



AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONCENTRADAS EM BEBIDAS

Teresa Cristina Abreu Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz
Ariane Leites Larentis

Rio de Janeiro
Junho de 2012

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONCENTRADAS EM BEBIDAS

Teresa Cristina Abreu Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Dr^a. Ariane Leites Larentis, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr^a. Léa Maria de Almeida Lopes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JUNHO DE 2012

Almeida, Teresa Cristina Abreu

Avaliação da Estabilidade de Emulsões Concentradas em Bebidas / Teresa Cristina Abreu Almeida. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVI, 105 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Ariane Leites Larentis

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referencias Bibliográficas: p. 95-98.

1. Estabilidade. 2. Emulsões concentradas. 3. Bebidas. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho de conclusão do mestrado do Programa de Engenharia Química
ao meu namorado, meus pais, sogros, Malu, irmãos, familiares, amigos
e mestres, principalmente às minhas orientadoras, Helen e Ariane,
que pacientemente me incentivaram e me guiaram no
caminho certo para que fosse possível a
concretização deste sonho.

*“Um sonho sonhado sozinho é apenas um sonho. Um sonho sonhado junto é
realidade.”*

(Raul Seixas)

*“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de estar sempre
começando, a certeza de que é preciso continuar e a
certeza de ser interrompido antes de terminar”.*

(Fernando Sabino)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus, por abençoar-me todos os dias, e à minha família, meu namorado, Rafael, meus pais, meus sogros, Malu, meus irmãos e amigos por todo amor, carinho e compreensão em todos os momentos.

Às minhas orientadoras, Helen e Ariane, por acreditar em mim e estar sempre ao meu lado, me apoiando, tirando dúvidas e me guiando pelos caminhos tortuosos da elaboração de um projeto de pesquisa inovador e com diversos desafios. Agradeço pela amizade, paciência, puxões de orelha e palavras de incentivo.

Aos amigos com quem partilhei as salas de aula e principalmente o laboratório de Fenômenos Interfaciais, que sempre me apoiaram nos dias mais difíceis e tornaram os meus dias muito mais alegres e divertidos do que eu imaginei possível. Amanda, Diego, Célia, Priscilla, Luciana e Leon, agradeço pelas palavras amigas e por eliminarem o mau humor da minha vida.

Aos membros da banca que gentilmente aceitaram meu convite e pela grande contribuição com sugestões e críticas ao trabalho. À Jéssica (GRIFIT), Mariana (PAM), Léa (IMA), Carla (LADEQ) e ao Professor Márcio Nele (LMSCP) que me auxiliaram na parte experimental deste trabalho, sempre dispostos a ajudar nos momentos de dificuldade.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, aos excelentes mestres, e aos funcionários maravilhosos que fazem parte dele.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro. À National Starch Food Innovation, que gentilmente cedeu uma amostra de um material essencial para elaboração desta pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONCENTRADAS EM BEBIDAS

Teresa Cristina Abreu Almeida

Junho/2012

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Ariane Leites Larentis

Programa: Engenharia Química

O estudo de estabilidade de emulsões (o/a) concentradas para bebidas é importante para tentar sair do campo do empirismo que domina a indústria hoje. A realização do estudo de estabilidade que possibilite a sua predição, dependendo da formulação, é fundamental para garantir a segurança e qualidade do produto, que pode ser determinada pela sua microestrutura. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar diversas formulações de emulsões visando maximizar a concentração de óleo em bebidas, e relacionar suas propriedades físico-químicas com a estabilidade e, conseqüentemente, com a vida útil do produto. Foram realizadas análises de tensão superficial e interfacial, formação de filmes em balança de Langmuir, potencial eletrocinético, tamanho de partícula e propriedades reológicas das emulsões. Foi elaborado um planejamento experimental do tipo fracionado $2^{4-1} + 3$ pontos centrais, no qual foram variadas a razão óleo de limão/água (30% a 50%), a concentração de amido e goma arábica (0% a 30%), e a concentração de surfatante DSS (0mg/L a 100mg/L). Sequencialmente, foi realizado um planejamento $2^2 + 3$ pontos centrais onde as faixas das variáveis significativas foram reduzidas (a concentração de amido e goma arábica variou de 0% a 20%) e aquelas não significativas foram fixadas (razão óleo de limão/água em 50% e sem DSS). Emulsões estáveis por, no mínimo, 15 dias, com 5% de liberação da quantidade máxima de óleo, foram obtidas com amido ou goma arábica e 50% de óleo de limão (quando a indústria, atualmente, utiliza entre 15% e 20%), apresentando viscosidade acima de 100 cP e razão entre tensão superficial da emulsão e da mucilagem acima de 1. Essas duas respostas foram as que melhor representaram o comportamento das emulsões em termos de estabilidade e podem ser utilizadas como ferramentas para uma seleção inicial das formulações mais promissoras.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF THE STABILITY OF CONCENTRATED EMULSIONS IN BEVERAGE

Teresa Cristina Abreu Almeida

June/2012

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Ariane Leites Larentis

Department: Chemical Engineering

The study of concentrated beverage emulsion (o/w) stability is an important way for an attempt to leave the experimentalism that prevails the industry nowadays. The prediction of the beverage stability is ultimately the prediction of the emulsion stability as a function of its formulation, which is essential to ensure the safety and product quality. The aim of this study was to evaluate various emulsions formulation to maximize the concentration of oil in beverages, to relate their physicochemical properties with its stability, and, consequently, the useful life of the product. Analyses of surface and interfacial tension, film formation in Langmuir trough, electrokinetic potential, particle size and rheological properties were carried out. A 2^{4-1} fractional factorial design was carried out, varying the ratio of lemon oil/water (30% to 50%) and the concentration of modified starch (0% to 30%), arabic gum (0% to 30%) and surfactant SDS (0mg/L to 100mg/L.). Sequentially, a 2^2 full factorial design was carried out, where this time the range of the significant variables was reduced (starch and arabic gum ranging from 0% to 20%) and non-significant variables were fixed (the ratio of lemon oil/water was 50% and without SDS). Emulsions with stability superior to 15 days and 5% of oiling off, were obtained with modified starch or arabic gum and 50% of lemon oil (current oil content in industry is lower than 20%), for which viscosity was above 100 cp and the ratio between surface tension of the emulsion and the mucilage was above 1. These variables presented a very good correlation to the emulsion stability and can be used for a screening step to select the most promising formulations.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	4
CAPÍTULO II.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 INTRODUÇÃO	5
2.2 EMULSÕES EM BEBIDAS.....	5
2.3 FORMAÇÃO DE EMULSÃO	9
2.4 ESTABILIDADE	11
2.4.1 <i>Fatores que afetam a estabilidade</i>	13
2.4.2 <i>Mecanismos de Desestabilização</i>	14
2.4.2.1 Flotação/Sedimentação	16
2.4.2.2 Flocculação	17
2.4.2.3 Coalescência.....	17
2.4.2.4 Envelhecimento de Ostwald.....	17
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES	18
2.5.1 <i>Tensão Superficial e Interfacial</i>	18
2.5.2 <i>Balança de Langmuir</i>	20
2.5.2.1 Gasosa (G)	23
2.5.2.2 Filmes Líquidos (L).....	23
2.5.2.3 Filmes sólidos (S).....	24
2.5.3 <i>Reologia</i>	24
2.5.3.1 Fluidos pseudoplásticos	27
2.5.3.2 Fluidos dilatantes	28
2.5.3.3 Viscoplasticos (Fluidos de Bingham)	28
2.5.3.4 Tixotropia e reopexia – viscosidade dependente do tempo	29
2.5.4 <i>Tamanho de Partícula</i>	30
2.5.5 <i>Potencial Zeta (Potencial Eletrocinético)</i>	34
2.5.6 <i>Índice de Desemulsificação</i>	35
CAPÍTULO III.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 INTRODUÇÃO	38

3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	38
3.2.1	<i>Planejamento Sequencial de Experimentos</i>	40
3.3	PREPARAÇÃO DA EMULSÃO.....	44
3.3.1	<i>Preparação da Mucilagem</i>	44
3.3.2	<i>Preparação do Óleo</i>	45
3.3.3	<i>Formação da Emulsão</i>	46
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....	47
3.4.2	<i>Índice de Desemulsificação</i>	50
3.4.3	<i>Tensão Superficial/Interfacial</i>	51
3.4.4	<i>Tamanho de Partícula</i>	53
3.4.5	<i>Potencial ζ</i>	55
3.4.6	<i>Reômetro</i>	57
CAPÍTULO IV		60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO		60
4.1	INTRODUÇÃO	60
4.2	BALANÇA DE LANGMUIR.....	60
4.3	PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS.....	64
4.3.1	<i>Planejamento Experimental Fracionado</i>	64
4.3.2	<i>Planejamento Fatorial Completo</i>	73
4.3.3	<i>Possíveis Fontes de Erro</i>	89
CAPÍTULO V		92
5 CONCLUSÕES		92
5.1	CONCLUSÕES.....	92
5.2	SUGESTÕES.....	94
CAPÍTULO VI		95
6 BIBLIOGRAFIA		95
ANEXO I		99
ANEXO II		103

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. EMULSÃO DE O/A (A) E EMULSÃO DE A/O (B) COM BAIXAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DA FASE DISPERSA ϕ_D . EMULSÃO DE A/O COM FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ALTA (C)	6
FIGURA 2.2. GOTA ESTABILIZADA POR POLÍMERO (ESQUERDA) E POR PARTÍCULAS SÓLIDAS ADSORVIDAS (DIREITA).....	13
FIGURA 2.3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO. O TERMO FLOTAÇÃO FOI TRADUZIDO DO TERMO EM INGLÊS <i>CREAMING</i>	16
FIGURA 2.4. FORÇAS ATRATIVAS ENTRE AS MOLÉCULAS NA SUPERFÍCIE E NO INTERIOR DO LÍQUIDO.	19
FIGURA 2.5. DEPOSIÇÃO DE MONOCAMADA NA INTERFACE AR-ÁGUA.....	20
FIGURA 2.6. EXEMPLO DA ISOTERMA DE UM ÁCIDO ESTEÁRICO EM ÁGUA PURA E OS SEUS RESPECTIVOS ESTADOS FÍSICOS DE TRANSIÇÃO DE FASE.....	21
FIGURA 2.7. ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS EM DIFERENTES FASES.....	22
FIGURA 2.8. COLAPSO DE UMA MONOCAMADA À MEDIDA QUE É EFETUADA A COMPRESSÃO.	22
FIGURA 2.9. VÁRIOS TIPOS DE COMPORTAMENTO DE ESCOAMENTO DE UM FLUIDO.	27
FIGURA 2.10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM LÍQUIDO EM REPOUSO (1) E APÓS A APLICAÇÃO DE UMA TAXA DE CISALHAMENTO (2).	28
FIGURA 2.11. COMPORTAMENTO DE FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO.	29
FIGURA 2.12. A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE UMA EMULSÃO PODE SER REPRESENTADA POR UM HISTOGRAMA, UMA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO $F(D)$ OU UMA FUNÇÃO CUMULATIVA $C(D)$, RESPECTIVAMENTE.	32
FIGURA 2.13. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE GOTAS EM UMA EMULSÃO DE ÓLEO EM ÁGUA QUE É INSTÁVEL PARA FLOTAÇÃO: (I) SISTEMA INICIAL (UMA CAMADA);(II) INTERMEDIÁRIO (TRÊS CAMADAS), (III) SISTEMA FINAL (DUAS CAMADAS).....	36
FIGURA 3.1. ESTRUTURA QUÍMICA DO DIOCTIL SULFOSSUCINATO DE SÓDIO.....	39
FIGURA 3.2. ESTRUTURA QUÍMICA DO SAIB.	45
FIGURA 3.3. HOMOGENEIZADOR DE ALTA VELOCIDADE.	46
FIGURA 3.4. ULTRA-TURRAX® T 25 DIGITAL (IKA®).....	47
FIGURA 3.5. BALANÇA DE LANGMUIR COM PLACA DE WILHELMY, PARA MEDIR A PRESSÃO SUPERFICIAL, E AS BARREIRAS, PARA DIMINUIR A ÁREA SUPERFICIAL DA SUBFASE.	48
FIGURA 3.6. BALANÇA DE LANGMUIR MICROTROUGH - S (KIBRON INC.).....	49
FIGURA 3.7. QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO DA EMULSÃO.....	50
FIGURA 3.8. PROVETAS PARA MEDIÇÃO DA ESTABILIDADE E QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO APÓS 15 DIAS. ..	51
FIGURA 3.9. ANEL DE DU NOUY PARA MEDIÇÃO NO TENSÍOMETRO.	51

FIGURA 3.10. MÉTODO DO ANEL DE DU NOUY PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL/INTERFACIAL DE UM LÍQUIDO.....	52
FIGURA 3.11. TENSÍMETRO SIGMA 70 (KSV INSTRUMENTS LTD).....	53
FIGURA 3.12. DIMENSIONADOR DO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DYNAMIC LIGHT SCATTERING PARTICLE SIZE ANALYZER LB550 (HORIBA).....	54
FIGURA 3.13. DESIGN PARA UM INSTRUMENTO DE DIMENSIONAMENTO DE PARTÍCULA QUE UTILIZA ESPALHAMENTO ANGULAR.....	55
FIGURA 3.14. ZETAPLUS (BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION).....	56
FIGURA 3.15. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FUNCIONAMENTO DE UM REÔMETRO.....	58
FIGURA 3.16. GEOMETRIAS DIFERENTES PARA MEDIÇÃO NO REÔMETRO.....	58
FIGURA 3.17. REÔMETRO AR G2 (TA INSTRUMENTS).....	59
FIGURA 4.1. ISOTERMA DE COMPRESSÃO DE LANGMUIR DO AMIDO CAS 9005-84-9 (VETEC).....	61
FIGURA 4.2. ISOTERMA DE COMPRESSÃO DE LANGMUIR PARA OS FILMES DE DSS, GOMA ARÁBICA E PURITY GUM 2000®.....	62
FIGURA 4.3. ISOTERMA DE COMPRESSÃO DE LANGMUIR PARA OS FILMES DE MISTOS DE DSS, GOMA ARÁBICA E PURITY GUM 2000®.....	63
FIGURA 4.4. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA O MODELO PARA ESTABILIDADE APÓS 15 DIAS (%) (ESTAB 15 DIAS = $83,6 + 9,0 \times \text{AMIDO} + 13,0 \times \text{GOMA ARÁBICA} - 12,0 \times \text{AMIDO} \times \text{GOMA ARÁBICA}$, ONDE GOMA ARÁBICA E AMIDO SÃO OS VALORES DAS VARIÁVEIS NORMALIZADAS).....	81
FIGURA 4.5. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA O MODELO PARA QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO (%) ..	83
FIGURA 4.6. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA O MODELO PARA VISCOSIDADE DAS EMULSÕES A UMA TAXA DE CISALHAMENTO DE 1000 1/s (CP) (VISCOSIDADE EMULSÃO = $173,6 + 124,0 \times \text{AMIDO} + 126,5 \times \text{GOMA ARÁBICA} + 69,5 \times \text{AMIDO} \times \text{GOMA ARÁBICA}$, ONDE GOMA ARÁBICA E AMIDO SÃO OS VALORES DAS VARIÁVEIS NORMALIZADAS).....	85
FIGURA 4.7. CURVA DA VISCOSIDADE CONTRA ESTABILIDADE APÓS 15 DIAS.....	86
FIGURA 4.8. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA O MODELO PARA RAZÃO TENSÃO SUPERFICIAL EMULSÃO/MUCILAGEM ($\gamma \text{ EMULSÃO} / \gamma \text{ MUCILAGEM} = 1,200 + 0,291 \times \text{AMIDO} + 0,197 \times \text{GOMA ARÁBICA}$, ONDE GOMA ARÁBICA E AMIDO SÃO OS VALORES DAS VARIÁVEIS NORMALIZADAS).....	87
FIGURA 4.9. CURVA DA RAZÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DA EMULSÃO/ MUCILAGEM CONTRA ESTABILIDADE APÓS 15 DIAS.....	88
FIGURA AI.1. RESPOSTA TÍPICA DE UMA EMULSÃO PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO ONDE A VISCOSIDADE DIMINUIU COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.....	99

FIGURA AI.2. RESPOSTA TÍPICA DE UMA MUCILAGEM PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO NEWTONIANO ONDE A VISCOSIDADE PERMANECEU CONSTANTE COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	99
FIGURA AI.3. RESPOSTA DO ÓLEO COM SAIB PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO NEWTONIANO ONDE A VISCOSIDADE PERMANECEU CONSTANTE COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	100
FIGURA AI.4. DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE UMA EMULSÃO.	100
FIGURA AII.1. RESPOSTA TÍPICA DE UMA EMULSÃO PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO ONDE A VISCOSIDADE DIMINUIU COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	103
FIGURA AII.2. RESPOSTA TÍPICA DE UMA MUCILAGEM PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO NEWTONIANO ONDE A VISCOSIDADE PERMANECEU CONSTANTE COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	103
FIGURA AII.3. RESPOSTA DO ÓLEO COM SAIB PARA TENSÃO X TAXA DE CISALHAMENTO, MOSTRANDO COMPORTAMENTO NEWTONIANO ONDE A VISCOSIDADE PERMANECEU CONSTANTE COM O AUMENTO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	104
FIGURA AII.4. DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE UMA EMULSÃO.	104

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE EMULSÕES.....	8
TABELA 2.2. MÉTODOS MECÂNICOS TÍPICOS DE EMULSIFICAÇÃO.	11
TABELA 3.1. FAIXA DE VALORES DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NO PLANEJAMENTO SEQUENCIAL.	43
TABELA 4.1. RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	67
TABELA 4.2. RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	68
TABELA 4.3. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A DIFERENÇA DE DENSIDADE ENTRE A MUCILAGEM E O ÓLEO+SAIB ($\Delta\rho$) E A RAZÃO ENTRE A TENSÃO SUPERFICIAL DA EMULSÃO E DA MUCILAGEM (γ EMULSÃO/ γ MUCILAGEM), NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	70
TABELA 4.4. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE O POTENCIAL ζ E O TAMANHO DE PARTÍCULA NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	71
TABELA 4.5. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A VISCOSIDADE E A RAZÃO ENTRE AS VISCOSIDADES DA MUCILAGEM E DO ÓLEO+SAIB ($\eta_{\text{MUCILAGEM}}/\eta_{\text{ÓLEO}}$), NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	72
TABELA 4.6. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO E A ESTABILIDADE DA EMULSÃO APÓS 15 DIAS, NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	73
TABELA 4.7. RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO COMPLETO.	75
TABELA 4.8. RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO COMPLETO.	76
TABELA 4.9. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A RAZÃO ENTRE A TENSÃO SUPERFICIAL DA EMULSÃO E DA MUCILAGEM (γ EMULSÃO/ γ MUCILAGEM), NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	78
TABELA 4.10. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE O POTENCIAL ζ E O TAMANHO DE PARTÍCULA, NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	78
TABELA 4.11. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A VISCOSIDADE E A RAZÃO ENTRE A VISCOSIDADE DA MUCILAGEM E DO ÓLEO+SAIB ($\eta_{\text{MUCILAGEM}}/\eta_{\text{ÓLEO}}$), NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	79
TABELA 4.12. EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO E A ESTABILIDADE DA EMULSÃO APÓS 15 DIAS, NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	80
TABELA 4.13. VALORES MEDIDOS X PREDITOS PARA ESTABILIDADE APÓS 15 DIAS (%).	82
TABELA 4.14. VALORES MEDIDOS X PREDITOS PARA A QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO (%).	84
TABELA 4.15. VALORES MEDIDOS X PREDITOS PELO MODELO PARA A VISCOSIDADE DAS EMULSÕES A UMA TAXA DE CISLHAMENTO DE 1000 1/s.	86
TABELA 4.16. VALORES MEDIDOS X PREDITOS PELO MODELO PARA A RAZÃO TENSÃO SUPERFICIAL EMULSÃO/MUCILAGEM.	88
TABELA AI.1. RESULTADOS DE DENSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA ÓLEO E ÓLEO COM SAIB NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	100

TABELA AI.2. RESULTADOS DE DENSIDADE, POTENCIAL ζ , TAMANHO DE PARTÍCULA, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA AS EMULSÕES NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	101
TABELA AI.3. RESULTADOS DE DENSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA AS MUCILAGENS NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	101
TABELA AI.4. RESULTADOS DE TENSÃO INTERFACIAL PARA MUCILAGENS/ÓLEO NO PLANEJAMENTO FRACIONADO.	102
TABELA AII.1. RESULTADOS DE DENSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA ÓLEO E ÓLEO COM SAIB NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	104
TABELA AII.2. RESULTADOS DE DENSIDADE, POTENCIAL ζ , TAMANHO DE PARTÍCULA, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA AS EMULSÕES NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	105
TABELA AII.3. RESULTADOS DE DENSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE PARA AS MUCILAGENS NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	105
TABELA AII.4. RESULTADOS DE TENSÃO INTERFACIAL PARA MUCILAGENS/ÓLEO NO PLANEJAMENTO COMPLETO.	105

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 2.1. TRABALHO NECESSÁRIO PARA GERAR NOVA INTERFACE.	9
EQUAÇÃO 2.2. ENERGIA LIVRE DE GIBBS.	9
EQUAÇÃO 2.3. PRESSÃO SUPERFICIAL DO FILME MONOMOLECULAR.	20
EQUAÇÃO 2.4. EQUAÇÃO DE GÁS IDEAL.	23
EQUAÇÃO 2.5. LEI DE NEWTON.	26
EQUAÇÃO 2.6. QUANTIDADE DE ÓLEO LIBERADO.	37
EQUAÇÃO 3.1. CÁLCULO PARA ESTABILIDADE APÓS 15 DIAS.	50

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O mercado de bebidas exige lançamentos constantes de produtos inovadores, com o objetivo de acompanhar as necessidades dos consumidores, as tendências, como a demanda mundial de refrigerantes com nutrientes específicos ou baixas calorias e garantir que a empresa continue competitiva no cenário atual do mercado. Todos esses fatores ocasionam a necessidade de se ter agilidade na formulação e desenvolvimento de novos produtos.

A indústria nacional de bebidas apresentou crescimento no ano de 2009 de 7,1% (RODRIGUES, 2010) e em 2010 um crescimento de 11,2% (MDIC, 2011), principalmente, por 2010 ter sido o ano da Copa do Mundo. Somente em 2011 foram produzidos 29 bilhões de litros, sendo 56% deste volume (16 bilhões de litros) correspondente ao segmento de refrigerantes e bebidas não-alcoólicas, enquanto 2012 projeta o mesmo volume de produção para o segmento de bebidas e refrigerantes (SICOBEBE, 2012). Para manter-se competitivo nesse crescente e desafiador mercado é de extrema importância estar à frente no desenvolvimento de novos produtos, assim como otimizar todas as etapas da produção, e garantir a qualidade do produto final.

