, é possível adicionar a vanilina junto com os ovos. A utilização de vanilina

Em chocolates, adiciona-se, geralmente, cerca de 20 gramas de vanilina para cada 100 quilos de produto acabado. Essa dose varia de acordo com o tipo de chocolate.

Os chocolates com ponto de fusão elevado usam doses fortes (25 gramas/100 quilos), enquanto que os chocolates com ponto de fusão menor usam doses mais baixas (15 gramas/100 quilos). A vanilina pode ser adicionada em diversas fases do processo, como na trituração e antes do conching, sendo que nesses casos pode-se perder um pouco do aroma se a temperatura for elevada (mais de 80°C), ou ainda adicionada depois do conching, dissolvendo-a na manteiga de cacau que é adicionada para obter o ponto de fusão desejado.

Embora as doses também dependam do gosto do produtor, normalmente são usadas de 15 a 60 gramas/100 quilos em chocolates pretos ou amargos, e de 5 a 30 gramas/100



quilos em chocolates ao leite.

Nos confeitos, sejam eles bombons, caramelos e outros, a vanilina pode ser mesclada em diversas fases do processo e em doses variando de um produto para o outro, de acordo com a intensidade de aroma desejada. Se a receita prevê o cozimento em forno é sempre bom incorporar o produto no final da operação para evitar a perda de aroma.

A vanilina também é usada em muitos produtos lácteos, como leites gelificados e aromatizados, iogurtes e sobremesa à base de leite.

O setor de sorvetes também é um grande consumidor. A vanilina é geralmente utilizada na forma líquida, seja em solução hidroalcoólica de 400g/l ou em solução propilenoglicol de 300g/l. Essas duas concentrações são obtidas a 20°C, evitando-se assim qualquer fenômeno de recristalização vinculado à temperatura. A concentração é a função do produto que se deseja aromatizar, sendo que, com frequência, situa-se em torno de 5 gramas/100 quilos de produto acabado. A adição da solução pode ser efetuada em qualquer etapa do processo, sendo que para obter uma distribuição uniforme do aroma recomenda-se adicionar a solução aromatizante o quanto antes durante o processo.

A vanilina ainda pode ser usada em bebidas, alcoólicas ou não, bebidas achocolatadas e, inclusive, em *pet food*, para tornar determinados alimentos mais apetitosos ou para mascarar o sabor dos minerais adicionados, melhorando a palatabilidade.

Além das aplicações na indústria alimentícia, a vanilina é um componente de grande importância para a indústria de perfumes e cosméticos e para o setor de detergentes.