A maioria das bebidas são emulsões do tipo óleo em água, que devem ser estáveis tanto na forma concentrada quanto na forma diluída, e ainda na forma carbonatada, no caso de refrigerantes. Um dos indicadores mais comuns de deterioração de uma emulsão em bebida refrigerante é a formação de um anel opaco e/ou oleoso em torno do gargalo do recipiente. Em geral, a emulsão base para formar a bebida é produzida na indústria e transportada para os postos de envase e venda, onde é diluída e carbonatada para se obter o produto final. Dentre os principais fatores que afetam a qualidade do produto final, a estabilidade da emulsão base é certamente a mais importante. Sua instabilidade é resultado de uma variedade de mecanismos físico-químicos, incluindo sedimentação, flotação, floculação e coalescência, uma tendência à separação de fases, que é o estado

termodinamicamente mais estável para esses sistemas (TADROS, 2009).

A identificação e, principalmente, a compreensão e o controle dos fatores que afetam a estabilidade de emulsões têm sido objeto de intenso estudo desde a década de 1980. A fração de óleo, o tipo e a concentração de agentes surfatantes e estabilizantes e a diferença de densidade entre as fases são algumas das variáveis que exercem maior influência sobre o tempo de vida útil de uma emulsão. Na literatura há vários estudos sobre o efeito dessas variáveis na estabilidade de emulsões para bebidas (MIRHOSSEIN, *et al.*, 2007; NIRLAULA *et al.*, 2004; MIRHOSSEIN *et al.*, 2008; TESCH *et al.*, 2002; TADROS, 2004; BONTORIM, 2009). Na grande maioria, são estudadas emulsões para bebidas com concentração de óleo de até 20% ou emulsões para cosméticos com concentração de óleo de aproximadamente 80%. A ferramenta de planejamento de experimentos é utilizada por muitos autores, visando determinar as melhores condições para se obter uma emulsão mais estável.

A qualidade final de um produto baseado em uma emulsão, inclusive suas propriedades organolépticas e nutricionais, é determinada não só pela microestrutura da emulsão, mas também pela presença de outros ingredientes (aditivos e suplementos), que interagem entre si de forma complexa, tornando essencial o entendimento das suas propriedades físico-químicas e dos fenômenos de superfície presentes nesse sistema. Assim, as grandes metas nesta área são as de monitorar a qualidade das emulsões durante e após a produção, desenvolver novas formulações, assegurar que as propriedades estipuladas previamente sejam alcançadas e prever como o produto final vai se comportar durante o armazenamento e no ponto de venda (MCCLEMENTS, 2007). Porém, devido à complexidade da sua natureza, a formulação de uma microestrutura específica e a predição de suas propriedades finais são tarefas bastante desafiadoras (MIRHOSSEIN *et al.*, 2008).

Diversas metodologias analíticas têm sido utilizadas para monitorar as propriedades de emulsões, dentre as quais se destacam medidas de tensão superficial e interfacial, inspeção visual, análise do tamanho de partícula, determinação do potencial eletrocinético (potencial zeta) e cálculo do índice de separação do óleo da emulsão, recorrentes na maioria das publicações na área, usadas em conjunto ou isoladamente. Mais recentemente, a avaliação da reologia da emulsão também tem sido empregada com este fim, embora a correlação entre as propriedades reológicas e a estabilidade da emulsão ainda esteja longe de ser elucidada (MCCLEMENTS, 1999).

Cabe mencionar o número reduzido de trabalhos dedicados (uma busca pelos tópicos “*beverage emulsion*” e “*stability*” em “*abstract, title, keywords*” na base *sciencedirect*

retornou menos de 40 artigos nos últimos 20 anos) ao estudo de emulsões para bebidas, sendo que nenhum deles se dedica ao estudo de emulsões concentradas para bebidas (concentração de óleo em torno de 50%), ainda mais desafiadoras. O uso dessas emulsões por parte da indústria de bebidas seria de grande interesse já que implicaria diretamente uma redução de custo de transporte entre o ponto de produção e o ponto de venda, onde a diluição é realizada.

1.2 OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar a estabilidade de emulsões do tipo o/a (óleo em água), que servem de base para o preparo de bebidas do tipo refrigerante, através do monitoramento de suas propriedades físico-químicas empregando técnicas de planejamento experimental. Outro objetivo foi investigar se alguma destas propriedades poderia ser utilizada para prever a estabilidade desta emulsão.

Especificamente, nesta pesquisa, as seguintes metas foram estabelecidas:

- Estudar o comportamento de emulsões concentradas (acima de 30% de fase oleosa) quanto à estabilidade;
- Selecionar as principais variáveis que influenciam a estabilidade desse tipo de emulsão empregando técnicas de planejamento experimental.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das emulsões produzidas e identificar, utilizando ferramentas de planejamento de experimentos, aquelas que melhor se correlacionam com a estabilidade final da emulsão produzida;
- Identificar as propriedades físico-químicas das emulsões mais adequadas para prever sua estabilidade.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. O presente capítulo apresentou uma introdução ao assunto e citou os objetivos gerais e as metas específicas estabelecidas desta pesquisa, tema desta dissertação de Mestrado. O capítulo II mostra uma revisão bibliográfica sobre o assunto, apresentando o estado da arte sobre emulsões, os mecanismos de desestabilização e os métodos de caracterização das suas propriedades físico-químicas. A metodologia empregada nesta pesquisa está descrita no capítulo III e, os resultados e discussões são apresentados no capítulo IV. Conclusões e sugestões são apresentadas no capítulo V.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre emulsões para bebidas, seus mecanismos de desestabilização e os instrumentos analíticos que podem ser usados para avaliar a sua estabilidade.

Em primeiro lugar, serão introduzidos o conceito, as características e as aplicações gerais das emulsões. Também serão discutidos aspectos da termodinâmica envolvidos na formação de uma emulsão, assim como os fatores que afetam a sua estabilidade como o tamanho e distribuição do tamanho de partícula, a presença de aditivos, a viscosidade, a repulsão das camadas elétricas duplas e a presença de um filme interfacial mecanicamente forte e elástico.

Seguindo a revisão bibliográfica, serão expostos os mecanismos de desestabilização, sedimentação/flotação, floculação, coalescência, ruptura e envelhecimento de Ostwald. Por fim, serão relatados alguns métodos de caracterização da emulsão que possam tornar possível a predição da sua estabilidade, como é o caso da reometria, da determinação do tamanho e distribuição do tamanho de partícula, da medição das tensões superficiais e interfaciais, da análise mecânica dos filmes através da balança de Langmuir, da medição do potencial ζ e do índice de desemulsificação.

2.2 EMULSÕES EM BEBIDAS

A palavra emulsão vem do latim *emulgeo*, que significa ordenhar, e pode se referir a todas as preparações de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas (BONTORIM, 2009).

Emulsão é um sistema de pelo menos duas fases contendo dois líquidos imiscíveis, um disperso no outro na forma de gotículas microscópicas ou submicroscópicas. As duas

fases imiscíveis são denominadas genericamente como óleo e água, representando uma fase orgânica, apolar, e outra aquosa, polar, respectivamente.

A fase que está presente na forma de gotas, finamente divididas, denomina-se fase dispersa ou interna e a que forma a matriz onde as gotas estão suspensas, fase contínua ou externa. A distinção entre os tipos diferentes de emulsão consiste em notar qual meio é o contínuo e qual é a fase dispersa. A nomenclatura das emulsões inicia-se sempre com a fase dispersa e depois com a fase contínua, portanto, elas podem ser denominadas como água/óleo (a/o), óleo/água (o/a) (Figura 2.1), ou ainda emulsões múltiplas do tipo a/o/a ou o/a/o (CALDERON *et al.*, 2007).

Emulsões em bebidas são do tipo óleo em água (o/a) e elas devem ser estáveis tanto na forma concentrada quanto na forma diluída, e no caso de refrigerantes, na forma carbonatada. A manifestação mais comum da deterioração de uma emulsão em bebida é a formação de um anel opaco e/ou oleoso em torno do gargalo do recipiente. Ambos os defeitos são o resultado de uma variedade de mecanismos físico-químicos que ocorrem na emulsão em bebida, incluindo sedimentação, floculação e coalescência (MIRHOSSEIN *et al.*, 2008). Com o tempo, essas emulsões tendem a retornar para o estado termodinamicamente mais estável, ocasionando uma separação total de fases (MYERS, 1999).

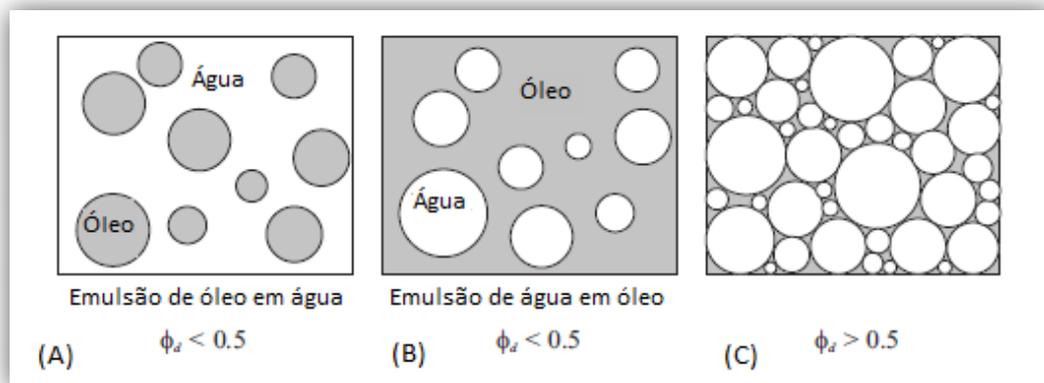


Figura 2.1. Emulsão de o/a (A) e emulsão de a/o (B) com baixas frações volumétricas da fase dispersa ϕ_d . Emulsão de a/o com fração volumétrica alta (C).

Fonte: Adaptado de BUTT *et al.*, 2003.

Três maiores características de uma emulsão devem ser consideradas quando se deseja produzir e empregar uma emulsão (MYERS, 1999):

1. Qual das duas fases líquidas será a fase contínua e qual será a dispersa quando a emulsão for formada, e quais fatores podem ser usados para controlar esse resultado;
2. Quais fatores controlam a estabilidade do sistema, isso é, quais fatores afetam a cremosidade ou sedimentação da fase dispersa, coalescência da gota, floculação, etc;
3. Quais fatores controlam a reologia de sistemas emulsificados, e como eles podem ser controlados efetivamente.

É importante ressaltar que existem várias aplicações industriais de emulsões, não só na área de bebidas, mas inúmeras outras (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Aplicações industriais de emulsões.

Fonte: Adaptado de TADROS, 2009.

Aplicações	
Indústria de alimentos	maionese, molhos para salada, bebidas
Indústria de cosméticos	creme hidratante, loções, spray para cabelo, protetor solar
Agroindústria	óleos auto-emulsificantes que produzem emulsões quando diluídos em água, emulsões concentradas (droplets dispersed in water, EWs), crop oil spray
Farmacêuticos	anestésicos de emulsões do tipo o/a, emulsões lipídicas, emulsões duplas e múltiplas
Tintas	tais como as emulsões de resinas alquídicas e emulsões de látex
Formulações para lavagem à seco	podem conter gotículas de água dispersas em óleo de lavagem à seco, que é necessário para remover argila e terra
Emulsões de betume	são preparações estáveis nos containers, mas quando aplicados nas rodovias, eles devem coalescer para formar um filme uniforme de betume
Emulsões na indústria de óleo	vários óleos crus possuem gotículas de água que devem ser removidas por coalescência seguida de separação
Dispersantes para manchas de óleo	o óleo derramado por petroleiros deve ser emulsificado e depois separado. A emulsificação do óleo derramado é um processo muito importante para controle de poluição

A vasta utilização de emulsões nos processos industriais justifica a quantidade de pesquisas referentes ao entendimento da instabilidade das emulsões e no desenvolvimento e métodos para prevenir a sua desestabilização (TADROS, 2009). Porém não existem disponíveis na literatura muitas pesquisas referentes a sistemas modelos de emulsão concentrada para o preparo de bebidas do tipo refrigerante, tornando a idéia desta pesquisa única.

2.3 FORMAÇÃO DE EMULSÃO

A preparação de uma emulsão requer a formação de grandes quantidades de área interfacial entre dois líquidos imiscíveis. Se uma amostra de 10 mL de um óleo é emulsificada em água para se obter um diâmetro de gotícula de 0,2 μm , a área interfacial o/a resultante será aumentada por um fator de aproximadamente 10^6 .

O trabalho mínimo necessário para aumentar a área interfacial é dado pela equação 2.1:

Equação 2.1. Trabalho necessário para gerar nova interface.

Fonte: MYERS, 1999.

$$W = \sigma_i \times \Delta A$$

Onde σ_i é a tensão interfacial entre as duas fases líquidas e ΔA é a mudança na área interfacial.

Se algum material puder ser adicionado ao sistema para reduzir o valor de σ_i para +- 1 mN m^{-1} , a magnitude de W será reduzida para 0,3 J, mas o sistema ainda será termodinamicamente instável. Isto porque a variação da energia livre de Gibbs do processo de emulsificação é dada por:

Equação 2.2. Energia livre de Gibbs.

Fonte: SMITH *et al.*, 2007.

$$\Delta G = \sigma_i \Delta A - T \Delta S$$

Onde σ_i é a tensão interfacial entre as fases, ΔA é a diferença na área interfacial, T é a temperatura e ΔS é a diferença na entropia do sistema antes e após a emulsificação.

Embora a produção de um grande número de gotas resulte em um aumento da entropia do sistema, o aumento da área domina o processo de forma que o termo da energia superficial é geralmente muito superior ao termo entrópico, especialmente no caso de macroemulsões (TADROS, 2009). Por serem sistemas termodinamicamente instáveis, essas emulsões tendem a separação completa de fases, minimizando, assim, a área de contato e, conseqüentemente, a energia do sistema. No entanto, a velocidade com que se dá essa separação é governada por fatores cinéticos, como será discutido no próximo item.

Fica claro então, que enquanto diminuir a tensão interfacial entre as fases constitui um fator importante na formação e estabilização de emulsões, nem sempre ele representa o fator mais importante na sua preparação e aplicação.

Cabe mencionar que este texto versará sobre macroemulsões, ou simplesmente, emulsões. As microemulsões são sistemas bastante diferentes, nos quais não há de fato formação de uma fase oleosa, já que o óleo se localiza entre as moléculas de surfatante nas micelas, e, por isso, são ditos termodinamicamente estáveis.

O processo de preparação de emulsão ainda é muito mais experimental do que uma ciência exata e preditiva. Os resultados obtidos para um dado sistema vão depender do processo de dispersão usado, das características e das quantidades dos aditivos empregados, da temperatura de mistura, ordem da mistura, e outros fatores.

Existem três métodos principais para preparar uma emulsão, e que são os mais empregados: (1) emulsificação física por ruptura da gota, (2) emulsificação por inversão de fase, e (3) emulsificação “espontânea”. Os métodos (2) e (3) podem ser descritos como processos “quimicamente” baseados, onde a natureza da emulsão final será controlada primeiramente pela natureza química dos aditivos, as relações (razões) entre as duas fases, temperatura etc, enquanto o método (1) vai depender mais da natureza mecânica do processo (ex: quantidade e forma de energia na entrada), assim como as propriedades reológicas e químicas dos componentes. Existem outras possibilidades (Tabela 2.2), porém, a maioria tem importância prática limitada (MYERS, 1999).

Tabela 2.2. Métodos mecânicos típicos de emulsificação.

Fonte: Adaptado de MYERS, 1999.

Método	Energia aplicada ¹	Processo ²	Formação da gota ³
Agitação	B	B	T
Mistura			
Simples	B	B,C	T,F
Rotor estator	M-A	B,C	T,F
Vibrador	B	B,C	T,F
Desincrustador	B-M	B,C	F
Fluxo através de um tubo			
Laminar	B-M	C	F
Turbulento	B-M	C	T
Laminador de Colóide	M-A	C	F
Moinho de esfera e rolo	M	B,C	F
Homogeneizador	A	B,C	T,F,C
Ultrassom	M-A	B,C	C,T
Injeção	B	B,C	T,F
Elétrico	M	B,C	-
Condensação	B-M	B,C	-
Aerosol para líquido	B-M	B,C	-

¹ B=baixo, M=médio, A=alto

² B= batelada, C=contínuo

³ T=turbulento, F=forças viscosas no fluxo laminar, C=cavitação

2.4 ESTABILIDADE

Sendo sistemas termodinamicamente instáveis, emulsões não se formam espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para formá-las através de agitação, de homogeneizadores, ou algum outro processo mencionado na Tabela 2.2. Para manter um alto grau de dispersão, é necessário introduzir barreiras à agregação e à consequente separação de fases. Nesse caso, costuma-se dizer que o sistema apresenta estabilidade cinética (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007).

A estabilidade de uma emulsão é governada pela magnitude relativa das forças atrativas de van der Waals e das interações repulsivas (elestrostáticas, estéricas e camada de hidratação) entre as gotículas. Emulsões óleo em água podem ser estabilizadas, por exemplo, por repulsão eletrostática entre gotículas de óleo similarmente carregadas, através do uso de surfatantes iônicos (MIRHOSSEIN *et al.*, 2008).

A preparação de emulsões que se tornem cineticamente estáveis durante um período de tempo que seja de uso prático para a indústria de alimentos (sejam alguns dias, semanas, meses ou anos, dependendo do uso ao qual se destina o produto), requer a incorporação de substâncias conhecidas como estabilizantes.

Os estabilizantes podem ser classificados de acordo com o modo como operam, como “emulsificantes” ou “espessantes” (modificadores de textura). Um emulsificante é uma substância tensoativa que adsorve na superfície das gotas formando uma camada protetora que vai impedir essas mesmas gotas de se agregarem e por fim coalescerem. Exemplos de emulsificantes são certas proteínas, polissacarídeos, fosfolipídeos, pequenas moléculas de surfatantes e partículas sólidas (Figura 2.2) (STAUFFER, 1999; WHITEHURST, 2004).

Um emulsificante também tem o papel importante de reduzir a tensão interfacial, que vai favorecer a quebra e formação das gotas no processo de formação da emulsão durante a homogeneização do sistema. Esse fato vai auxiliar na distribuição de partículas menores e mais estreita (WALSTRA, 2003).

Um espessante é uma substância que tem o papel de aumentar a viscosidade da fase contínua ou de formar uma rede de gel na fase contínua, fazendo com que a velocidade de movimento da fase dispersa devido à gravidade ou ao movimento browniano seja diminuída, reduzindo, assim, a probabilidade de choques entre as gotas, evitando a coalescência, e fornecendo textura ao produto, o que é um importante atributo do ponto de vista do consumidor (CUI, 2005; MCCLEMENTS, 2007).

Vários tipos de polissacarídeos e proteínas podem ser usados como espessantes em emulsões para alimentos, como: amido, amido modificado, celulose, celulose modificada, pectina, alginato, carragena, gelatina, proteína do soro do leite, caseinato, proteína de soja e proteína de ovo (CUI, 2005; MCCLEMENTS, 1999).

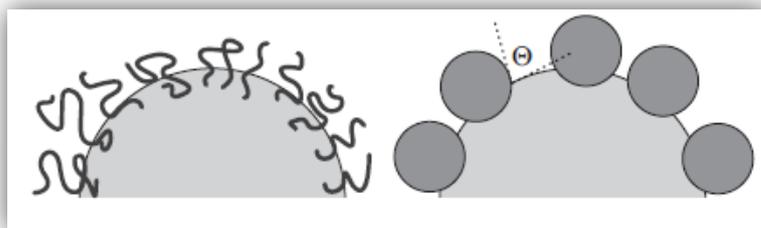


Figura 2.2. Gota estabilizada por polímero (esquerda) e por partículas sólidas adsorvidas (direita).

Fonte: BUTT *et al.*, 2003.

Apesar de emulsões serem usadas há muito tempo, não existe teoria abrangente sobre formação e estabilização de emulsões que descreva e preveja adequadamente as características de várias formulações complexas encontradas na prática. Uma predição de aspectos tecnológicos da emulsão como tamanho da gota, distribuição de tamanho e estabilidade, continuam como uma tarefa mais experimental (MYERS, 1999).

2.4.1 FATORES QUE AFETAM A ESTABILIDADE

A estabilidade física de uma emulsão pode ser influenciada por diversos fatores, tais como (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007):

Tamanho das gotas geradas: O tamanho de partícula está diretamente relacionado à intensidade de cisalhamento a qual a emulsão foi submetida. Como dito anteriormente, a elevada área gerada pelo grande número de pequenas gotas torna o sistema bastante instável devido à sua elevada energia, favorecendo a coalescência. À medida que as gotas aumentam de tamanho, maior será sua velocidade de sedimentação ou flotação (dependendo da densidade entre as fases dispersa e contínua e da ação da gravidade). Por outro lado, se a distribuição de tamanhos das gotas é larga, há uma maior probabilidade de haver envelhecimento de Ostwald, onde as gotas maiores crescem às custas das menores por difusão da fase oleosa. Assim, para manter o sistema disperso por um maior período, é necessária a presença de surfatantes, para reduzir a energia total do sistema, e é desejável produzir gotas pequenas e de tamanho uniforme.

Volume de fase dispersa: a densidade populacional de gotas presentes na fase contínua também tem efeito sobre a estabilidade das emulsões, assim, à medida que se aumenta o teor de óleo na emulsão, aumenta a população de gotas de óleo existentes na emulsão, aumentando-se a probabilidade de colisão e a coalescência entre elas; por

consequente, pode haver um aumento do tamanho das gotas e, em casos mais extremos, a diminuição da estabilidade da emulsão;

Presença de aditivos (estabilizantes, emulsificantes, agentes de peso): dependendo da natureza e da quantidade de emulsificantes, mais estável será a emulsão, pois maiores quantidades desses emulsificantes irão concentrar-se na superfície das gotas, mais eficaz será o seu papel de impedir o agregamento entre as gotas e mais difícil será sua remoção da interface. Além disso, a adsorção de surfatantes nas interfaces óleo-água diminui a energia interfacial, facilitando o cisalhamento das gotas e aumentando a estabilidade das grandes áreas interfaciais associadas com as emulsões;

Presença de sólidos: a presença de sólidos finos na interface também torna mais rígido o filme interfacial e, portanto, dificulta seu rompimento e por consequência, a coalescência das gotas;

Filme interfacial mecanicamente forte e elástico: a estabilidade das emulsões é favorecida pela proteção mecânica dada pelo filme adsorvido ao redor da gota. A elasticidade do filme também é importante para permitir a recuperação após perturbações locais;

Carga das gotículas: a repulsão entre as partículas diminui os choques evitando a floculação. Quando agentes emulsificantes iônicos são usados, a repulsão da camada elétrica dupla pode prevenir que as gotas coalesçam uma vez que elas se repelem por conta da repulsão eletrostática;

Viscosidade alta da fase contínua: diminui a frequência de colisões, retardando a floculação e sedimentação.

2.4.2 MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO

Comumente, o termo “estabilidade da emulsão” se refere à capacidade de uma emulsão resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo (MCCLEMENTS, 1999). Não obstante, é importante poder identificar claramente qual o mecanismo físico ou químico dominante responsável pela instabilidade de uma determinada emulsão, uma vez que essa visão poderá ajudar a determinar uma estratégia efetiva para melhorar a sua estabilidade.

Emulsões para alimentos podem se tornar instáveis devido a diversos mecanismos físico-químicos (MCCLEMENTS, 1999; FRIBERG *et al.*, 2004; DICKINSON, 1992), como os processos de separação devido à ação da gravidade, flotação/sedimentação, floculação, coalescência, amadurecimento de Ostwald e inversão de fase. Cada um dos mecanismos será detalhado a seguir.

Vale ressaltar que esses mecanismos de desestabilização estão normalmente correlacionados; por exemplo, a um aumento no tamanho de partícula devido à agregação por floculação, à coalescência ou ao envelhecimento de Ostwald, que normalmente leva à um aumento na instabilidade das gotas, e, enfim, à uma separação gravitacional (flotação/sedimentação). Além disso, esses processos podem acontecer simultaneamente e não só consecutivamente (TADROS, 2004).

Reciprocamente, se as gotas ficam em contato próximo e prolongado devido à flotação/sedimentação ou à floculação, elas ficam mais susceptíveis à coalescência. Sendo assim, o mecanismo de desestabilização responsável pela manifestação visível da separação das fases da emulsão pode não necessariamente ser a razão primária pela qual a emulsão se tornou instável. Outro caso que exemplifica essa questão é que se pode observar que ocorre uma flotação rápida em uma emulsão, mas que pode na verdade ser o resultado do agregamento das gotas, ou seja, de uma floculação. Por isso, em um caso como esse, pode ser mais importante adotar uma estratégia que previna a floculação ao invés de adotar uma estratégia que previna a flotação (MCCLEMENTS, 2007).

Uma representação esquemática dos processos de desestabilização está apresentada na Figura 2.3.

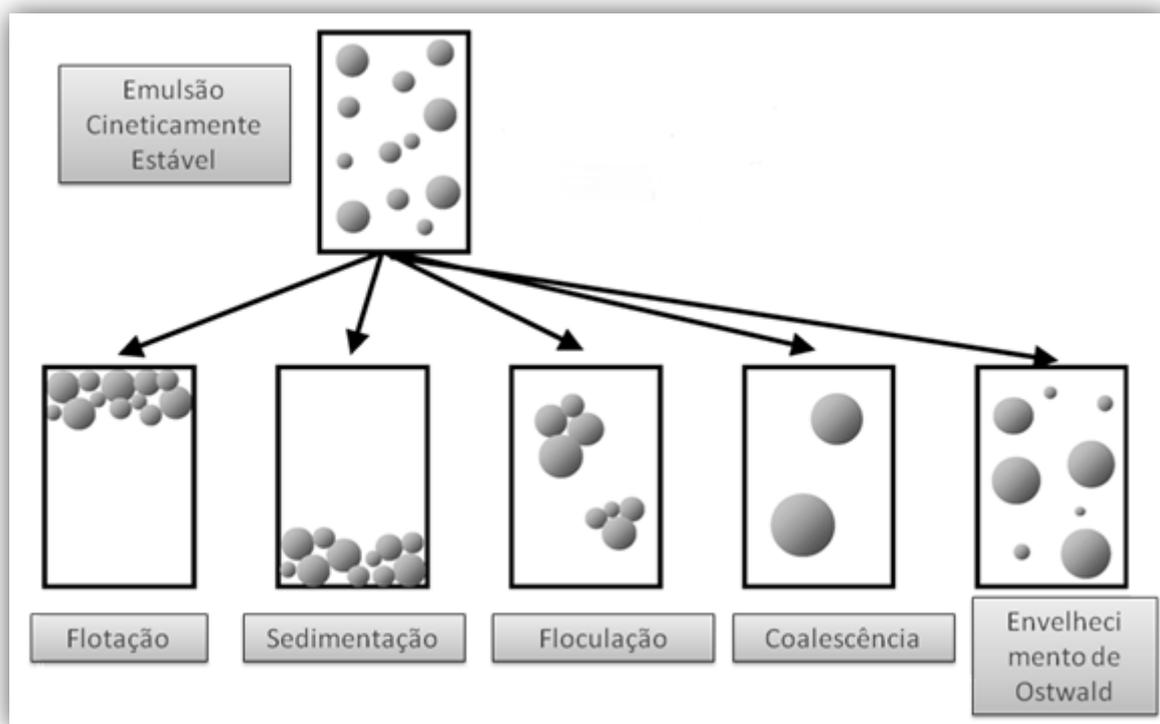


Figura 2.3. Representação esquemática dos processos de desestabilização. O termo flotação foi traduzido do termo em inglês *creaming*.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 2007.

O entendimento dos processos de desestabilização a nível molecular ainda está longe de ser alcançado. É necessário desenvolver métodos de avaliação de cada processo que tentem prever a estabilidade física das emulsões a longo prazo (TADROS, 2004).

2.4.2.1 Flotação/Sedimentação

Separação gravitacional é o processo onde as gotas se movem para “cima” (flotação) quando elas têm uma densidade menor do que a da fase contínua, ou para “baixo” (sedimentação) quando elas têm uma densidade maior do que a da fase contínua (MCCLEMENTS, 2007). A separação gravitacional ocorre sem a perda da identidade individual da gota. Ela ocorre, com o tempo, em quase todos os sistemas de emulsão onde há uma diferença na densidade das duas fases. A taxa de flotação/sedimentação vai depender das características físicas do sistema, especialmente da viscosidade da fase contínua. Esse processo não representa necessariamente uma mudança no estado disperso do sistema e pode, em muitos casos, ser revertido com o fornecimento de pouca energia (MYERS, 1999).

No caso de emulsões óleo/água, a flotação/sedimentação devido à ação da gravidade vai ocorrer quando a densidade do óleo for menor/maior do que a densidade da água. Na maioria dos casos, como o óleo possui uma densidade menor do que a da água vai haver flotação (TADROS, 2004), porém, esta pode ser prevenida com a adição de agentes de peso que vão aumentar a densidade do óleo, igualando as duas densidades e evitando esses mecanismos de desestabilização por ação da gravidade.

2.4.2.2 Flocculação

Floculação é o processo onde duas ou mais gotas se aproximam para formar um agregado onde cada uma das gotas iniciais mantém sua integridade individual (MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo ocorre quando as forças atrativas de van der Waals excedem as forças repulsivas do sistema (TADROS, 2004). A floculação antecede a coalescência e a ruptura do sistema. A floculação pode ser em vários casos um processo reversível, que pode ser revertido com o fornecimento de muito menos energia do que a requerida no processo original de emulsificação (MYERS, 1999).

2.4.2.3 Coalescência

Coalescência é o processo onde duas ou mais gotas se juntam para formar uma única gota maior, com redução da área interfacial total (MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo resulta do enfraquecimento e ruptura do filme líquido entre as gotas, com a perda da identidade de cada gota e por fim com a separação visual do óleo (TADROS, 2004). Embora a coalescência resulte de mudanças microscópicas significantes na condição da fase dispersa (ex: mudanças no tamanho médio de partícula e distribuição), ela pode não resultar imediatamente numa alteração macroscópica aparente do sistema. A separação de fases, por outro lado, é macroscopicamente aparente, e é uma consequência do processo microscópico de coalescência da gota. Nesse evento, a identidade individual da gota é perdida, assim como as propriedades físicas e químicas da emulsão (MYERS, 1999).

2.4.2.4 Envelhecimento de Ostwald

O envelhecimento de Ostwald é o processo onde as gotas maiores crescem às custas das menores por difusão, ou seja, devido à transferência de massa, da fase dispersa através da fase contínua (MCCLEMENTS, 2007). Esse mecanismo, que também pode ser denominado “desproporcionamento”, pode ocorrer quando a solubilidade do óleo é significativa. Nesse caso, as gotas menores, que possuem uma solubilidade bem maior do que as gotas maiores, conforme predito pela equação de Kelvin (MYERS, 1999; MCCLEMENTS, 2007), tendem a se dissolver durante o armazenamento e a se depositarem

nas gotas maiores, que crescem continuamente (TADROS, 2004).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES

2.5.1 TENSÃO SUPERFICIAL E INTERFACIAL

Não existe distinção fundamental entre os termos superfície e interface, embora seja comum descrever a fronteira entre duas fases onde pelo menos uma é gasosa, como superfície, e a fronteira entre duas fases condensadas como interface. Na interface entre dois líquidos também existe um desequilíbrio de forças entre as moléculas, mas em menor magnitude. O valor da tensão interfacial está normalmente entre os valores das tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão.

Embora as interfaces/superfícies costumem ser representadas como uma região estática, deve-se ressaltar que à nível molecular existe grande turbulência, como resultado do tráfego entre as moléculas que vão do seio das fases para a interface e vice-versa. O tempo de vida médio de uma molécula na superfície de um líquido é de aproximadamente 10^{-6} s (SHAW, 1980).

As moléculas em um líquido interagem umas com as outras e o grau desta atração vai depender das propriedades de cada substância. As interações de uma molécula no interior de um líquido são equilibradas por forças igualmente atrativas em todas as direções (que se cancelam fazendo com que a força resultante seja nula), enquanto as moléculas na superfície do líquido estão em um desequilíbrio de forças, ou seja, uma molécula na interface líquido-gás tem uma maior atração em direção ao seio da fase líquida.

Por conta desse desequilíbrio de forças, as moléculas na superfície estão em um estado energético maior do que as moléculas no interior do líquido, e a resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta), atua de maneira que a superfície líquida seja a menor possível.

A maior quantidade possível de moléculas vai deixar a superfície para ir ao interior do líquido, e por isso a superfície tende a contrair espontaneamente. Por esta razão, gotas de líquido e bolhas de gás tendem a ter um formato esférico. A tensão superficial é, portanto, uma medida da energia de coesão presente numa interface (Figura 2.4) (SHAW, 1980; ADAMSON, 1976).

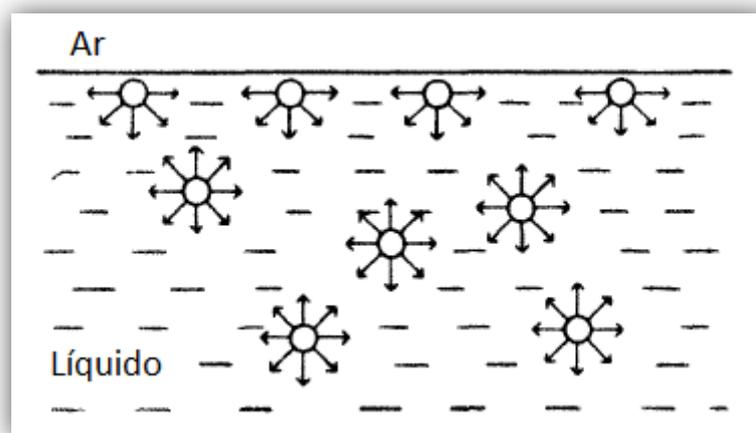


Figura 2.4. Forças atrativas entre as moléculas na superfície e no interior do líquido.

Fonte: SHAW, 1980.

Em líquidos, a tensão superficial ou a energia livre de superfície, também pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície isotermicamente e reversivelmente em uma unidade. A área superficial deve ser minimizada para que se possa reduzir a energia livre total do sistema. Assim, a resistência ao aumento da área de superfície traduz-se na tensão superficial característica de cada material. A tensão superficial pode ser quantificada em unidades de energia por área (mN/m) ou em unidades de força por comprimento (dina/cm) (BORGES *et al.*, 2005).

Os líquidos polares, como água, têm fortes interações intermoleculares, e conseqüentemente, elevadas tensões superficiais. Qualquer fator que diminua a força desta interação diminuirá a tensão superficial. A adição de surfatantes, por exemplo, é feita com o intuito de reduzir a tensão na interface, uma vez que moléculas com caráter anfifílico têm a tendência de se dispor na interface ou na superfície, favorecendo uma diminuição da energia livre do sistema e a formação de emulsão, por isso é de extrema importância que se meça a tensão superficial e interfacial entre a água e o óleo.

Tesch e colaboradores observaram, através de medidas de tensão interfacial, que os amidos modificados quimicamente são substâncias tensoativas e são capazes de adsorver na interface o/a, estabilizando as gotículas e evitando a coalescência (TESCH *et al.*, 2002).

2.5.2 BALANÇA DE LANGMUIR

Monocamadas monomoleculares insolúveis na superfície de um líquido são designadas de filmes ou monocamadas de Langmuir (ROBERTS, 1990). Estas são normalmente formadas à superfície de uma subfase aquosa por moléculas com características anfifílicas, ou seja, contendo uma “cauda” hidrofóbica e uma “cabeça” hidrofílica (Figura 2.5).

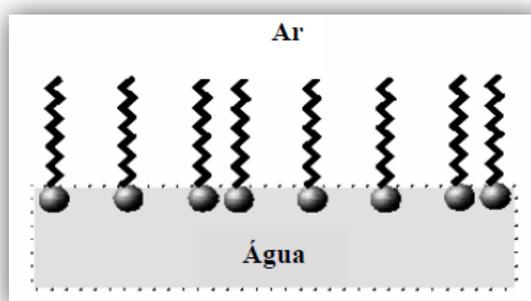


Figura 2.5. Deposição de monocamada na interface ar-água.

Fonte: Adaptado de ROBERTS, 1990.

A preparação de filmes de Langmuir pode ser feita de vários modos. Normalmente, a monocamada é formada espalhando-se as moléculas orgânicas sobre uma subfase aquosa; a solução é aplicada na superfície da subfase com o auxílio de uma seringa, onde o filme monomolecular pode ser comprimido e expandido.

Esses filmes são produzidos em um instrumento conhecido como Balança de Langmuir, que permite manipular a área molecular por compressão ou expansão do filme, enquanto se mede a pressão do filme. A pressão superficial está descrita na equação 2.3:

Equação 2.3. Pressão superficial do filme monomolecular.

Fonte: SHERWIN, 2011.

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Sendo γ_0 = tensão superficial da subfase na ausência da monocamada e γ = tensão superficial presença da monocamada.

A representação gráfica da pressão superficial em função da área molecular é feita a temperatura constante, e é designada por isoterma de compressão (isoterma $\pi - A$). Normalmente, uma isoterma é registrada comprimindo o filme (reduzindo a área com as barreiras) a uma velocidade constante enquanto se monitora continuamente a pressão superficial. A isoterma pode, em geral, ser dividida em regiões distintas, correspondendo cada uma delas a um estado físico de transição de fase (Figura 2.6).

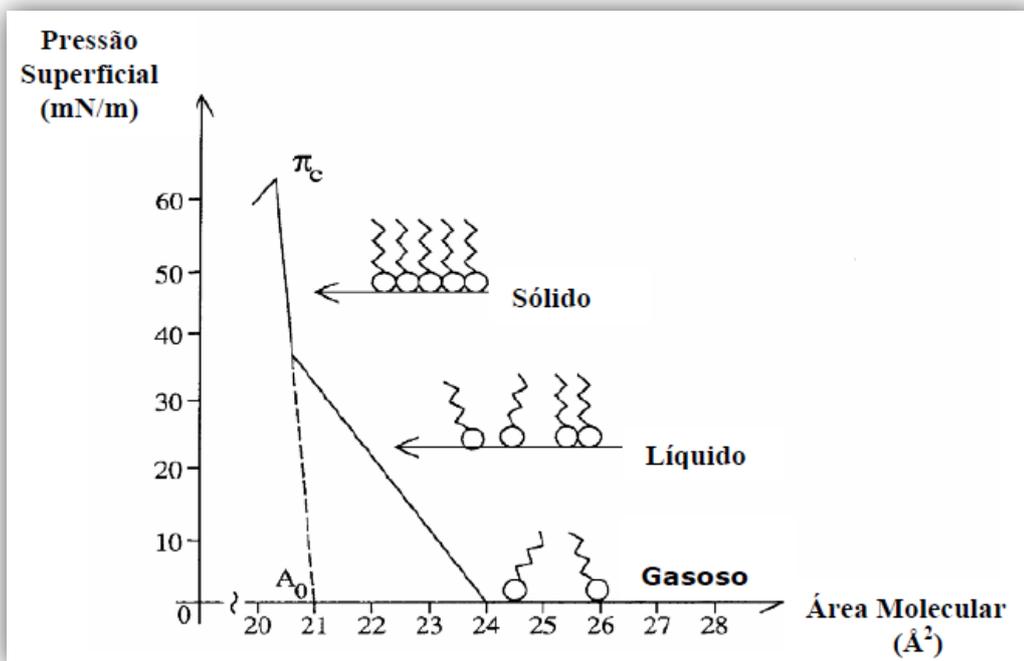


Figura 2.6. Exemplo da isoterma de um ácido esteárico em água pura e os seus respectivos estados físicos de transição de fase.

Fonte: Adaptado de PETERSON *et al.*, 1983.

Depois da deposição inicial sobre a subfase, quando nenhuma pressão externa é aplicada à monocamada, as moléculas comportam-se como um gás bidimensional. Na compressão da monocamada, alguns filmes são reorganizados, e comportam-se, de maneira semelhante ao esperado para um líquido bidimensional.

À medida que se comprime, o aumento na pressão causa ordenação adicional, e a monocamada comporta-se como um estado quase sólido. Este estado sólido é caracterizado por uma relação, normalmente, linear entre a pressão superficial e área molecular (Figura 2.7).

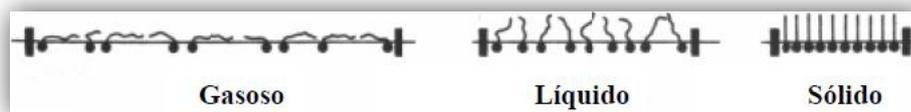


Figura 2.7. Orientação das moléculas em diferentes fases.

Fonte: Adaptado de ROBERTS, 1990.

Eventualmente a pressão de colapso, π_c , é alcançada quando o filme perde irreparavelmente a sua forma monomolecular. O colapso ocorre quando a compressão da monocamada é superior à máxima compressibilidade que a monocamada pode sofrer. Neste tipo de colapso, as moléculas da monocamada sobrepõem-se umas às outras, formando-se multicamadas desordenadas (Figura 2.8).

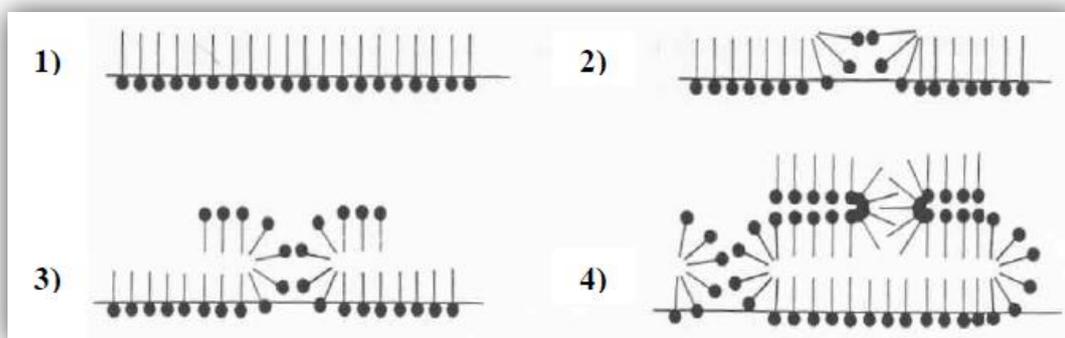


Figura 2.8. Colapso de uma monocamada à medida que é efetuada a compressão.

Fonte: ROBERTS, 1990.

Filmes monomoleculares mostram fases ordenadas semelhantes a sistemas tridimensionais. As fases de uma monocamada nas isotermas pressão-área variam de substância para substância. Ácidos graxos e fosfolípidos em água mostram frequentemente, as fases descritas a seguir (SHERWIN, 2011; ROBERTS, 1990; PETERSON *et al.*, 1983; PETTY, 1996).

2.5.2.1 Gasosa (G)

A equação 2.4 define este estado:

Equação 2.4. Equação de gás ideal.

Fonte: PETTY, 1996.

$$\pi \times A = k_B \times T$$

Onde A é a área ocupada por molécula, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Nesse estado as moléculas estão muito afastadas umas das outras, logo a força de interação entre elas é pequena resultando em uma pressão superficial baixa. A área média por molécula na superfície é muito maior que a da molécula. Surfatantes solúveis em água geralmente apresentam esse tipo de comportamento. Em alguns casos é possível observar que, quando ocorre compressão das monocamadas existentes no estado gasoso, há uma transição de fase de primeira ordem para o estado líquido.

2.5.2.2 Filmes líquidos (L)

Nesta fase há uma interação significativa entre as moléculas. Existem pelo menos dois tipos de fases líquidas:

Líquido expandido (LE ou L1): nesta fase as moléculas tocam umas nas outras, mas não há nenhuma ordem definida. Elas são altamente hidratadas, e a equação de estado é frequentemente do tipo de Van der Waals. Para hidrocarbonetos de cadeia longa com uma cabeça polar (por exemplo, ácidos graxos), esta área é aproximadamente 40-70 Å² (ROBERTS, 1990).

Líquido condensado (LC ou L2): Depois de passar um patamar, que indica uma transição de fase de primeira ordem, ocorre a condensação do líquido expandido. Aqui, os lipídios ainda exibem uma orientação inclinada, mas mais vertical do que no caso anterior. O filme é relativamente rígido, com moléculas de água ainda presentes entre os grupos polares. Os gráficos das isotermas π -A são tipicamente lineares.

2.5.2.3 Filmes sólidos (S)

Conforme a área é reduzida, reduz-se também a presença de moléculas de água entre os grupos polares hidrofílicos. Quando esta área é reduzida até o ponto imediatamente antes de se atingir o colapso e o empacotamento entre as moléculas da monocamada é máximo, diz-se que a fase corresponde a um filme sólido. A partir deste ponto (normalmente, para π entre 50-60 mN/m) os gráficos da isoterma de π -A são lineares. A extrapolação para a pressão zero do filme resulta numa superfície que corresponde à área molecular resultante do cruzamento com o eixo das abscissas.

2.5.3 REOLOGIA

O primeiro uso da palavra reologia foi feito por Eugene C. Bingham em 1928 que a descreveu através de trabalhos de Heráclitus, grego pré-socrático (500 a.C.) que dizia “tudo flui” (REINER, 1964). A resistência à fluidez das emulsões é provavelmente uma das mais importantes propriedades, tanto do ponto de vista prático como teórico. Considerações práticas aparecem do fato de que a vida de prateleira de muitas emulsões para alimentos vai depender das suas características reológicas (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007). Há numerosas áreas onde os dados reológicos são necessários na indústria (STEFFE, 1996), como, por exemplo, para:

- a) Processos de cálculos de engenharia envolvendo equipamentos como: tubulações, agitadores, bombas, extrusoras, trocadores de calor e homogeneizadores;
- b) Determinar a função dos ingredientes em desenvolvimento de produtos;
- c) Controlar a qualidade do produto final e intermediário;
- d) Avaliar a textura dos produtos em correlação com dados sensoriais;
- e) Analisar equações reológicas de estado ou equações representativas;
- f) Determinar a vida de prateleira.

A reologia é o estudo de como os materiais se deformam e fluem sob a influência de forças externas (SCHRAMM, 2000). Os materiais, segundo SCHRAMM (2000), podem ser:

Sólidos ideais: os quais se deformam elasticamente, e a energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida.

Fluidos ideais: líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, fluem; e a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

Os corpos reais não são nem sólidos ideais e nem fluidos ideais. A grande maioria dos materiais apresenta um comportamento reológico que os classifica entre sólido e líquido: são elásticos e viscosos, portanto, chamados de viscoelásticos. As propriedades reológicas de um dado material são determinadas por fatores de ordem intrínseca e circunstancial (LOPES, 2010).

O estudo através da reologia é realizado a partir de testes em cisalhamento estacionário, oscilatório e rotacional. Os testes em cisalhamento estacionário, ou velocidade angular constante, são realizados para estudar a curva de escoamento, enquanto os testes oscilatórios estudam as propriedades viscoelásticas da amostra, e os testes rotacionais estudam o comportamento de escoamento do produto (SCHRAMM, 2000).

A viscosidade é o termo comumente conhecido que descreve as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas dentro do fluido que impõe resistência a fluir (BRASEQ, 2010), sendo função do cisalhamento, que é a força necessária para causar o movimento das camadas, e ocorre quando o fluido se move fisicamente ou é distribuído. Assim, fluidos mais viscosos necessitam de mais força para se mover que aqueles menos viscosos (STEFFE, 1996).

A viscosidade depende de alguns fatores como a natureza físico-química da substância; a temperatura (a viscosidade, geralmente, diminui com o aumento da temperatura); a pressão (de forma geral, o aumento de pressão aumenta a viscosidade); a taxa de cisalhamento (o aumento da taxa de cisalhamento pode aumentar ou diminuir a viscosidade dependendo do material) e o tempo (em fluidos cuja viscosidade depende tanto do valor instantâneo como dos valores anteriores de tensão de cisalhamento, a viscosidade varia com o tempo de atuação da deformação).

Isaac Newton foi o primeiro a descrever o comportamento de escoamento de um líquido ao relacionar o gradiente de deformação (taxa de cisalhamento) como diretamente proporcional à força (tensão de cisalhamento) aplicada, sendo a proporcionalidade dada por uma constante intrinsecamente dependente da natureza do fluido; essa constante é a viscosidade, que representa o atrito mecânico entre as camadas (Equação 2.5).

A tensão de cisalhamento é uma força aplicada tangencialmente em uma área, causando uma deformação na camada líquida (SCHRAMM, 2000), ou seja, ela provoca um escoamento, cuja velocidade máxima se encontra na camada superior do líquido e diminui perpendicularmente ao corpo. Em escoamento laminar, uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre a outra e esse gradiente de velocidade é denominado taxa de cisalhamento. A viscosidade, portanto, pode ser expressa matematicamente ao dividir a tensão pela taxa de cisalhamento.

Equação 2.5. Lei de Newton.

Fonte: SCHRAMM, 2000.

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma}$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento (Pa); $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1}); η = viscosidade (Pa.s)

Os fluidos podem ser classificados como newtonianos e não newtonianos. Os newtonianos são aqueles em que a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento em uma dada temperatura. Para um fluido newtoniano, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade para esta relação η é chamada de viscosidade newtoniana (SCHRAMM, 2000). Muitos fluidos são newtonianos, como a água, solventes, soluções muito diluídas, óleos vegetais e fluidos de silicone, sucos de frutas, leite etc (STEFFE, 1996).

Todos os outros fluidos que não apresentam esse comportamento são chamados de não newtonianos. Os fluidos não newtonianos podem ainda ser divididos, por exemplo, em pseudoplásticos, quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento; e dilatante, em que a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 2.9).

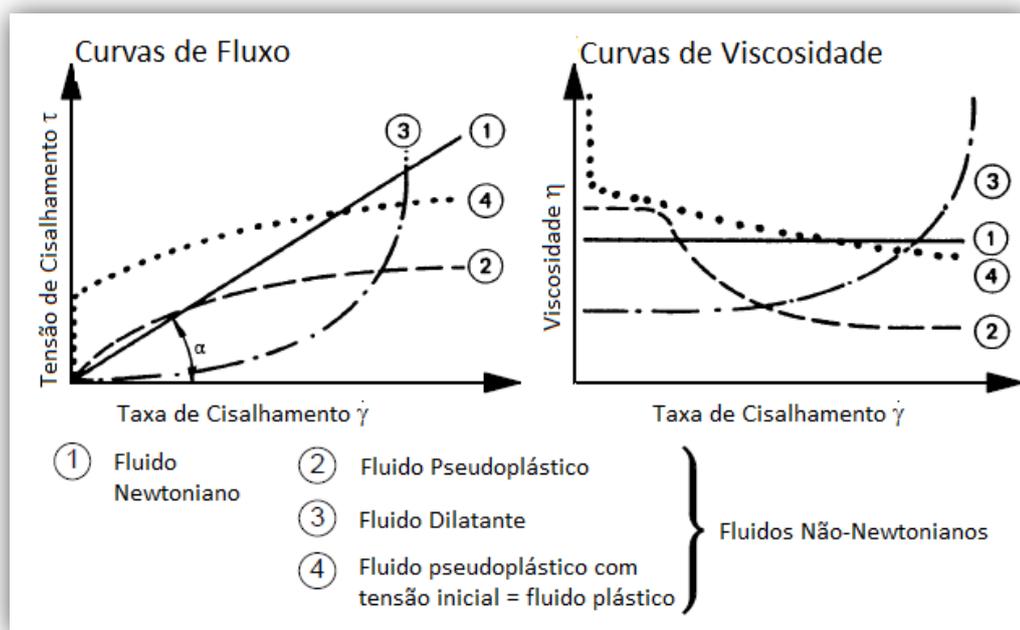


Figura 2.9. Vários tipos de comportamento de escoamento de um fluido.

Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 2000.

A descrição do comportamento reológico de fluidos não newtonianos é feita através de modelos empíricos. Os modelos reológicos são úteis para correlacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas como concentração, temperatura e pH, o que é importante no dimensionamento de equipamentos e processos. Alguns modelos empíricos que correlacionam os dados de tensão e taxa de cisalhamento para fluidos não newtonianos são: Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência), Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson.

2.5.3.1 Fluidos pseudoplásticos

Nesse grupo encontram-se a maioria dos fluidos de comportamento não newtoniano (SCHRAMM, 2000). Quando a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento, independentemente do tempo de aplicação da força, temos um tipo de fluido que é chamado pseudoplástico.

Quando em repouso, esses apresentam um estado desordenado e, quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas, tendem a se orientar na direção da força aplicada (Figura 2.10). Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação, conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (SCHRAMM, 2000). A maioria das emulsões apresenta comportamento pseudoplástico, assim como molho para saladas, molho de maçã, entre outros.



Figura 2.10. Representação esquemática de um líquido em repouso (1) e após a aplicação de uma taxa de cisalhamento (2).

Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 2000.

2.5.3.2 Fluidos dilatantes

Nos fluidos dilatantes, a viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento. Esse tipo de escoamento é encontrado principalmente em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão, como exemplo tem-se argilas, lama, soluções aquosas de amido de milho (a partir de 60%) (BOURNE, 2002).

2.5.3.3 Viscoplasticos (Fluidos de Bingham)

Descrevem fluidos com limite de escoamento; em repouso forma-se uma rede intermolecular que restringe a mudança de posição de elementos de volume e confere à substância uma viscosidade extremamente alta; quando as forças externas superam as forças de reticulação, a estrutura entra em colapso e os elementos de volume podem mudar de posição irreversivelmente.

Atingida essa deformação inicial, o material começa a fluir apresentando um comportamento newtoniano, ou seja, uma tensão de cisalhamento mínima se faz necessária a fim de romper as interações intermoleculares existentes, somente após o colapso dessas ligações, ocorre o escoamento do fluido. Exemplos de fluidos de Bingham são: maioria das tintas, polpas de frutas, catchup, entre outros (STEFFE, 1996).

2.5.3.4 Tixotropia e reopexia – viscosidade dependente do tempo

Materiais tixotrópicos e reopéticos, exibem, respectivamente, diminuição e aumento na tensão de cisalhamento (e viscosidade aparente) com o tempo e taxa de cisalhamento fixa. Ambos os fenômenos podem ser irreversíveis, reversíveis ou parcialmente reversíveis. A Figura 2.11 ilustra esses comportamentos.

Há uma concordância geral que o termo tixotropia refere-se ao decréscimo da viscosidade dependente do tempo, devido ao cisalhamento e subsequente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido. Tixotropia irreversível, ou também chamado reomalaxia ou reo-destruição, é comum em produtos alimentícios e pode ser um fator de avaliação da tensão inicial, assim como o comportamento geral do escoamento de um material. Anti-tixotropia ou tixotropia negativa são sinônimos para reopexia. Tixotropia em muitos fluidos alimentícios pode ser descrita em termos do fenômeno de transição sol-gel.

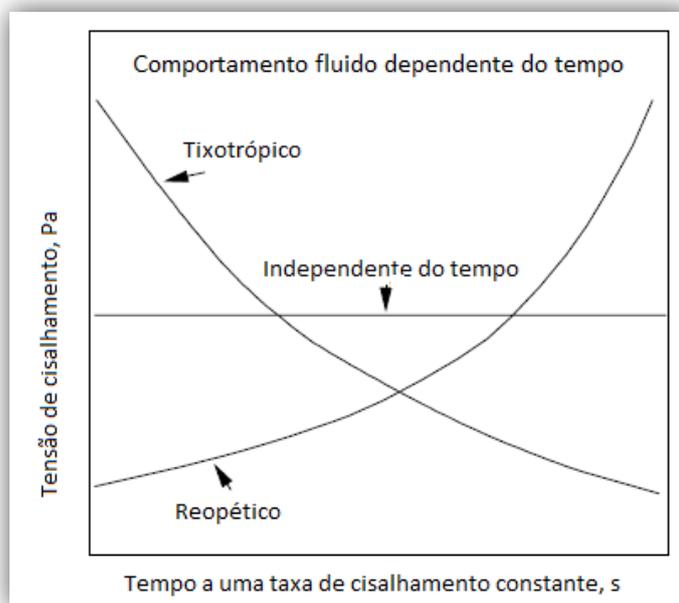


Figura 2.11. Comportamento de fluidos dependentes do tempo.

Fonte: Adaptado de STEFFE, 1996.

Recentemente, alguns trabalhos têm buscado caracterizar as propriedades reológicas de emulsões em bebidas (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007; TESCH *et al.*, 2002) e um número menor de autores tem tentado correlacionar estas características com a estabilidade das emulsões.

Mirhossein e colaboradores mostraram em seus estudos com emulsão de bebidas com óleo de laranja (onde a concentração do óleo variou de 10 a 14% massa/ massa de emulsão), que por causa da sua rede e das suas ligações, um pequeno aumento na quantidade de goma xantana foi responsável por um aumento na viscosidade aparente e no comportamento pseudoplástico da emulsão (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007).

Tesch e colaboradores mostraram em seus estudos sobre emulsão com óleo de canola, que amidos modificados quimicamente, como é o caso do Purity Gum 2000[®] também utilizado neste estudo, podem estabilizar emulsões com pequenas quantidades, atingindo baixas viscosidades, o que demonstra que o aumento da viscosidade na fase contínua não é decisivo para a estabilização da emulsão (TESCH *et al.*, 2002).

Por outro lado, Tadros mostrou em seus estudos que, na ausência de floculação, a coalescência de uma emulsão resulta em redução da viscosidade. Para qualquer fração volumétrica de óleo (no caso de emulsões concentradas), um aumento do tamanho de partícula resulta numa redução da viscosidade, mostrando que diferentes faixas de tamanho têm comportamento diferente. Portanto o acompanhamento da viscosidade com o tempo é uma ferramenta útil para se obter informação sobre a possibilidade de estar havendo coalescência (TADROS, 2004).

Medições do aumento da viscosidade de uma emulsão podem ser utilizadas para seguir a formação de flocos. O aumento da viscosidade depende da fração de gotículas envolvida na formação dos flocos, do tamanho dos flocos formados, do empacotamento das gotículas dentro dos flocos, e da força da atração entre as gotículas. A medição da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada à emulsão tem sido usada para obter informações a cerca da força de atração entre as gotas em flocos. O valor da tensão de cisalhamento correspondente ao ponto onde a viscosidade da emulsão cai abruptamente é maior à medida que a força de atração aumenta (MCCLEMENTS, 2007).

2.5.4 TAMANHO DE PARTÍCULA

O tamanho das partículas em uma emulsão tem um forte impacto na sua estabilidade (por exemplo, para sua separação gravitacional, floculação e coalescência), suas propriedades óticas (como transparência e cor), sua reologia (como viscosidade ou módulos viscoelásticos), e seus atributos sensoriais (como a sua cremosidade). É de extrema importância, portanto, que se possa medir e especificar de forma precisa e confiável o

tamanho das partículas presentes na emulsão (MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007).

Quando se tratam de emulsões para alimentos, deve-se dar especial notoriedade ao impacto que o tamanho de partícula de uma determinada emulsão pode ter nos seus atributos sensoriais, como a liberação do sabor e a sensação na boca. Grandes gotas podem levar à liberação de um sabor ruim, uma sensação de boca gordurosa e pouca estabilidade devido à flotação/sedimentação. Já um tamanho menor de gota tende a reduzir a flotação/sedimentação e melhorar o sabor de um produto. No entanto, diminuir o tamanho das partículas aumenta a superfície disponível, que por sua vez pode levar a floculação se a concentração de emulsificante não for controlada e suficiente.

Quando todas as gotículas em uma emulsão têm o mesmo tamanho, diz-se que ela é monodispersa, e o raio ou diâmetro da gota pode ser usado para caracterizar a emulsão. Na prática, emulsões para alimentos contêm uma variedade de tamanhos de gotas diferentes e são referidas como sendo polidispersas (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

Uma emulsão polidispersa é caracterizada pela sua distribuição de tamanho de partícula (Figura 2.12) que define a concentração de gotas em diferentes classes de tamanhos. Emulsões polidispersas podem ser caracterizadas também como sendo monomodais, bimodais ou multimodais dependendo da quantidade de picos na distribuição do tamanho de partícula (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

O grande número de gotículas na maioria das emulsões para alimentos mostra que a distribuição do tamanho de partícula pode ser considerada contínua. No entanto, geralmente é mais conveniente apresentar uma distribuição de tamanho de partícula como um histograma (Figura 2.12) ou uma tabela dividindo-se a distribuição em um número de classes e colocando a concentração das partículas em cada classe de tamanho (MCCLEMENTS, 1999; WALSTRA, 2003).

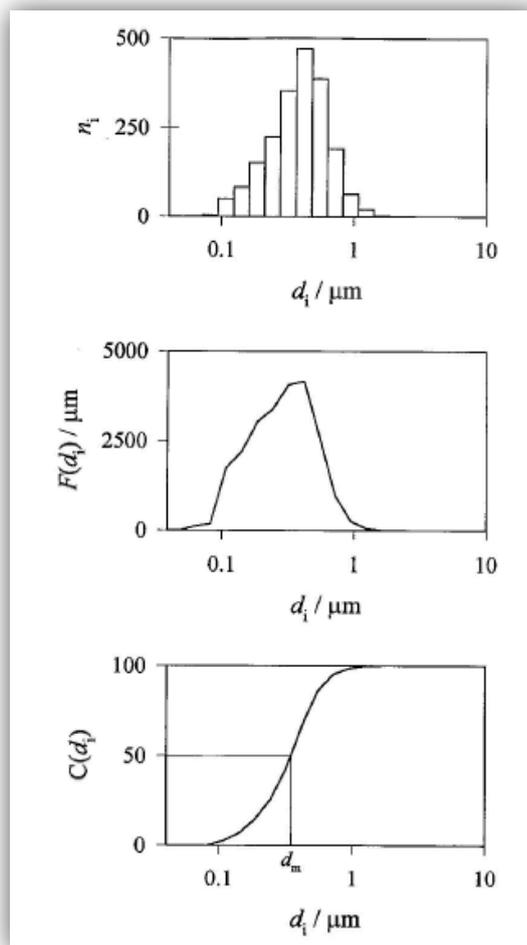


Figura 2.12. A distribuição de tamanho de partícula de uma emulsão pode ser representada por um histograma, uma função de distribuição $F(d)$ ou uma função cumulativa $C(d)$, respectivamente.

Fonte: MCCLEMENTS, 1999.

Na prática, é importante ter conhecimento da distribuição completa de tamanho de partícula, uma vez que este contém informações sobre as características de todas as partículas presentes, e sobre a possível origem e natureza de qualquer instabilidade no sistema. No caso de uma possível separação por ação da gravidade ou floculação não há perda da identidade individual de cada gota, porém no caso de uma possível coalescência ou envelhecimento de Ostwald, há um aumento no tamanho médio de partículas. No entanto, em algumas situações, é mais conveniente usar, para representar esta distribuição de tamanho de partícula, uma medida de tendência central e uma medida da dispersão da distribuição. A média, mediana ou tamanho de partícula modal são muitas vezes utilizados como medidas de tendência central, enquanto que o desvio padrão relativo é frequentemente utilizado como uma medida da dispersão da distribuição (WALSTRA, 2003).

Diferentes instrumentos analíticos estão disponíveis comercialmente para medir a distribuição de tamanho de partícula de emulsões. Muitos destes instrumentos são totalmente automatizados, e fornecem medições rápidas e precisas da distribuição completa de tamanho de partícula. Esses instrumentos diferem consideravelmente de acordo com os princípios físicos em que operam, por exemplo, espalhamento de luz, velocidade de partículas em um campo, dispersão ou absorção de ondas ultrassônicas, contagem de partículas, medição da difusão molecular restrita etc. Conseqüentemente, cada tecnologia de medição do tamanho de partícula será adequada para a análise de emulsões com tamanhos de gota e concentrações diferentes.

Como prova disto é possível observar que um instrumento baseado na tecnologia de espalhamento de luz estático pode ser usado para analisar emulsões com diâmetros de gotas entre cerca de 100 nm e 1000 μ m e concentrações entre 0,001 e 0,1% em massa, enquanto um instrumento baseado em espectrometria de ultrassom pode ser usado para analisar emulsões de gotas com diâmetros entre cerca de 10 nm e 1000 μ m e concentrações entre 1 e 30% em massa. Isto significa que as emulsões de alimentos concentrados devem ser diluídas para análise por espalhamento de luz estático, mas podem ser analisadas diretamente por espectrometria de ultra-som.

As informações de entrada exigidas por um instrumento para calcular a distribuição de tamanho de partícula a partir dos dados medidos também podem variar consideravelmente. Para um instrumento de espalhamento de luz estático é necessário introduzir o índice de refração e o coeficiente de absorção das fases contínua e dispersa. Por outro lado, para a espectrometria de ultra-som é necessário conhecer o coeficiente de atenuação de ultra-som, velocidade ultra-sônica, densidade, calor específico, condutividade térmica e viscosidade das fases contínua e dispersa. Como resultado, geralmente é mais difícil encontrar valores precisos para todos os dados de entrada necessários para uma espectrometria de ultra-som, do que é para um instrumento de medição do tamanho de partícula baseado em espalhamento de luz (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

Niraula e colaboradores mostraram em seus estudos, que o tamanho de partícula da fase dispersa diminuiu com o aumento na concentração do surfatante e com o comprimento da cadeia alquil do surfatante, no caso de emulsões concentradas contendo 80% em volume de óleo. Além disso, tanto a estrutura da emulsão quanto estabilidade no armazenamento melhorou com a diminuição do tamanho de partícula (NIRAULA *et al.*, 2004).

Tesch e colaboradores mostraram através de experimentos de emulsificação, que a estabilização das gotas (fase dispersa) através de amidos modificados quimicamente é bastante eficiente. Emulsões estáveis com diâmetro de Sauter de 1 μ m foram obtidas com o Purity Gum 2000[®] e Purity Gum 539-E[®], que é a mesma faixa de valor que se obtém através da emulsificação utilizando-se o surfatante dodecil sulfato de sódio (SDS) (TESCH *et al.*, 2002).

2.5.5 POTENCIAL ZETA (POTENCIAL ELETROCINÉTICO)

As gotículas em emulsões para alimentos têm carga elétrica devido à adsorção, na sua superfície, de moléculas que são ionizadas ou ionizáveis, por exemplo, proteínas, alguns polissacarídeos, surfatantes iônicos, fosfolípidios e alguns íons pequenos (MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007). A característica elétrica na superfície da partícula vai depender do tipo e concentração das espécies carregadas presentes, bem como a composição iônica e as propriedades físicas do líquido circundante.

A carga de uma partícula presente em uma emulsão é importante, pois determina a natureza de suas interações com outras espécies carregadas (por exemplo, íons pequenos, macromoléculas ou partículas coloidais) ou o seu comportamento na presença de um campo elétrico (por exemplo, eletroforese). As gotículas em muitas emulsões para alimentos são impedidas de se agregarem por causa da adição de emulsificantes iônicos que adsorvem à sua superfície e evitam a coalescência por repulsão eletrostática (DICKINSON, 1992; FRIBERG *et al.*, 2004; MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007).

As propriedades elétricas de uma gota são geralmente caracterizadas em termos de seu potencial elétrico de superfície (ψ), a densidade de carga superficial (σ) e/ou potencial ζ (ζ) (MCCLEMENTS, 1999; MCCLEMENTS, 2007).

Densidade de carga de superfície: é a quantidade de carga elétrica por unidade de área, que depende do número líquido de grupos carregados por molécula de surfatante e o número de moléculas de surfatante adsorvidas por unidade de área interfacial.

Potencial elétrico de superfície: é a quantidade de energia necessária para aumentar a densidade de carga superficial de zero a σ , trazendo cargas de uma distância infinita para a superfície com o meio circundante.

Potencial zeta (ζ): é o potencial elétrico no "plano de cisalhamento", que é definido como o plano que separa as moléculas carregadas que se movem com a partícula daquelas que não se movem com a partícula. O potencial ζ é, muitas vezes, a melhor representação das características elétricas de uma partícula em uma emulsão porque ele leva em conta a adsorção de quaisquer contra-íons carregados. Além disso, o potencial ζ é muito mais fácil de medir do que o potencial elétrico ou a densidade de carga de superfície, e por isso, essa é a caracterização mais utilizada.

Uma variedade de instrumentos analíticos pode ser usada para medir a carga elétrica (potencial ζ) das partículas de uma emulsão, como é o caso dos instrumentos baseados em micro-eletoforese e eletro-acústica (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

No caso de emulsões diluídas de óleo de laranja para bebidas, Mirhosein e colaboradores mostraram em seus estudos que a presença das variáveis óleo de laranja, goma xantana e goma arábica produziram emulsões com potencial ζ variando entre -26,82 até -29,98. Como a produção de emulsões com valor absoluto de potencial ζ menor do que $|25|$ mV é um indicativo de propensão à floculação, conclui-se que não houve floculação nas emulsões de óleo de laranja produzidas (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007).

Porém, no caso de emulsões com amido modificado quimicamente, Tesch e colaboradores mostraram que elas são estabilizadas através da adsorção dos coloides na interface, ou seja, por repulsão estérica. Sendo assim, observou-se que repulsão eletrostática não governa a estabilização das emulsões com amidos modificados (TESCH *et al.*, 2002).

2.5.6 ÍNDICE DE DESEMULSIFICAÇÃO

O método mais simples e barato de analisar a estabilidade em emulsões é a observação visual (MCCLEMENTS, 2007).

A emulsão a ser analisada é colocada em um tubo de ensaio transparente, e deve-se ter certeza de que inicialmente está bem dispersa, para então ser deixada em repouso por um determinado período de tempo (ou exposta a um estresse ambiental específico), e então a altura de separação entre as camadas, ou seja, a localização da interface é medida (Figura 2.13). Por exemplo, em emulsões do tipo óleo em água, muitas vezes, é possível discernir visualmente duas ou três camadas após a separação completa ou parcial entre as

fases.

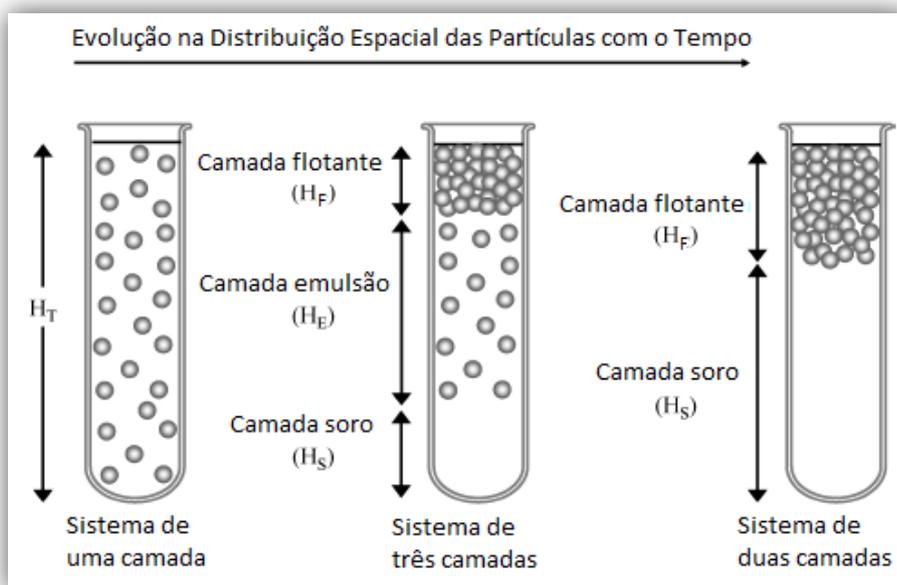


Figura 2.13. Representação esquemática da distribuição vertical de gotas em uma emulsão de óleo em água que é instável para flotação: (I) sistema inicial (uma camada);(II) intermediário (três camadas), (III) sistema final (duas camadas).

Fonte: MCCLEMENTS, 2007.

Em um sistema de três camadas, uma camada de soro pobre em partículas de óleo ($\varphi < \varphi_{\text{inicial}}$), uma camada intermediária de emulsão ($\varphi = \varphi_{\text{inicial}}$), e uma camada rica em partículas de óleo ($\varphi > \varphi_{\text{inicial}}$) são observadas. Em um sistema de duas camadas, somente uma camada inferior de soro e uma camada superior opaca são observadas. A estabilidade de uma emulsão pode, portanto, ser caracterizada através da medição da altura da camada de soro ao longo do tempo.

Além disso, a coalescência extensiva das gotas de uma emulsão pode, muitas vezes, levar à formação de uma camada de óleo separada no topo ou abaixo da emulsão, dependendo da diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa. A quantidade de óleo que “se liberou” da emulsão pode ser avaliada através da quantificação do óleo que formou uma camada separada. Em algumas emulsões é possível determinar a quantidade de óleo liberado pela simples observação visual, através da medição da altura da camada oleosa (H_O) em relação à altura da emulsão total (H_E) (Equação 2.6).

Equação 2.6. Quantidade de óleo liberado.

Fonte: MCCLEMENTS, 2007.

$$\% \text{ óleo liberado} = 100 \times \frac{H_O}{H_E}$$

Este procedimento pode ser realizado após a emulsão ter sido deixada em repouso por um determinado período, ou após a centrifugação. Recentemente, uma técnica foi desenvolvida para determinar o óleo liberado de emulsões com base no princípio de que uma solução de lipídeos com cor adicionada a uma emulsão de o/a será diluída por óleo livre, mas não por óleo emulsionado (PALANUWECH *et al.*, 2003).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve toda a metodologia empregada neste trabalho, desde o planejamento dos experimentos, passando pela preparação das diferentes formulações da emulsão e caracterização das propriedades superficiais dos filmes formados pelo surfatante e os estabilizantes escolhidos com base na prática industrial, até a caracterização das diferentes formulações através dos instrumentos analíticos.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e no Laboratório de Processo de Separação com Membrana (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ. Experimentos complementares foram realizados no Laboratório de Apoio Instrumental Professora Elisabeth E. C. Monteiro, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), e no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos, localizado no Centro de Tecnologia (CT), no Campus da Ilha do Fundão da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar diversas formulações de emulsões concentradas para bebida (do tipo óleo/água), através do monitoramento de suas propriedades físico-químicas, e ao mesmo tempo correlacionar as análises para propor uma metodologia experimental de forma a prever a estabilidade da emulsão, o primeiro passo consistiu em determinar as variáveis mais importantes do sistema, e, portanto, a formulação e a condição de armazenamento das amostras, e o período de tempo das avaliações.

Com relação à formulação das amostras, foram selecionadas quatro variáveis a serem testadas no planejamento, sendo estas: a razão de óleo de limão/água e a concentração de amido purificado Purity Gum 2000[®], goma arábica e surfatante dioctil sulfosuccinato de sódio (DSS).

Visando avaliar o efeito de um óleo diferente dos presentes na literatura, como é o caso do óleo de laranja que já foi extensivamente avaliado por pesquisadores, optou-se por utilizar o óleo essencial de limão siciliano (adquirido da Mapric), que também é muito utilizado em bebidas refrigerantes no Brasil.

O amido modificado Purity Gum 2000[®], desenvolvido e gentilmente cedido pela National Starch Food Innovation, é derivado do milho e é um produto recomendado para substituir a goma arábica como estabilizante em emulsões para alimentos. É solúvel em água fria e tem sido bastante usado para emulsões para bebidas carbonatadas, que é o intuito desta pesquisa, e por isso optou-se por essa variável (National Starch Food Innovation, 2011).

Goma arábica é uma resina natural composta por polissacarídeos e glicoproteínas. É frequentemente usada como espessante e estabilizante para vários alimentos, na manufatura de colas e como espessante de tintas. Este é um ingrediente bastante usado na indústria de refrigerantes há muitos anos, por causa do seu baixo custo e da sua eficiência como estabilizante em emulsões (ACEDO-CARRILLO *et al.*, 2006).

O DSS (Dioctil sulfosuccinato de sódio), cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.1, é um surfatante aniônico muito utilizado na indústria de bebidas não-alcólicas carbonatadas. O uso de surfatantes tem um papel essencial para as emulsões, uma vez que a sua adsorção nas interfaces óleo-água diminui a energia interfacial, facilitando o cisalhamento das gotas e aumentando a estabilidade (MYERS, 1999; WALSTRA, 2003).

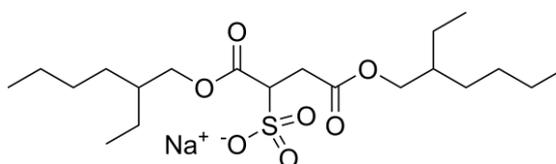


Figura 3.1. Estrutura química do Dioctil Sulfosuccinato de Sódio.

A goma arábica empregada foi adquirida da Vetec e DSS da Sigma-Aldrich. Além disso, foram adicionados ácido cítrico (Vetec), benzoato de sódio (Vetec) e sorbato de potássio (Vetec) em quantidades fixas, como conservantes, antioxidante e bactericida respectivamente, da emulsão. Também foi adicionado um agente de peso à fase oleosa, diacetato hexaisobutirato de sacarose (SAIB) (Sigma-Aldrich), de forma a igualar a densidade com a fase aquosa, designada mucilagem, minimizando a separação por ação da gravidade (flotação ou sedimentação).

3.2.1 PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS

Vários trabalhos na literatura (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007; NIRLAULA *et al.*, 2004; TESCH *et al.*, 2002; MIRHOSSEIN *et al.*, 2008; TADROS, 2004) têm estudado os fatores que afetam a estabilidade de emulsões para bebidas para tentar sair do campo do empirismo que ainda domina a indústria hoje. O objetivo do uso do planejamento experimental é obter informação de qualidade, que permita compreender melhor o sistema estudado e tomar decisões sobre como melhorar ou aperfeiçoar o processo. Devido à importância das decisões a se tomar e pelo custo da experimentação, é razoável utilizar metodologias estatísticas que indiquem como planejar a sequência de experimentos de uma forma ótima, de modo que se minimize tanto o custo da experimentação como a influência do erro experimental sobre a informação buscada. Essa organização e análise é o principal objetivo do planejamento estatístico de experimentos, também conhecido como desenho estatístico de experimentos ou DoE (MARINI, 2011).

O planejamento estatístico de experimentos é uma abordagem organizada que produz informação muito mais confiável que quaisquer outras abordagens não planejadas. Ele possui o fundamento matemático que permite mudar todos os fatores simultaneamente e obter a informação desejada com um número reduzido de experimentos. O planejamento de experimentos multivariáveis consome menos tempo, esforço e recursos que um processo univariante. Este, por sua vez, consiste em variar um fator por vez e manter os demais fatores fixos. Isto implica um elevado custo e tempo de realização, além de não permitir a identificação das interações entre as variáveis e, desta forma, não assegurar que a condição ótima seja atingida. O planejamento multivariável permite a obtenção de grandes quantidades de informação, como os efeitos principais e as interações entre os fatores (quando o valor de uma variável depende do valor de outra variável), reduzindo o número de experimentos (PINTO & SCHWAAB, 2011; RODRIGUES & IEMMA, 2009; MARINI, 2011).

O planejamento de experimentos aplicado ao estudo de estabilidade de emulsões vem sendo cada vez mais empregado, pois nesse tipo de estudo normalmente diversos fatores podem ter efeito direto sobre uma resposta de um sistema. Cada fator pode ser quantitativo ou qualitativo, e geralmente ele é avaliado em dois níveis diferentes, um nível superior e outro inferior; por isso é que este tipo de desenho é conhecido como planejamento fatorial em dois níveis (PINTO & SCHWAAB, 2011; RODRIGUES & IEMMA, 2009; MARINI, 2011).

O emprego dos planejamentos experimentais e em particular o fatorial, além de definir as múltiplas interações entre diferentes fatores, permite também determinar a existência ou não de linearidade da resposta. A linearidade significa que a variação da resposta do sistema ao mudar um fator de um nível até outro é diretamente proporcional à mudança no nível do fator. Se não houver linearidade, o que acontece é que a mudança da resposta do sistema não vai ser diretamente proporcional à mudança no nível. Nesses casos, o que pode acontecer é que a resposta aumente até um máximo e depois se mantenha nesse máximo ou decline, ou que a resposta diminua até um mínimo e depois se mantenha nesse mínimo ou aumente, quando o fator muda de um nível para outro. Para poder determinar esse comportamento linear ou não da resposta, além dos experimentos nos níveis inferior e superior, deve ser feito um experimento a mais nos níveis médios de todas as variáveis (ponto central). Nessa condição, é importante realizar um mínimo de três réplicas, pois a reprodutibilidade do experimento nesse ponto central do plano fatorial permite estimar o erro experimental global, considerando que este erro é uniforme em todo o plano experimental (PINTO & SCHWAAB, 2011; MARINI, 2011).

Em casos onde a finalidade do investigador é ter um conhecimento dos efeitos significativos principais sobre a resposta, a realização de um plano fatorial completo acima de quatro fatores não é necessária, pois nesses casos é mais adequada a utilização de planejamento fatorial fracionado. O emprego de planos fatoriais fracionados é possível dado que estatisticamente é comprovado que eles permitem a avaliação dos efeitos principais das variáveis envolvidas, sacrificando os efeitos das interações de três ou mais fatores (interações de segunda ordem ou maior), que podem ser, na prática, irrelevantes, e assim simplificar a estrutura do modelo fatorial completo (PINTO & SCHWAAB, 2011; RODRIGUES & IEMMA, 2009; MARINI, 2011).

Uma aplicação desses planejamentos fatoriais fracionados é a realização de estudos exploratórios (*screening*), onde um número grande de variáveis é avaliado com o objetivo de identificar aquelas que apresentam efeitos significativos sobre a resposta do sistema. Os experimentos de exploração são realizados geralmente nas primeiras fases de um projeto quando muitos dos fatores inicialmente são considerados relevantes, mas que na realidade têm pouco ou nenhum efeito significativo sobre a resposta. Os fatores que são identificados como relevantes, são avaliados posteriormente, com maior detalhe, em outros desenhos fatoriais, para poder determinar as condições ótimas desse sistema. Este tipo de planejamento fatorial fracionado é uns dos mais empregados para o planejamento de processos e produtos (PINTO & SCHWAAB, 2011; RODRIGUES & IEMMA, 2009; MARINI,

2011).

Sendo assim, neste trabalho, foi elaborado um planejamento experimental do tipo fracionado com $2^{n-1}+3$ pontos centrais para uma análise exploratória dos efeitos significativos principais sobre a resposta do sistema, no qual foram variadas:

- A fração volumétrica da fase oleosa (óleo de limão mais SAIB) na emulsão: de 30% a 50% em volume
- A razão de amido modificado Purity Gum 2000[®]/água e goma arábica/água: de 0% a 30% em massa de amido ou goma arábica em relação à massa de água
- A concentração de surfatante DSS: de 0mg/L a 100mg/L em relação à água, de acordo com o permitido na legislação (MS/ANVISA, 1999).

Como foram escolhidas quatro variáveis, o plano fatorial fracionado foi do tipo 2^{4-1} , constituído de oito (8) experimentos + três (3) pontos centrais (Tabela 3.1), empregados para avaliação do erro global do conjunto de experimentos, considerando que este erro seja uniforme em todo o plano fatorial (PINTO & SCHWAAB, 2011; RODRIGUES & IEMMA, 2009; MARINI, 2011). Cada experimento no ponto central foi realizado em dias diferentes. O erro experimental global inclui a influência do erro dos equipamentos, do dia do experimento, a variação da temperatura, a mão do experimentador, a estabilização da rede elétrica, dentre outros.

Após a conclusão do planejamento experimental do tipo fracionado, foi realizado um segundo planejamento fatorial completo com as duas variáveis estatisticamente significativas, onde a faixa pôde ser ajustada com relação ao primeiro planejamento. Sendo assim, o segundo planejamento experimental foi feito variando as razões de amido modificado Purity Gum 2000[®]/água e goma arábica/água de 0 a 20% em massa de amido ou goma arábica em relação à massa de água.

O planejamento fatorial completo permite avaliar os efeitos principais e as interações de primeira ordem. Como foram escolhidas duas variáveis, o plano consistiu de quatro (4) experimentos + três (3) pontos centrais, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Faixa de valores das variáveis independentes no planejamento sequencial.

	Variável	-1	0	1
Primeiro Planejamento	Óleo	30 % o/a	40% o/a	50% o/a
	Amido	0% g/g H ₂ O	15% g/g H ₂ O	30% g/g H ₂ O
	Goma arábica	0% g/g H ₂ O	15% g/g H ₂ O	30% g/g H ₂ O
	DSS	0 ppm	50 ppm	100 ppm
Segundo Planejamento	Amido	0% g/g H ₂ O	10% g/g H ₂ O	20% g/g H ₂ O
	Goma arábica	0% g/g H ₂ O	10% g/g H ₂ O	20% g/g H ₂ O

A normalização das variáveis permite a comparação de cada efeito e interações (retirando o efeito da grandeza da variação de cada faixa de valores empregada) do mais significativo para o menos significativo (um maior efeito indica uma maior influência). Um efeito estatisticamente significativo ao nível de significância utilizado para a análise estatística indica que uma variação do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) na variável estudada leva a um aumento na resposta se o efeito é positivo. Um efeito negativo indica uma redução na resposta avaliada com uma variação dos níveis de (-1) para (+1).

As análises estatísticas foram realizadas empregando o *software Statistica 8.0* (*StatSoft*) para análise dos efeitos de cada variável e suas interações. Para o planejamento fracionado, por ser exploratório, as análises foram realizadas empregando 90% de confiança, evitando excluir, do segundo planejamento, variáveis que em uma análise estatística mais conservadora não apresentassem efeito significativo. Já para o planejamento completo as análises foram realizadas empregando 95% de confiança. Somente as análises visuais, quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias, foram feitas com 90% de confiança ($p \leq 0,10$) para não excluir possíveis fatores relevantes que não estariam inclusos numa análise com nível de significância de 5%, já que o erro inerente dessas medidas é grande.

A significância de cada efeito linear e interações, no planejamento completo, foram determinadas utilizando o teste t a um nível de probabilidade 0,05 (nível de confiança de 95%). O p -valor representa a probabilidade de que uma dada variável tenha um efeito não significativo sobre a resposta, ou seja, tem 5% de probabilidade de não ser significativo. Os efeitos foram estatisticamente significativos quando o p -valor foi menor que 0,05. Os efeitos

estimados pelo *software Statistica* indicaram a força dos efeitos principais e as suas interações.

3.3 PREPARAÇÃO DA EMULSÃO

A formação de cada emulsão, correspondente a cada experimento, foi precedida pela preparação prévia da mucilagem, que consiste na fase aquosa e/ou fase contínua, e na preparação do óleo essencial de limão, que consiste na fase dispersa.

Determinou-se que as emulsões seriam armazenadas à temperatura ambiente, em torno de 24°C, no Laboratório de Fenômenos Interfaciais. Além disso, determinou-se que as avaliações seriam feitas somente no instante zero, logo após a produção da emulsão, para determinar a sua estabilidade inicial. Uma exceção foi a análise de índice de desemulsificação, que foi realizada desde o instante zero até 15 dias após a produção da emulsão, para que fosse avaliada a estabilidade ao longo do tempo após a produção.

3.3.1 PREPARAÇÃO DA MUCILAGEM

Todas as mucilagens continham concentrações fixas dos aditivos, 1,6% (m/m) de ácido cítrico, 0,4% (m/m) de benzoato de sódio e 0,4% (m/m) de sorbato de potássio. A quantidade de amido e de goma arábica utilizada variou de acordo com o tipo de planejamento empregado (Tabela 3.1).

O processo de preparação da mucilagem consistiu na pesagem dos materiais, depois eles foram misturados e a água foi adicionada aos poucos, uma vez que a presença da goma arábica e do amido provoca grande formação de espuma. Depois de adicionada toda a água, colocou-se a mistura em um homogeneizador de alta velocidade (Turrax) por 5 minutos a 4.000 rpm. Por fim, ela foi deixada em repouso por 24 horas para que houvesse redução da espuma formada.

3.3.2 PREPARAÇÃO DO ÓLEO

Como o óleo de limão siciliano possui uma densidade de 0,857 g/cm³, bem menor do que a da água pura, de 1,000 g/cm³, e do que das mucilagens, optou-se por adicionar um agente de peso para que as densidades fossem igualadas, ou que estivessem as mais próximas possíveis. Desta forma, reduz-se a possibilidade de haver uma separação por ação da gravidade, flotação ou sedimentação, que ocorrem por conta da diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa.

Sendo assim, optou-se por adicionar SAIB (Figura 3.2), designado diacetato hexaisobutirato de sacarose. Este é um éster de sacarose produzido por um processo de esterificação controlada, onde a sacarose reage com anidrido acético e anidrido isobutírico. Esse composto tem sido usado por anos na indústria de bebidas, mas só em 1999 ele foi aprovado para uso em bebidas não-alcólicas nos Estados Unidos (BYRD, 2001).

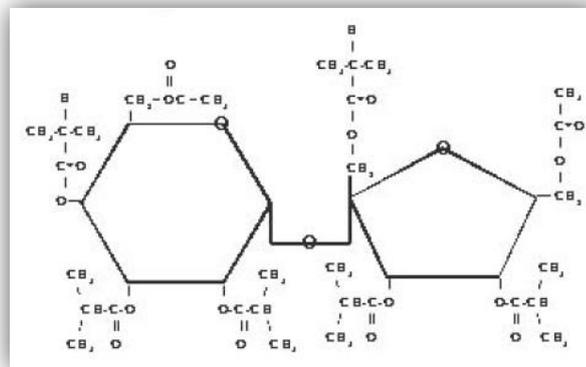


Figura 3.2. Estrutura química do SAIB.

Fonte: BYRD, 2001.

SAIB é um gel, com viscosidade de 100.000 centipoise (cps), densidade de 1,146 g/cm³, temperatura de decomposição de 288°C e alta solubilidade em óleo (BYRD, 2001). Por este motivo, ele foi adicionado à fase oleosa numa quantidade suficiente para igualar as densidades, basicamente em uma proporção 1:1 em volume.

3.3.3 FORMAÇÃO DA EMULSÃO

Depois de preparadas as fases contínua e dispersa, ou seja, a mucilagem e o óleo de limão com SAIB, e depois da mucilagem ter ficado em repouso por 24 horas para que a espuma fosse reduzida, as emulsões foram produzidas utilizando-se um homogeneizador de alta velocidade.

Os homogeneizadores de alta velocidade constituem um dos métodos mais utilizados para a homogeneização direta da emulsão a ser formada na indústria de alimentos. Os líquidos que vão passar pelo cisalhamento são colocados num recipiente adequado (Figura 3.3), e passam por um agitador que gira a alta velocidade e possui lâminas que promovem o cisalhamento. A rotação rápida da lâmina gera uma combinação de gradientes de velocidade longitudinal, rotacional e radial nos líquidos que perturba a interface entre o óleo e a água, causando a mistura entre eles, e rompendo as gotas maiores em menores.

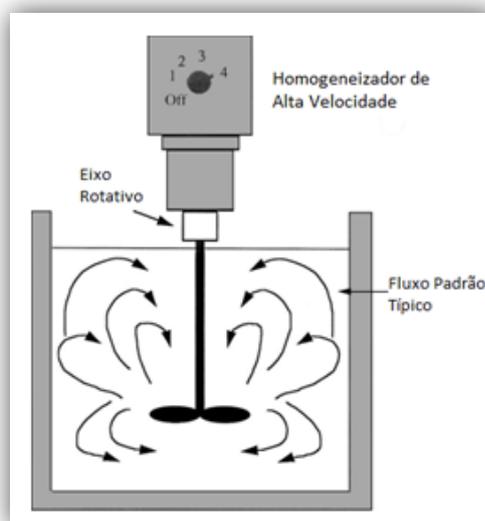


Figura 3.3. Homogeneizador de alta velocidade.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

A homogeneização é eficaz quando os perfis de escoamento horizontal e vertical distribuírem os líquidos uniformemente por todo o vaso, o que pode ser facilitado pela fixação de chicanas nas paredes internas do vaso. O *design* do agitador também determina a eficiência do processo de homogeneização; um número de diferentes tipos está disponível para diferentes situações (por exemplo, lâminas, hélices, e turbinas). Normalmente, as partículas produzidas por um homogeneizador de alta velocidade atingem um diâmetro de aproximadamente 2 μ m a 10 μ m.

A escolha de um homogeneizador para uma dada aplicação depende de um número de fatores, incluindo o volume de amostra, o consumo de energia, as propriedades físico-químicas dos componentes das fases, a distribuição do tamanho de partícula que se deseja atingir, o equipamento disponível, custos iniciais e custos de funcionamento. Depois de escolher o tipo mais adequado, deve-se selecionar as condições de operação ótimas para o dispositivo em particular, tais como taxa de escoamento, pressão, temperatura, tempo de homogeneização e velocidade de rotação (MCCLEMENTS, 1999).

Neste estudo selecionou-se o *Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®)* (Figura 3.4). O procedimento consistiu em adicionar o óleo aos poucos enquanto a mucilagem já estava sofrendo cisalhamento no Turrax a 4.000 rpm, e depois que todo óleo foi despejado, o sistema ficou sob agitação por 15 minutos à 8.000 rpm.



Figura 3.4. Ultra-Turrax® T 25 digital (IKA®).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO

A primeira caracterização a ser feita foi a avaliação da estabilidade mecânica dos filmes formados pelos estabilizantes e surfatantes escolhidos, na balança de Langmuir, com o objetivo de verificar a adequação dos materiais. Com relação às outras análises instrumentais, elas foram realizadas, todas no mesmo dia, logo após a produção de cada experimento, o quanto mais rápido possível, de forma a avaliar a estabilidade inicial de cada formulação de emulsão.

3.4.1 Balança de Langmuir

A balança ou cuba de Langmuir é um instrumento que permite manipular a área molecular média por compressão ou expansão do filme, enquanto se mede a pressão do filme. A pressão do filme é definida como a diferença entre as tensões superficiais do solvente puro, γ_0 , e a tensão superficial da solução, γ (Equação 2.3).

Quando se comprime o filme, ou seja, diminuindo-se a área por molécula, a tensão superficial diminui e, conseqüentemente, a pressão de superfície aumenta. Isto acontece porque a interface ar-água (com tensão superficial elevada) é convertida numa monocamada superficial hidrofóbica (baixa tensão superficial). A cuba possui um compartimento raso, com material hidrofóbico, onde fica a subfase aquosa, um sensor de tensão superficial, do tipo placa de *Wilhelmy*, e barreiras móveis utilizadas para comprimir a monocamada formada na superfície (Figura 3.5) (ROBERTS, 1990).

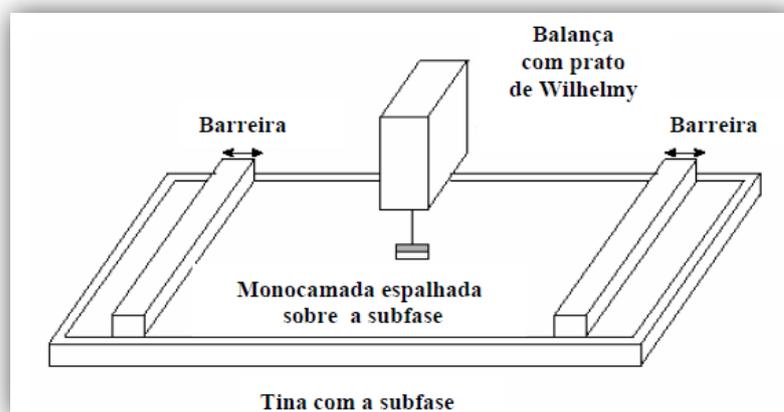


Figura 3.5. Balança de Langmuir com placa de Wilhelmy, para medir a pressão superficial, e as barreiras, para diminuir a área superficial da subfase.

Fonte: SANTOS, 2003.

A barreira pode mover-se sobre a superfície do líquido que tem uma tensão superficial elevada, originando uma redução da energia livre do sistema. A pressão superficial e a área molecular são continuamente monitoradas durante a compressão. A pressão superficial é medida pelo sensor de *Wilhelmy*.

A balança de Langmuir *MicroTrough - S* (*Kibron Inc.*) (Figura 3.6) foi utilizada para avaliar a estabilidade mecânica e resistência à compressão através da medição da pressão superficial dos filmes monomoleculares formados pelo surfatante DSS (dioctil

sulfossuccinato de sódio) e pelos estabilizantes goma arábica e Purity Gum 2000[®]. Esta balança consistia em uma bandeja com bordas e barreiras móveis de teflon (poli(tetrafluoroetileno)) e um sistema de medição de pressão superficial do tipo placa de *Whilhelmy*.

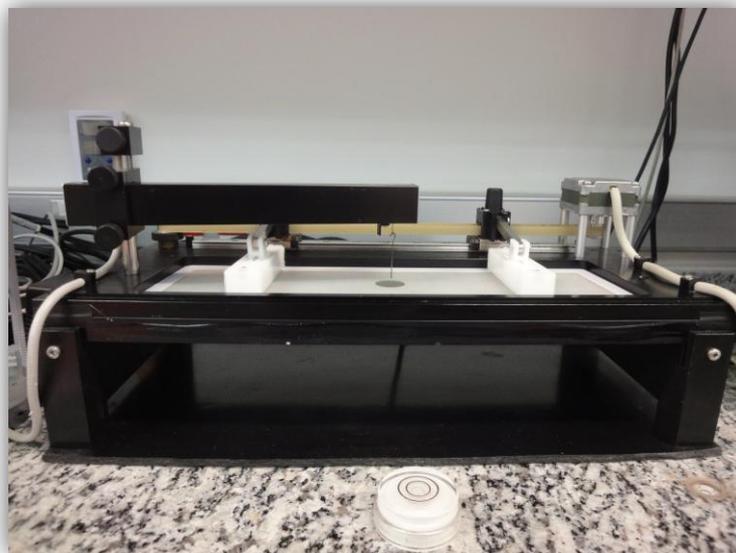


Figura 3.6. Balança de Langmuir MicroTrough - S (Kibron Inc.).

Por se tratar de uma medição muito sensível à presença de contaminantes, mesmo em quantidades muito reduzidas, um dia antes de cada experimento a bandeja e as barreiras eram mergulhadas em etanol, e no dia do experimento a limpeza era feita passando sobre elas água ultrapura *Milli-Q (Millipore)* quente (~100°C) em abundância e depois a mesma água ultrapura a temperatura ambiente. Antes de cada experimento, uma isoterma de compressão de água ultrapura era obtida e analisada para confirmar a eficiência da limpeza.

Para esses experimentos foram preparadas soluções de DSS (0,5 mg/mL), goma arábica (0,3 mg/mL) e Purity Gum 2000[®] (0,3 mg/mL) em água, e foram aplicadas 100 µL de cada uma numa subfase de água ultra pura *Milli-Q (Millipore)* em temperatura ambiente (23 °C) para a determinação da isoterma π -A dos respectivos filmes. Como agente estabilizante, foi testado, também, outro tipo de amido (CAS 9005-84-9) (0,3 mg/mL). No caso dos filmes mistos, soluções equimolares dos componentes foram utilizadas. A mesma subfase de água ultrapura foi utilizada.

3.4.2 ÍNDICE DE DESEMULSIFICAÇÃO

Como dito anteriormente, a quantidade de óleo liberado da emulsão (Figura 3.7) é um bom indicativo da estabilidade da emulsão. Esta é uma análise bem simples, feita somente através da observação visual, através da medição da altura da camada oleosa (H_o) em relação à altura da emulsão total (H_E) (Equação 2.6) (MCCLEMENTS, 2007).

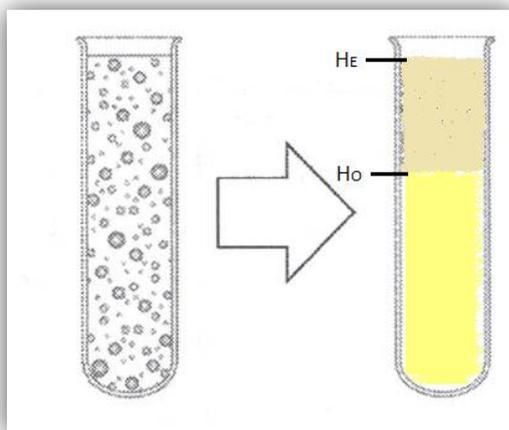


Figura 3.7. Quantidade de óleo liberado da emulsão.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

Sendo assim, o primeiro passo após a produção da emulsão foi separar uma alíquota em uma proveta e selá-la, para que a percentagem de óleo liberado pudesse ser medida após 15 dias, uma vez que este procedimento pode ser realizado após a emulsão ter sido deixada em repouso por um determinado período. Nas emulsões preparadas neste trabalho, após ajustar a densidade da fase oleosa com SAIB, observou-se que esta se localizava abaixo da fase aquosa.

Além disso, a estabilidade após 15 dias foi medida utilizando-se o mesmo procedimento de medição da camada oleosa (H_o) e da camada total da emulsão (H_E), porém calculando-se a camada máxima de óleo (H_{OT}) que poderia separar caso houvesse uma separação completa ($H_{OT} = 0,3H_E$, $0,4H_E$ ou $0,5H_E$), de acordo com a equação 3.1:

Equação 3.1. Cálculo para estabilidade após 15 dias.

$$Estab\ 15\ dias = 100 - \left(\frac{H_o}{H_{OT}} \times 100 \right)$$

A altura atingida pela emulsão foi registrada e no décimo quinto dia foi medida a altura atingida pela quantidade de óleo liberado. Foram tiradas fotos em ambos os momentos para mostrar a alteração na estabilidade da emulsão (Figura 3.8).



Figura 3.8. Provetas para medição da estabilidade e quantidade de óleo liberado após 15 dias.

3.4.3 TENSÃO SUPERFICIAL/INTERFACIAL

O instrumento utilizado para fazer a medição da tensão superficial ou interfacial de um material é designado tensiômetro, e ele se baseia no método do anel de Du Nouy. Para a determinação da tensão superficial da fase contínua, o anel é submerso na solução como mostrado na Figura 3.9.



Figura 3.9. Anel de Du Nouy para medição no tensiômetro.

Fonte: VILLALOBOS, 2010.

O aparelho necessário para realizar este tipo de medição consiste de um recipiente

que contém o líquido a ser analisado e um anel que está ligado a um dispositivo sensível de medição de força (Figura 3.10). O vaso é capaz de ser movido para cima e para baixo de uma maneira controlada, enquanto a posição do anel é mantida constante.

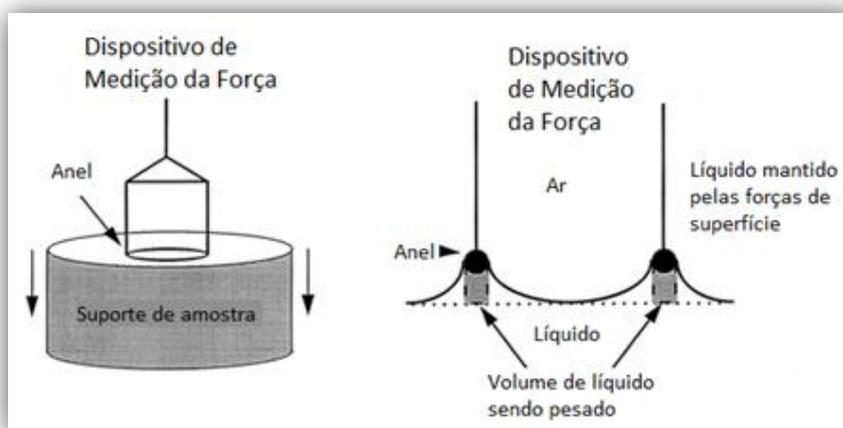


Figura 3.10. Método do anel de Du Nouy para determinação da tensão superficial/interfacial de um líquido.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

A força requerida para o anel ultrapassar a superfície da solução é medida e esta força é dividida pela circunferência do anel e corrigida por um fator geométrico. Para medições precisas, é importante que a borda inferior do anel seja mantida paralela à superfície do fluido, e que o ângulo de contato entre o líquido e o anel seja próximo de zero. Os anéis são geralmente fabricados a partir de platina ou de platina-irídio, porque promovem ângulos de contacto aproximadamente iguais a zero. O método do anel Du Nouy pode ser usado para determinar as tensões superficiais com uma precisão de cerca de $0,1 \text{ mN m}^{-1}$. O método do anel é confiável e conveniente entre os valores de tensão superficial e tensão interfacial, comumente encontrados em água, hidrocarbonetos bem como em misturas de água/hidrocarbonetos e água/hidrocarboneto sem surfatante ($\sigma > 1,0 \text{ mN/m}$) (MCCLEMENTS, 1999).

Neste estudo utilizou-se o tensiômetro *Sigma 70* (*KSV Instruments Ltd*) (Figura 3.11) para a medição das tensões superficiais das mucilagens, do óleo com SAIB e das emulsões. Além disso, ele foi utilizado para medição das tensões interfaciais entre as mucilagens e o óleo sem SAIB, uma vez que com SAIB o óleo tem uma densidade muito próxima das mucilagens o que impede a medição da tensão na sua interface, que não fica plana. Todas as medições foram feitas através do método do anel de Du Nouy, utilizando-se o recipiente de 40mL.



Figura 3.11. Tensiômetro Sigma 70 (KSV Instruments Ltd).

3.4.4 TAMANHO DE PARTÍCULA

O instrumento utilizado para o dimensionamento do tamanho e distribuição do tamanho de partícula foi o *Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB550 (Horiba)* (Figura 3.12). Para esta medição, as amostras das emulsões recém-preparadas foram previamente diluídas 1000x, no primeiro planejamento fracionado, e 500x, no segundo planejamento fatorial completo. Para diluição foi utilizada água ultrapura. O índice de refração utilizado para o óleo foi de 1,468, determinado previamente e o modelo utilizado para o cálculo matemático foi a Teoria de Mie.



Figura 3.12. Dimensionador do tamanho e distribuição do tamanho de partícula Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB550 (Horiba).

Técnicas dinâmicas de espalhamento de luz (Figura 3.13) são baseadas em medições das flutuações de intensidade que ocorrem ao longo do tempo quando a luz é dispersa pelas partículas, que mudam sua localização espacial relativa devido ao movimento browniano. A frequência destas flutuações depende da velocidade que as partículas se movem e, portanto, do seu tamanho. As partículas menores se movem mais rapidamente do que as maiores e, portanto, as flutuações são mais rápidas também.

A distribuição de tamanho de partícula de uma emulsão é determinada pela medição da alteração na intensidade da onda dispersa ao longo do tempo a um dado ângulo de espalhamento. Esses instrumentos vêm com *software* que contém um modelo matemático, que pode prever o padrão de dispersão da emulsão a partir das características das partículas que ele contém (razão do índice de refração, coeficiente de absorção e diâmetro). O *software* encontra a distribuição de tamanho de partícula que dá o melhor ajuste entre o padrão de espalhamento medido e o previsto, e depois reporta os dados como uma tabela ou gráfico de concentração de partículas (número ou volume) em função do tamanho das partículas (diâmetro ou raio) (Figura 2.12).

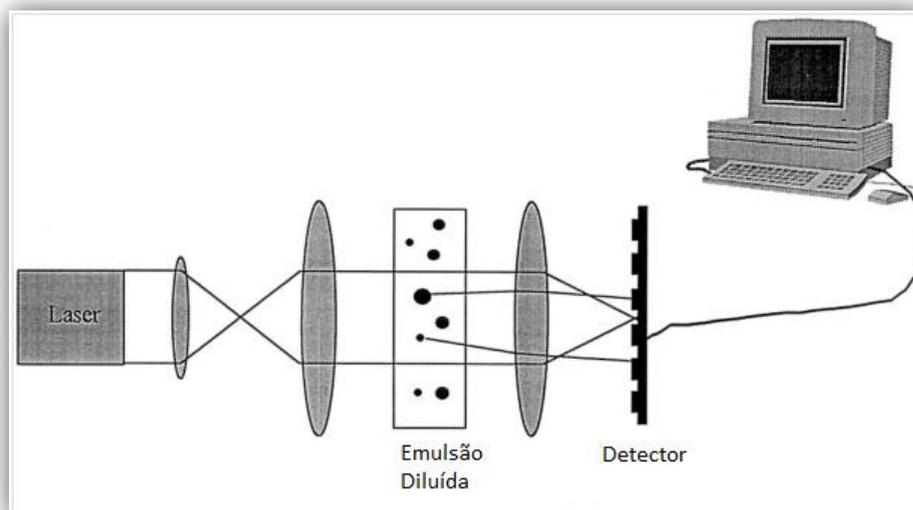


Figura 3.13. Design para um instrumento de dimensionamento de partícula que utiliza espalhamento angular.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

Instrumentos comerciais de dispersão de luz dinâmica são capazes de determinar diâmetros de partícula de 3 nm a 5 μm . O intervalo de concentração de gotículas que eles podem analisar depende do método usado para medir as flutuações de intensidade de luz difusa. Alguns instrumentos medem a luz transmitida através da emulsão e são, portanto, apenas adequados para a análise de emulsões diluídas (<0,1% em massa), enquanto que outros instrumentos medem a luz que tenha sido retroespalhada a partir de uma emulsão e são, portanto, apropriados para a análise de emulsões diluídas ou concentradas (0,001 a 10% em massa) (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

3.4.5 POTENCIAL ζ

Para medição do potencial ζ utilizou-se o *ZetaPlus* (*Brookhaven Instruments Corporation*) (Figura 3.14). Para esta medição, as amostras das emulsões recém-preparadas foram previamente diluídas, com água ultrapura, 1000x, no primeiro planejamento fracionado, e 500x, no segundo planejamento fatorial completo. Este instrumento é baseado no princípio da eletroforese e calcula a velocidade com que as partículas carregadas de uma emulsão se movem em um campo elétrico aplicado.



Figura 3.14. ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation).

Uma amostra da emulsão é colocada em uma célula de medição e um campo elétrico é aplicado por um par de eletrodos. Isso faz com que todas as partículas carregadas na emulsão se movam em direção ao eletrodo de carga oposta a uma velocidade que depende da magnitude de sua carga. O sinal e a magnitude da carga sobre as partículas podem, portanto, ser deduzidos, a partir da direção e velocidade que eles se movem, e depois convertidos em potencial ζ da partícula usando um modelo matemático adequado, programado em cada aparelho. Neste estudo, o modelo utilizado foi o de Smoluchowski, com a aproximação de Debye-Huckel.

O movimento da partícula em uma célula de medição pode ser seguido usando várias técnicas, sendo o espalhamento de luz o método mais comum. Grande parte dos instrumentos de análise de potencial ζ , incluindo o utilizado neste trabalho, são baseados em espalhamento de luz e requerem que a concentração de gotículas seja relativamente baixa (<0,1% em massa) para que a luz possa ser transmitida através do sistema e para que se evitem os efeitos de espalhamento múltiplo. Novamente há de se ter muito cuidado na diluição prévia à análise, de forma a minimizar mudanças nas características da emulsão a ser analisada (MCCLEMENTS, 2007; MCCLEMENTS, 1999).

3.4.6 REÔMETRO

Existe uma variedade de métodos instrumentais disponíveis para analisar as propriedades reológicas de emulsões para alimentos (TADROS, 2004; BOURNE, 2002; MCCLEMENTS, 1999). Esses instrumentos variam de acordo com a amostra que eles têm a capacidade de analisar (líquidos, sólidos, materiais viscoelásticos), com o tipo de deformação que se quer aplicar ao material (cisalhamento, compressão, ou a combinação dos dois), a propriedade que eles medem (viscosidade, módulos elásticos etc), com o custo, a sofisticação e a facilidade de operação. Para aplicações industriais, é mais importante ter instrumentos que operem com baixo custo, façam medidas rápidas e reprodutíveis e que sejam fáceis de operar do que instrumentos que forneçam dados mais completos. Para pesquisa e desenvolvimento de produtos, é mais importante o uso de instrumentos que forneçam informações fundamentais sobre as constantes reológicas do material testado, para que os dados possam ser comparados com outras medidas ou com previsões teóricas.

Os instrumentos mais utilizados para caracterização das propriedades reológicas de emulsões para alimentos são dispositivos de cisalhamento (viscosímetros de cisalhamento e reômetros de cisalhamento dinâmico) para testar fluidos e emulsões viscoelásticas e dispositivos de compressão para testar emulsões viscoelásticas, plásticas ou sólidas (SCHRAMM, 2000; STEFFE, 1996; TADROS, 2004; TADROS, 2009; MCCLEMENTS, 1999; BOURNE, 2002).

A reologia de emulsões pode ser caracterizada em termos da dependência da sua viscosidade aparente sob cisalhamento contínuo, em termos das medidas mecânico-dinâmicas sob cisalhamento oscilatório (módulos G' e G''), em termos da fratura por estresse e fratura por tensão e, ainda, em termos de tensão limite de escoamento e viscosidade plástica aparente, usando cisalhamento ou compressão.

Dispositivos de cisalhamento consistem em instrumentos com uma célula onde a amostra a ser analisada é disposta e a temperatura é controlada (Figura 3.15) (BOURNE, 2002; STEFFE, 1996; MCCLEMENTS, 1999). A amostra é submetida, então, a um cisalhamento controlado e a tensão de cisalhamento resultante é medida. Por fim, as propriedades reológicas da amostra são determinadas através da análise da relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento.

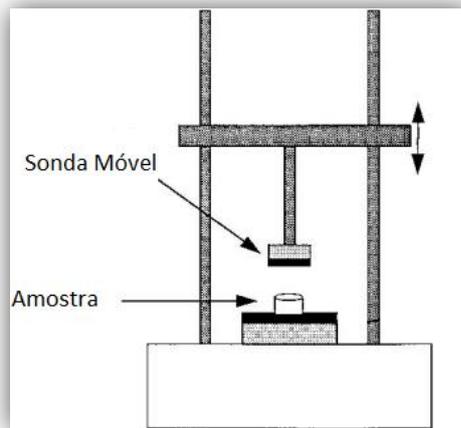


Figura 3.15. Ilustração esquemática do funcionamento de um reômetro.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

As células de medição podem ter várias geometrias, sendo que os mais comuns são cilindros concêntricos, placas paralelas e cone-placa (Figura 3.16). O tipo de teste reológico a ser feito vai depender do material a ser analisado, se ele é líquido, sólido ou viscoelástico. Por exemplo: (i) os módulos elásticos, tensão limite de escoamento, fratura por estresse ou por tensão de um sólido podem ser determinados aplicando-se um estresse constante e medindo-se a tensão resultante; (ii) a viscosidade aparente de um fluido pode ser determinada aplicando-se um estresse constante e medindo-se a tensão de cisalhamento resultante; (iii) os módulos mecânico-dinâmicos de um material sólido, fluido ou viscoelástico podem ser determinados através da aplicação de um estresse sinoidal e da medição da tensão resultante. Esses testes são funções do estresse aplicado, temperatura ou tempo (MCCLEMENTS, 2007).

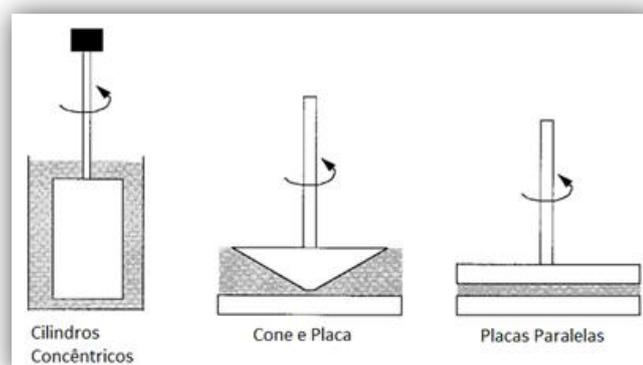


Figura 3.16. Geometrias diferentes para medição no reômetro.

Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS, 1999.

Para a análise das propriedades reológicas das emulsões preparadas, utilizaram-se os reômetros: *Haake Rheo-Stress 1* (*Thermo Fisher Scientific*) e o *Advanced Rheometer AR 2000* (*TA Instruments*), no primeiro planejamento fracionado (uma das emulsões foi utilizada para validar os dois equipamentos), e o *AR G2* (*TA Instruments*) (Figura 3.17), no segundo planejamento fatorial completo. A análise foi realizada em cisalhamento contínuo para determinação da viscosidade das emulsões preparadas, das mucilagens e do óleo com SAIB. A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) variou de 0,01 à 1000 1/s em um intervalo de tempo de 300s e de 1000 à 0,01 1/s, no mesmo intervalo de tempo, enquanto a tensão de cisalhamento foi medida em cada ponto e a viscosidade determinada a partir da curva obtida. Foi aplicado 1 mL de cada amostra para realização de cada experimento. No primeiro planejamento utilizou-se um modelo cone e placa com 60 mm, 1° e feito de titânio, enquanto no segundo planejamento utilizou-se o modelo cone e placa com 60 mm, 2° e feito de titânio.



Figura 3.17. Reômetro AR G2 (TA Instruments).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste estudo. São expostos os resultados referentes à estabilidade mecânica dos filmes formados pelos estabilizantes na balança de Langmuir, a caracterização das diferentes formulações de emulsão concentrada para bebida no reômetro, no dimensionador de tamanho de partículas, no tensiômetro, no potencial- ζ e da quantidade de óleo liberada.

Além disso, as variáveis do planejamento sequencial são avaliadas neste capítulo. O objetivo principal é analisar as respostas obtidas nos planejamentos e estabelecer quais as variáveis significativas para a predição da estabilidade de uma emulsão concentrada de óleo em água para bebidas do tipo refrigerante.

4.2 BALANÇA DE LANGMUIR

A primeira caracterização realizada foi a isoterma de compressão na balança de Langmuir para determinar a estabilidade mecânica dos filmes formados pelo surfatante DSS e pelos estabilizantes goma arábica e amido (CAS 9005-84-9 da Vetec e Purity Gum 2000[®]).

Antes de optar por utilizar um amido modificado (Purity Gum 2000[®]), foi avaliado o amido com CAS 9005-84-9 adquirido da Vetec. A caracterização foi feita em subfase aquosa, como nos procedimentos da goma arábica e Purity Gum 2000[®]. O resultado está apresentado na Figura 4.1.

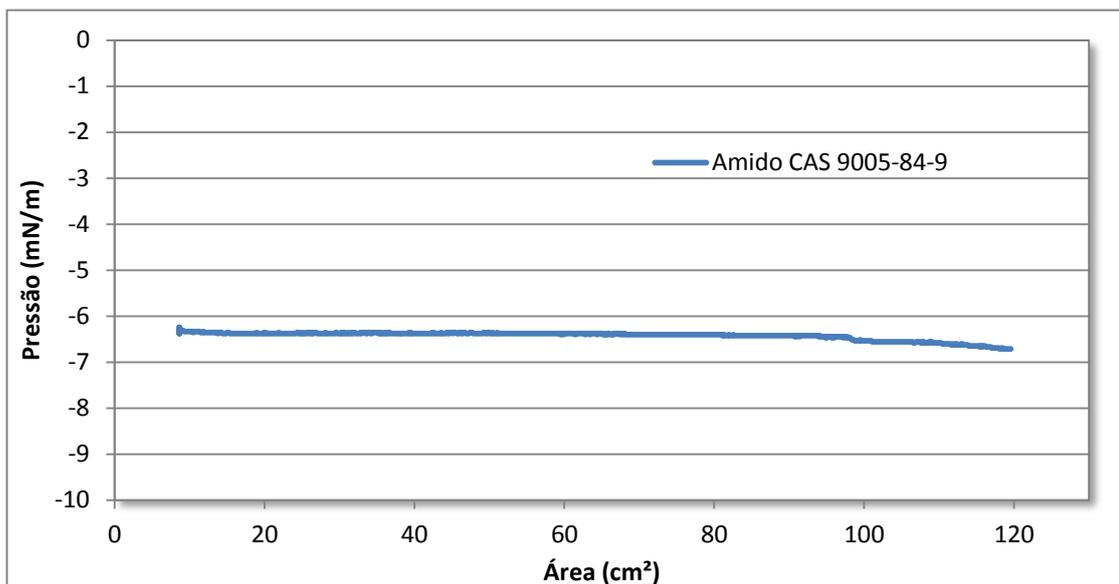


Figura 4.1. Isoterma de compressão de Langmuir do amido CAS 9005-84-9 (Vetec).

Como pode ser observado pela isoterma, não houve aumento na pressão superficial mediante compressão da superfície. Observou-se, também, que foram obtidos valores negativos para a pressão, o que indicaria um aumento da tensão superficial da solução em comparação com a tensão superficial da água pura. Juntos, esses resultados indicam que o amido inicialmente selecionado não era adequado ao preparo de emulsões, não apresentando propriedades surfatantes. Além disso, a presença de impurezas ou precipitados insolúveis comprometeu a determinação da tensão superficial da solução, levando a valores negativos de pressão superficial.

Sendo assim optou-se por substituir o amido (CAS 9005-84-9) pelo Purity Gum 2000[®], obtendo-se os seguintes resultados para os filmes do DSS, goma arábica, Purity Gum 2000[®] estão apresentados na Figura 4.2, enquanto os filmes mistos estão apresentados na Figura 4.3.

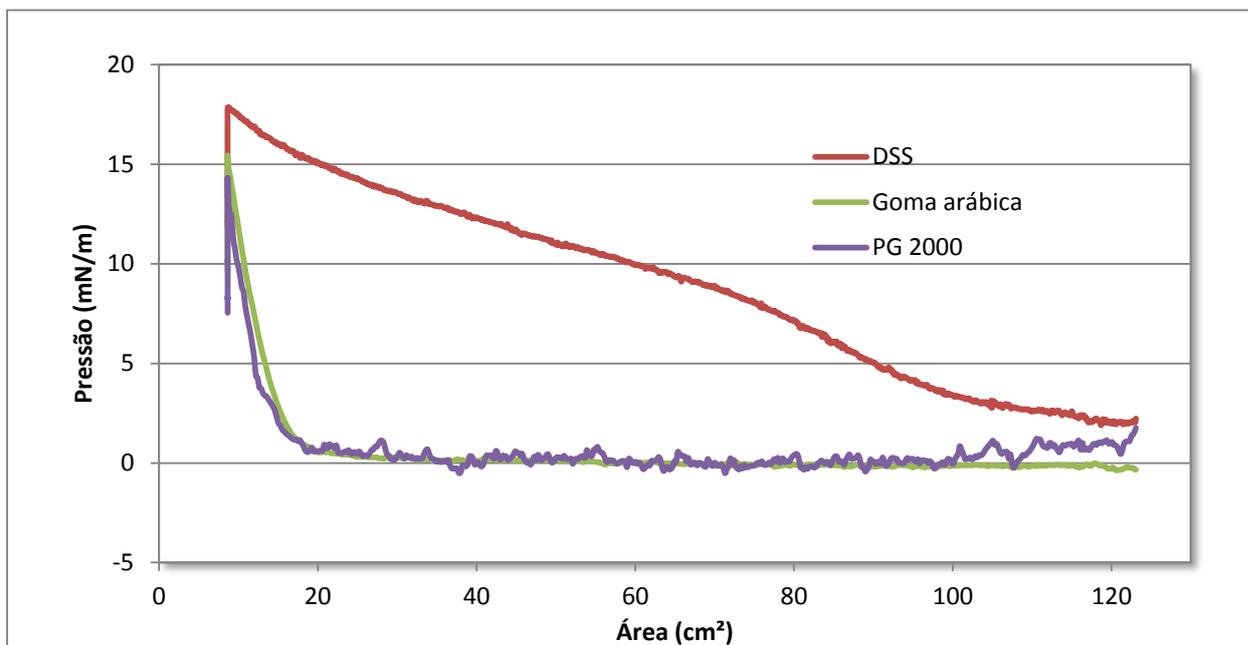


Figura 4.2. Isoterma de compressão de Langmuir para os filmes de DSS, goma arábica e Purity Gum 2000®.

De uma maneira geral, é possível observar que todos os filmes, cumpriram o papel esperado de reduzir a tensão superficial da água, uma vez que houve um aumento da pressão superficial com a redução da área disponível entre as barreiras.

A isoterma do filme do surfatante DSS é típica de um estado menos condensado, o que é esperado já que o DSS é um surfatante solúvel em água, e por isso ele, apesar de reduzir a tensão superficial (é o papel que se espera de um surfatante), não forma um filme sólido.

O filme da goma arábica e do Purity Gum 2000® se mostraram filmes mais densos. Conforme as barreiras exerceram a compressão do filme monomolecular não houve aumento da pressão, até que o empacotamento das moléculas chegou ao seu máximo aumentando a pressão superficial e alcançando o colapso. Esse comportamento é característico de um filme sólido, mais resistente. Essa comprovação foi importante uma vez que mostrou que os estabilizantes além de ajudarem a reduzir a tensão superficial, estão cumprindo com o papel de dar estabilidade mecânica às gotas, dificultando a coalescência.

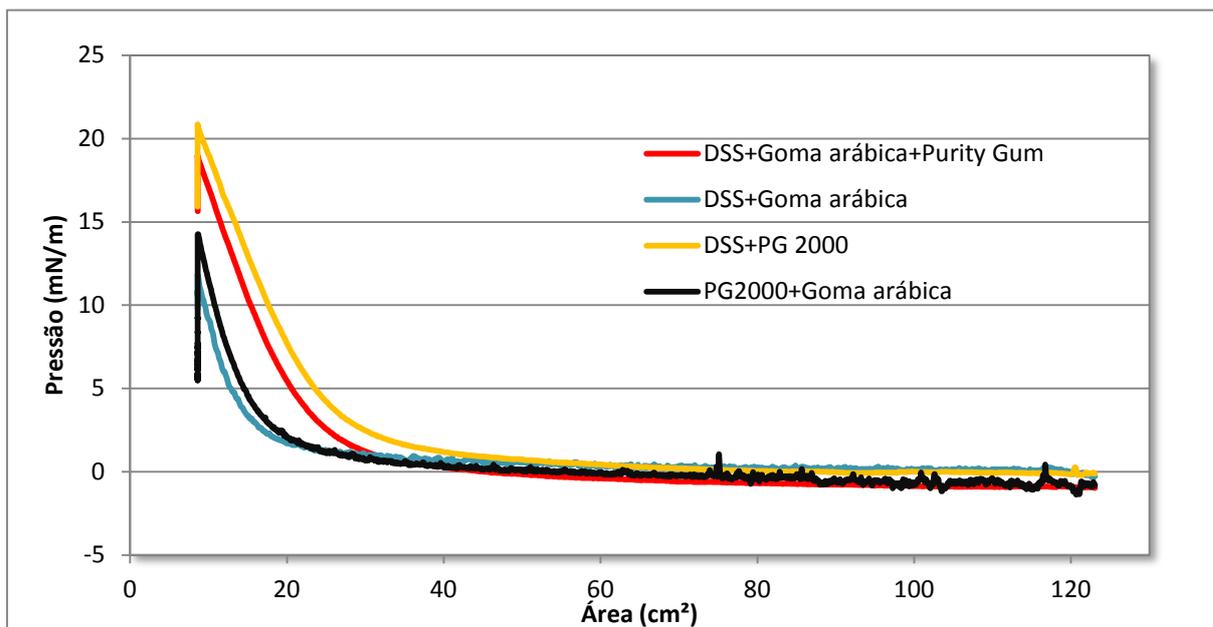


Figura 4.3. Isoterma de compressão de Langmuir para os filmes de mistos de DSS, goma arábica e Purity Gum 2000®.

Filmes mistos contendo DSS e goma arábica e/ou amido modificado apresentam comportamento intermediário, nem tão expandidos nem tão condensados. Desta forma, observou-se que a presença de DSS tornou o filme um pouco mais fluido, ou seja, mais elástico, do que os demais, e reduziu a tensão superficial mesmo em menores concentrações (maiores áreas). Além disto, o filme superficial formado exibe elasticidade ao longo de uma faixa mais abrangente de área, comparativamente aos filmes de goma arábica ou amido. Isso faz com que o surfatante se espalhe igualmente pela gota, formando um gradiente de tensão superficial, uma vez que o filme irá seguir as deformações da gota. Por outro lado, filmes de amido ou goma arábica são mais rígidos, e conferem maior resistência à coalescência. Assim, nesse trabalho, optou-se por incluir simultaneamente esses materiais para a formulação das emulsões a fim de comprovar esse efeito sobre a estabilidade. A presença de um filme mecanicamente resistente e elástico é importante, sobretudo, para emulsões concentradas, como é o caso deste trabalho. Vale ressaltar que, apesar do filme misto contendo DSS e amido modificado ter apresentado comportamento similar ao filme misto contendo DSS, goma arábica e amido modificado, optou-se pelo segundo para avaliar os dois estabilizantes, goma arábica e Purity Gum 2000®, e analisar o seu uso conjunto pela indústria.

É importante destacar que, por esta técnica se tratar de uma análise muito precisa, algumas medidas foram tomadas para minimizar os erros referentes à medição dos filmes. Primeiramente, o laboratório já possuía estrutura para utilizar a balança de Langmuir, pois

possui um ambiente limpo com temperatura controlada. Além disso, não houve escoamento de ar em cima do equipamento, que ficou envolto em uma capela de acrílico para impedir a entrada de impurezas. Todas as medidas só foram feitas depois de zerar o equipamento com o solvente, água ultrapura, ou seja, depois que a pressão superficial da água ultrapura fosse medida e ficasse em zero durante toda a compressão, mostrando que não havia impurezas.

4.3 PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS

Feitas as análises das isotermas de compressão na balança de Langmuir, verificou-se a eficácia do surfatante e estabilizantes escolhidos e iniciou-se a etapa do planejamento sequencial de experimentos.

A estratégia experimental empregada foi realizar um planejamento fracionado para seleção das variáveis significativas envolvidas na produção de emulsão concentrada o/a para bebida. A seguir, foi realizado um planejamento completo para avaliação dos efeitos e interações das variáveis estatisticamente significativas do primeiro planejamento. Desta forma foi possível avaliar os efeitos das variáveis, simplificar a estrutura do modelo fatorial completo e determinar uma condição ótima para o sistema.

A técnica de planejamento de experimentos vem sendo aplicada cada vez mais ao estudo de estabilidade de emulsões (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007; NIRLAULA *et al.*, 2004; TESCH *et al.*, 2002; MIRHOSSEIN *et al.*, 2008; TADROS, 2004). O objetivo é obter informações de qualidade a respeito dos fatores que afetam as propriedades das emulsões, principalmente a sua estabilidade. Além disso, é possível adquirir uma compreensão melhor do sistema e aperfeiçoamento do processo, buscando sair do campo do empirismo que domina a indústria hoje.

4.3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FRACIONADO

A primeira etapa da estratégia de planejamento sequencial consistiu na realização dos experimentos referentes ao planejamento experimental fracionado para as concentrações de componentes descritos como essenciais para a formação de emulsões (óleo de limão, amido modificado, goma arábica e DSS) e nas análises subsequentes. Todas as análises para caracterização tanto das emulsões, quanto das mucilagens e do

óleo de limão, estão listadas em anexo. Além disso, as variáveis do planejamento sequencial foram avaliadas com o intuito de estabelecer quais as variáveis significativas nas diferentes propriedades das emulsões obtidas e para a predição da estabilidade de uma emulsão concentrada do tipo óleo em água para bebidas.

Foram analisadas as respostas da diferença de densidade entre as mucilagens e o óleo com SAIB ($\Delta\rho$), da razão da tensão superficial da emulsão com relação à tensão superficial da mucilagem (γ emulsão/ γ mucilagem), do potencial ζ , do tamanho de partícula, da viscosidade das emulsões medidas a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s, da razão entre as viscosidades das mucilagens com relação à viscosidade do óleo com SAIB (η mucilagem/ η óleo), da quantidade de óleo liberado (% óleo liberado) e da estabilidade após 15 dias da produção das emulsões.

As densidades das mucilagens e do óleo foram medidas com o objetivo de avaliar se a diferença entre elas era pequena o suficiente, como forma de reduzir a probabilidade de haver separação por ação da gravidade, flotação ou sedimentação (MYERS, 1999; TADROS, 2004).

As tensões superficiais / interfaciais das emulsões, das mucilagens e do óleo foram medidas com o intuito avaliar as interações intermoleculares e como uma medida indireta da energia livre do sistema, que influencia diretamente a estabilidade do sistema (MYERS, 1999; WALSTRA, 2003).

A medida do potencial ζ das emulsões foi feita com o objetivo de medir o potencial no plano de cisalhamento, que é o plano que separa as moléculas carregadas que se deslocam com a partícula daquelas que não se deslocam. Para que uma emulsão seja considerada estabilizada somente por repulsão eletrostática, é necessário que o potencial ζ seja elevado. O valor mínimo requerido para o potencial zeta não é consensual e varia de um sistema para outro, mas na literatura podem ser encontradas referências a |25|mV (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007) e a |30|mV (MALVERN, 2012). Este conhecimento favorece a análise, através do tamanho de partícula, do que pode estar ocorrendo com a emulsão, sobre a possível origem e natureza de qualquer instabilidade no sistema.

O tamanho médio das partículas e a curva de distribuição de tamanho fornecem um indicativo dos possíveis mecanismos de desestabilização da emulsão, por isso a importância desta determinação. Gotas grandes tendem a sofrer flotação/sedimentação. Gotas muito pequenas tornam o sistema instável por causa da sua elevada área, que se

traduz em elevada energia do sistema, aumentando a probabilidade de haver coalescência. Por último, gotas de tamanhos dispersos favorecem a ocorrência de envelhecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2007).

O estudo das características reológicas das emulsões, das mucilagens e do óleo foi feito para determinar como esses materiais se deformam e fluem sob a influência de forças externas. As propriedades reológicas de um dado material são determinadas por fatores de ordem intrínseca e circunstancial, ou seja, dependem das propriedades do próprio material (do que ele é composto) e das circunstâncias/condições às quais ele está submetido (temperatura e pressão em que são efetuadas as medições, intensidade da força aplicada, entre outros) (LOPES, 2010). A viscosidade descreve as propriedades de escoamento de um fluido, pois descreve o atrito das camadas internas do fluido que impõe resistência a fluir, sendo função do cisalhamento, que é a força necessária para causar o movimento das camadas (BRASEQ, 2010).

Por fim, foram analisadas a quantidade de óleo liberado e a estabilidade de cada emulsão após 15 dias. Além disso, buscou-se identificar qual das respostas anteriores poderiam ser comparadas às medidas de estabilidade da emulsão e da fase oleosa, para que a estabilidade pudesse ser prevista através dessa resposta. Atualmente, a indústria utiliza dados empíricos para produzir emulsões para bebidas. A previsão da estabilidade antes de produzir uma emulsão seria um ganho à indústria, já que esta seria determinada pela sua microestrutura, monitorada através das propriedades físico-químicas, garantindo a segurança e qualidade do produto. Os cálculos para as medidas da quantidade de óleo liberado e da estabilidade estão descritas nas equações 2.6 e 3.1, respectivamente.

As respostas de diferença de densidade, razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem, e potencial ζ do planejamento fracionado a dois níveis para as quatro variáveis avaliadas (concentrações de óleo de limão, amido modificado, goma arábica e DSS) estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Respostas do planejamento fracionado.

Emulsões	Óleo	Amido	Goma arábica	DSS	$\Delta\rho$ (muc-óleo) (g/cm ³)	γ Emulsão (mN/m)	γ Mucilagem (mN/m)	γ Emulsão / γ Mucilagem	Potencial ζ (mV)
1	-1	-1	-1	-1	0,01	28,0	50,0	0,56	-34
2	1	-1	-1	1	0,00	27,9	33,9	0,82	-45
3	-1	1	-1	1	0,06	40,9	30,0	1,36	-15
4	1	1	-1	-1	0,07	41,7	30,8	1,35	-15
5	-1	-1	1	1	0,08	44,4	35,3	1,26	-29
6	1	-1	1	-1	0,07	48,7	43,7	1,11	-27
7	-1	1	1	-1	0,15	48,7	32,0	1,52	-26
8	1	1	1	1	0,12	82,9	32,1	2,57	-28
9	0	0	0	0	0,07	43,5	30,5	1,43	-14
10	0	0	0	0	0,07	44,5	32,3	1,38	-19
11	0	0	0	0	0,10	43,6	32,5	1,34	-14
Média dos pontos centrais					0,08	43,9	31,8	1,38	-16
Desvio Padrão dos pontos centrais					0,02	0,6	1,1	0,05	3
Desvio Padrão Relativo dos pontos centrais (%)					21,65	1,3	3,5	3,26	18

Com relação ao $\Delta\rho$, por causa da adição do agente de peso SAIB à fase oleosa, esta ficou com uma densidade próxima à da água. Este era um objetivo pretendido para evitar a separação entre as fases oleosa e aquosa por conta da diferença de densidade entre elas, por flotação ou sedimentação (MYERS, 1999; TADROS, 2004). A resposta da diferença de densidade entre as mucilagens e o óleo+SAIB, como pode ser observado na Tabela 4.1, mostrou que os valores foram pequenos o suficiente para reduzir a possibilidade de haver separação por ação da gravidade (flotação/sedimentação).

As tensões superficiais das emulsões e das mucilagens foram comparadas (Tabela 4.1), uma vez que, através dos experimentos, foi possível observar que emulsões instáveis tinham uma tensão superficial menor do que as suas respectivas mucilagens. Uma explicação para este fato pode ser a questão de que, em se tratando da medida da tensão superficial de uma emulsão instável pode estar ocorrendo uma separação mesmo que mínima da camada oleosa na superfície, ainda que imperceptível a olho nu. Isto resultaria em uma tensão superficial da emulsão menor do que a da mucilagem, uma vez que o óleo (na superfície) tem a tensão superficial menor do que a da água.

Com relação ao potencial ζ , pode-se observar na Tabela 4.1 que, apesar de ser uma resposta útil para caracterização da magnitude dos efeitos eletrostáticos no sistema, esta não se mostrou uma resposta sensível para traduzir a estabilidade. Isso porque no caso da emulsão 1 do planejamento fracionado, mesmo um valor dentro da faixa citada na literatura como alta o suficiente para estabilizar uma emulsão por repulsão eletrostática (acima de |25|mV (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007) ou |30|mV (MALVERN, 2012)), não garantiu a estabilidade da emulsão (como pode ser observado através das outras respostas). Ou seja,

mesmo para um valor alto de potencial ζ , sem goma arábica e sem amido, a emulsão é altamente instável e separa quase instantaneamente. Isto indica que o mecanismo de estabilização não é somente por repulsão eletrostática, mas se deve principalmente ao impedimento estérico. Nos estudos de Mirhosseini e colaboradores sobre a avaliação de emulsões de laranja para bebidas, todos os valores de potencial ζ ficaram acima de $|25|$ mV. A partir disso, eles concluíram que este valor foi alto o suficiente para não ocorrer floculação (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007). As emulsões 3, 4 e os pontos centrais apresentaram um valor abaixo de $|25|$ mV, indicando que pode estar ocorrendo floculação, segundo os resultados de Mirhossein e colaboradores, mas isso não se traduziu em uma instabilidade da emulsão (Tabela 4.2). Este é um fator interessante a se destacar, uma vez que a ocorrência de floculação facilitaria a ocorrência de coalescência por conta da agregação entre as partículas; quanto mais tempo elas ficarem próximas, maior a possibilidade de coalescerem, podendo levar à instabilidade das emulsões.

As respostas de tamanho de partícula, viscosidade a uma taxa de cisalhamento igual a 1000 1/s, razão entre as viscosidades da mucilagem e do óleo, quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias do planejamento fracionado a dois níveis para as quatro variáveis avaliadas (concentrações de óleo de limão, amido modificado, goma arábica e DSS) estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Respostas do planejamento fracionado.

Emulsões	Óleo	Amido	Goma arábica	DSS	Tamanho de Partícula (nm)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)	η mucilagem/ η óleo	Óleo Liberado (%)	Estabilidade 15 dias (%)
1	-1	-1	-1	-1	7	4	0,1	30	0
2	1	-1	-1	1	2468	5	0,1	50	0
3	-1	1	-1	1	2003	107	4,2	0	100
4	1	1	-1	-1	5539	287	5,1	0	100
5	-1	-1	1	1	2632	163	5,4	0	100
6	1	-1	1	-1	2543	289	5,4	0	100
7	-1	1	1	-1	2512	401	65,2	5	85
8	1	1	1	1	2618	895	30,2	0	100
9	0	0	0	0	2180	160	2,6	18	55
10	0	0	0	0	2866	110	3,1	17	58
11	0	0	0	0	2233	169	7,2	19	52
Média dos pontos centrais					2426	146	4,3	18	55
Desvio Padrão dos pontos centrais					382	32	2,5	1	3
Desvio Padrão Relativo dos pontos centrais (%)					16	22	58,7	6	5

Nas emulsões testadas (Tabela 4.2), os tamanhos de partícula apresentaram valores entre 2 e 3 μ m, e 5 μ m para o ponto 4, exceto a primeira que apresentou um resultado muito diferente por ser altamente instável. Somando-se a isso, todas apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula estreita (Figura A1.4 do anexo). Esse fato é importante

porque um tamanho menor de gota tende a reduzir a possibilidade de haver algum mecanismo de desestabilização e melhora o sabor do produto. Além disso, uma distribuição estreita também reduz a possibilidade de haver coalescência e envelhecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2007).

Com relação à viscosidade (Tabela 4.2), observou-se que todas as emulsões se mostraram pseudoplásticas, com diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura AI.1). As mucilagens e o óleo com SAIB foram caracterizados como fluidos newtonianos, onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento (Figuras AI.2 e AI.3).

Além disso, analisou-se a razão entre a viscosidade das mucilagens e do óleo com SAIB (Tabela 4.2) com o intuito de avaliar a faixa de viscosidade do material. Uma viscosidade baixa no meio contínuo pode favorecer o choque entre as gotas. Por outro lado, uma viscosidade alta pode causar um alongamento da gota, um estresse viscoso, podendo levar a sua ruptura (MCCLEMENTS, 2007). Um dos pontos centrais apresentou um valor muito discrepante (mais de duas vezes o valor dos outros dois para η mucilagem/ η óleo), o que poderia ser atribuído à incerteza da medida, já que o equipamento empregado nesta análise apresentou, logo em seguida a esta medida, uma pane causada pela alta umidade do ambiente, o que pode ter interferido nos resultados naquele dia. Porém, ao realizar a análise estatística com ou sem a inclusão deste ponto, as mesmas variáveis foram estatisticamente significativas (como será mostrado adiante na Tabela 4.5), considerando 90% de confiança, indicando que, apesar do erro alto, este ponto não comprometeu a análise dos dados do planejamento fracionado.

A quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias (Tabela 4.2) mostraram comportamento similar, mas oposto um do outro. Este fato era esperado pela própria definição das variáveis, a quantidade de óleo liberado apresenta a quantidade de óleo que se separou da fase oleosa da emulsão, ou seja, uma desestabilização do sistema, enquanto a estabilidade após 15 dias apresenta a quantidade de emulsão que permaneceu estável.

As análises dos efeitos das variáveis independentes, óleo, amido, goma arábica, DSS sobre as respostas especificadas anteriormente estão apresentadas nas Tabelas 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

Tabela 4.3. Efeito das variáveis independentes sobre a diferença de densidade entre a mucilagem e o óleo+SAIB ($\Delta\rho$) e a razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem (γ emulsão/ γ mucilagem), no planejamento fracionado.

Fator	$\Delta\rho$ (muc-óleo) (g/cm ³)		γ Emulsão / γ Mucilagem	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	0,07 ± 0,00	0,000	1,34 ± 0,05	0,000
Óleo	-0,01 ± 0,01	0,319	0,29 ± 0,13	0,064
Amido	0,06 ± 0,01	0,001	0,76 ± 0,13	0,001
Goma arábica	0,07 ± 0,01	0,000	0,59 ± 0,13	0,003
DSS	-0,01 ± 0,01	0,319	0,37 ± 0,13	0,027

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis.

Valores de *p* < 0,10 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

As variáveis que se mostraram estatisticamente significativas para a diferença de densidade entre a mucilagem e o óleo (Tabela 4.3) foram a concentração de amido modificado e de goma arábica. Este fato pode ser explicado por ambos os produtos serem estabilizantes e ao mesmo tempo agirem como espessantes, aumentando a densidade da fase aquosa. Os efeitos positivos indicam que o aumento da concentração de amido e de goma arábica leva a um aumento de $\Delta\rho$.

Com relação à resposta da razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem, todas as variáveis se mostraram significativas (Tabela 4.3). O fato de o óleo ser uma variável com efeito positivo sobre a razão das tensões superficiais (γ emulsão/ γ mucilagem) mostra que o aumento do teor de óleo não resultou em uma redução na tensão superficial da emulsão, ou seja, houve um aumento da estabilidade. Isso pode ser explicado uma vez que, para emulsões concentradas (razão óleo/água maior do que 20%), quanto maior a quantidade de óleo, menor a velocidade de sedimentação, ocasionando uma redução na possibilidade de haver sedimentação ou flotação (TADROS, 2004). O amido modificado e a goma arábica são substâncias tensoativas e têm o papel de estabilizar a emulsão (WALSTRA, 2003; STAUFFER, 1999; WHITEHURST, 2004), daí porque seus efeitos terem sido estatisticamente positivos sobre a razão das tensões superficiais (γ emulsão/ γ mucilagem). Sendo assim, se a emulsão é estável, não há separação entre as camadas oleosa e aquosa, e a tensão superficial do sistema não será reduzida por conta da camada de óleo que poderia estar se formando na superfície. Por último, o DSS é um surfatante que tem como papel principal adsorver nas interfaces óleo-água, diminuindo a tensão interfacial (MYERS, 1999; WALSTRA, 2003). Desta forma, a formação da emulsão fica facilitada, estabilizando as suas partículas e evitando a coalescência. Por isso, como esperado, ele se mostrou uma variável significativa e quanto maior sua concentração na

faixa testada, maior a resposta sobre a razão das tensões superficiais (γ emulsão/ γ mucilagem).

As análises estatísticas do potencial ζ e do tamanho de partícula estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Efeito das variáveis independentes sobre o potencial ζ e o tamanho de partícula no planejamento fracionado.

Fator	Potencial ζ (mV)		Tamanho de Partícula (nm)	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	-24 ± 3	0,000	2509 ± 354	0,000
Óleo	-3 ± 7	0,714	1504 ± 830	0,120
Amido	13 ± 7	0,125	1256 ± 830	0,181
Goma arábica	0 ± 7	0,973	72 ± 830	0,934
DSS	-4 ± 7	0,619	220 ± 830	0,800

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis.

Valores de *p* < 0,10 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Conforme discutido na Tabela 4.1, o potencial ζ não foi capaz de traduzir a estabilidade. A análise estatística corrobora com este fato, já que nenhuma das variáveis, óleo, goma arábica, amido e DSS, tiveram efeito sobre o potencial ζ na faixa estudada (Tabela 4.4). Esse resultado, aliado ao baixo valor de potencial zeta, indica que nenhuma das emulsões pôde ser considerada estabilizada somente por repulsão eletrostática, indicando que provavelmente o mecanismo de estabilização predominante, neste caso, foi o de impedimento estérico.

Com relação ao tamanho de partícula, foi possível observar que na ausência de amido ou goma arábica, não houve formação da emulsão 1. Por outro lado, na presença desses componentes, independente da sua concentração, o tamanho de partícula foi similar (Tabela 4.2), ou seja, nenhuma das variáveis foi estatisticamente significativa para esses pontos (Tabela 4.4). Apesar da presença de amido ou goma arábica ser necessária para explicar o primeiro ponto do planejamento, esta emulsão é muito diferente das demais, para as quais o resultado de tamanho de partícula não variou com a concentração de amido ou goma arábica. Isto indica que o fator principal para determinar o tamanho de partícula deve ter sido a metodologia de preparo, nesse caso, homogeneizador de alta velocidade a 8000 rpm por 15 minutos.

A viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s e a razão entre as viscosidades da mucilagem e do óleo foram estudadas, e as análises estatísticas estão

apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Efeito das variáveis independentes sobre a viscosidade e a razão entre as viscosidades da mucilagem e do óleo+SAIB ($\eta_{\text{mucilagem}}/\eta_{\text{óleo}}$), no planejamento fracionado.

Fator	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)		η mucilagem/ η óleo	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	235 ± 43	0,002	11,7 ± 4,4	0,037
Óleo	200 ± 101	0,095	-8,5 ± 10,2	0,437
Amido	307 ± 101	0,023	23,4 ± 10,2	0,062
Goma arábica	336 ± 101	0,016	24,2 ± 10,2	0,056
DSS	47 ± 101	0,657	-9,0 ± 10,2	0,414

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis.

Valores de *p* < 0,10 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Com relação à viscosidade das emulsões (Tabela 4.5), três variáveis se mostraram significativas, o óleo, o amido e a goma arábica, provavelmente porque um aumento na quantidade de qualquer um destes três componentes resulta num aumento da viscosidade da fase aquosa, que tem uma viscosidade baixa e é um fluido newtoniano. Mirhosseini e colaboradores em seus estudos observaram que um aumento da concentração de óleo de laranja, goma arábica e goma xantana, resultaram em um aumento da viscosidade. Similar a este estudo, onde se observou que óleo de limão, amido e goma arábica tiveram um efeito positivo sobre a viscosidade (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007).

Para a resposta da razão entre viscosidade da mucilagem e viscosidade do óleo (Tabela 4.5), as variáveis que tiveram efeito positivo foram o amido e a goma arábica, uma vez que o aumento na concentração destes componentes aumentou a viscosidade da mucilagem. Vale lembrar que, apesar de um dos pontos centrais ter apresentado valor diferente dos outros levando a um erro alto (como explicado anteriormente), este ponto não comprometeu a análise dos dados do planejamento fracionado, uma vez que a análise estatística com ou sem a inclusão deste ponto apresentou as mesmas variáveis significativas, amido e goma arábica.

As análises estatísticas da quantidade de óleo liberado e da estabilidade de cada emulsão após 15 dias estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Efeito das variáveis independentes sobre a quantidade de óleo liberado e a estabilidade da emulsão após 15 dias, no planejamento fracionado.

Fator	Óleo Liberado (%)		Estabilidade 15 dias (%)	
	Efeito estimado ¹	p-valor ²	Efeito estimado ¹	p-valor ²
Média/Interseção	13 ± 4	0,024	68 ± 10	0,000
Óleo	4 ± 10	0,718	4 ± 23	0,878
Amido	-19 ± 10	0,108	46 ± 23	0,095
Goma arábica	-19 ± 10	0,108	46 ± 23	0,095
DSS	4 ± 10	0,718	4 ± 23	0,878

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis.

Valores de $p \leq 0,10$ indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Como esperado, as mesmas variáveis se mostraram significativas para ambas as análises, quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias (Tabela 4.6), já que se tratam de respostas que espelham a estabilidade do sistema e são obtidas empregando os mesmos parâmetros. As variáveis que apresentaram efeito estatisticamente significativo sobre a quantidade de óleo liberado e a estabilidade foram as concentrações de amido modificado e de goma arábica. No caso do % óleo liberado, o efeito de ambas as variáveis foi negativo porque uma maior concentração de amido e de goma arábica tornou o sistema mais estável e diminuiu a quantidade de óleo liberado, que corresponde a uma desestabilização do sistema.

Por esse motivo, optou-se por fazer um segundo planejamento, desta vez, completo, empregando como variáveis independentes as concentrações de amido e goma arábica, que foram as únicas variáveis significativas para a estabilidade das emulsões após 15 dias e para a quantidade de óleo liberado. Como as concentrações de óleo de limão e de DSS não apresentaram efeito estatisticamente significativo sobre a estabilidade das emulsões e sobre algumas propriedades importantes das mesmas ($\Delta\rho$, potencial ζ , tamanho de partícula, razão entre η mucilagem/ η óleo), isto significa que elas podem ser fixadas em algum valor dentro da faixa testada, que seja mais conveniente do ponto de vista do processo avaliado.

4.3.2 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Tendo em vista as análises dos resultados do planejamento fracionado, optou-se por realizar um segundo planejamento em sequência, desta vez completo, para estudar as interações e contribuições do amido e da goma arábica para a estabilidade das emulsões. Para tanto, fixou-se a razão de óleo de limão/água em 50% em volume, uma vez que a idéia

principal da pesquisa é usar uma fração volumétrica de óleo alta para que o volume total de emulsão produzida seja reduzido, o que constituiu uma vantagem para a indústria que teria um menor custo com transporte. Fixou-se a quantidade de surfatante DSS em 0mg/L, uma vez que após a realização do primeiro planejamento, ele não se mostrou uma variável significativa, e sem a sua adição também há uma redução nos custos. Mirhosseini e colaboradores e Tesch e colaboradores, em seus estudos, obtiveram emulsões estáveis para bebidas na ausência de surfatante, mostrando que a opção por ter retirado o surfatante da composição corrobora outros trabalhos na literatura que possuem como tema a estabilidade de emulsões (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007; TESCH *et al.*, 2002).

Por fim, optou-se por variar as quantidades de amido e goma arábica de 0% a 20% em massa de amido ou goma arábica por massa de água, uma vez que foi observado no planejamento anterior que os pontos referentes a 30% em massa de amido e goma arábica por massa de água ficaram muito viscosos. Esta é uma das vantagens da realização de planejamentos sequenciais em que as variáveis e suas condições são testadas de forma exploratória em um planejamento fracionado a dois níveis, seguido de um planejamento fatorial completo que permita, além da investigação de interações entre as variáveis que apresentam influência, o ajuste nos níveis de estudo de acordo com as respostas obtidas no primeiro plano (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

Todas as análises para caracterização tanto das emulsões, quanto das mucilagens e do óleo, estão listadas em anexo. Mais uma vez, as variáveis do planejamento fatorial completo foram avaliadas, através do *software Statistica*, com o intuito de estabelecer quais variáveis (e suas interações) foram significativas para cada resposta e quais as respostas que poderiam traduzir a estabilidade inicial da emulsão para a predição da estabilidade, após 15 dias, de uma emulsão concentrada do tipo óleo em água para bebidas.

As mesmas respostas do planejamento fracionado foram analisadas: diferença de densidade entre as mucilagens e o óleo com SAIB ($\Delta\rho$), razão da tensão superficial da emulsão com relação à tensão superficial da mucilagem (γ emulsão/ γ mucilagem), potencial ζ , tamanho de partícula, viscosidade das emulsões medidas a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s, razão entre as viscosidades das mucilagens com relação à viscosidade do óleo com SAIB (η mucilagem/ η óleo), quantidade de óleo liberado (% óleo liberado) e estabilidade após 15 dias da produção das emulsões. Os resultados para a diferença de densidade, razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem, e potencial ζ do planejamento completo a dois níveis para as duas variáveis avaliadas (concentrações de

amido modificado e goma arábica) estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Respostas do planejamento completo.

Emulsões	Amido	Goma arábica	$\Delta\rho$ (muc-óleo) (g/cm ³)	γ Emulsão (mN/m)	γ Mucilagem (mN/m)	γ Emulsão / γ Mucilagem	Potencial ζ (mV)
1	-1	-1	0,08	27,1	47,5	0,571	-53,5
2	1	-1	0,10	41,0	31,4	1,306	-10,3
3	-1	1	0,14	46,5	41,6	1,118	-23,9
4	1	1	0,15	51,0	33,0	1,545	-14,1
5	0	0	0,14	42,7	33,3	1,282	-10,9
6	0	0	0,14	42,2	32,9	1,283	-10,6
7	0	0	0,19	42,4	32,8	1,293	-10,5
Média dos pontos centrais			0,16	42,4	33,0	1,29	-10,7
Desvio Padrão dos pontos centrais			0,03	0,3	0,3	0,01	0,2
Desvio Padrão Relativo dos pontos centrais (%)			18,43	0,6	0,8	0,47	2,0

Mais uma vez, foi possível observar, pelos baixos valores de $\Delta\rho$ (Tabela 4.7), que o objetivo de aproximar as duas densidades foi cumprido devido à adição de SAIB (agente de peso) à fase oleosa. Essa medida evita a separação entre as fases aquosa e oleosa por flotação ou sedimentação, mecanismos causados pela diferença de densidade entre as fases (MYERS, 1999; TADROS, 2004). Além disso, pode-se observar que a faixa de valores de $\Delta\rho$ entre todos os experimentos do planejamento completo foi mais estreita do que no fracionado.

Como observado no planejamento anterior, o comportamento de emulsões instáveis que apresentavam uma tensão superficial menor do que as suas respectivas mucilagens (por exemplo, γ mucilagem = 47,5 > γ emulsão = 27,1 do experimento 1) (Tabela 4.7), se repetiu. Uma explicação para isso, já citada anteriormente, é que, em se tratando de uma emulsão instável, pode estar havendo uma separação, mesmo que mínima, e não visível a olho nu, da camada oleosa na superfície. Logo, a razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem é uma resposta importante para indicar a estabilidade do sistema e caracterizá-lo.

A medida do potencial ζ (Tabela 4.7), assim como no planejamento fracionado, foi útil como uma caracterização da magnitude dos efeitos eletrostáticos no sistema, mas não necessariamente para servir como indicativo da estabilidade da emulsão. Mais uma vez, um valor alto de potencial ζ não garantiu a estabilidade da emulsão sem goma arábica e sem amido, que é altamente instável. Assim como no caso deste estudo, Tesch e colaboradores observaram em sua pesquisa, que a repulsão eletrostática não governou a estabilização de

emulsões preparadas com amidos modificados. Nesse caso, provavelmente o mecanismo principal de estabilização através destes componentes (amidos modificados) deve ter sido por impedimento estérico (TESCH *et al.*, 2002). Além disso, todas as emulsões apresentaram valores abaixo de $|25| \text{mV}$, o que poderia resultar em floculação, segundo o critério de Mirhossein e colaboradores (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007). Este mecanismo de desestabilização poderia facilitar a ocorrência de coalescência, uma vez que as partículas estão agregadas e em contato por mais tempo. Porém, isto não se traduziu em instabilidade das emulsões neste estudo, como discutido no planejamento fracionado.

As respostas de tamanho de partícula, viscosidade a uma taxa de cisalhamento igual a 1000 1/s, razão entre as viscosidades da mucilagem e do óleo (η mucilagem/ η óleo), quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias do planejamento completo a dois níveis para as duas variáveis avaliadas (concentrações de amido modificado e goma arábica) estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Respostas do planejamento completo.

Emulsões	Amido	Goma arábica	Tamanho de Partícula (nm)	Viscosidade a $\dot{\gamma}=1000$ 1/s (cP)	η mucilagem/ η óleo	Óleo Liberado (%)	Estabilidade 15 dias (%)
1	-1	-1	8	15	0,008	25	50
2	1	-1	2531	124	0,058	4	92
3	-1	1	2065	129	0,065	0	100
4	1	1	2885	516	0,185	3	94
5	0	0	2422	151	0,054	9	81
6	0	0	2796	146	0,053	6	87
7	0	0	2529	134	0,043	10	81
Média dos pontos centrais			2582	144	0,050	8	83
Desvio Padrão dos pontos centrais			193	9	0,006	2	3
Desvio Padrão Relativo dos pontos centrais (%)			7	6	12,166	25	4

Na medição do tamanho de partícula (Tabela 4.8), foi constatado o que já era esperado pelo método de preparo utilizado e pelo planejamento anterior. Repetiu-se o resultado anterior de que as gotículas atingiram em média um valor entre 2 μm e 3 μm , exceto no caso da primeira emulsão que mostrou um resultado diferente por ser muito instável. Além disso, repetiu-se o fato de que as emulsões apresentaram distribuições estreitas (Figura AII.4). Vale reforçar que este resultado é importante para o estudo da estabilidade. Um tamanho menor de gota reduz a probabilidade de haver algum mecanismo de desestabilização, coalescência e floculação. Uma distribuição estreita também reduz a possibilidade de haver coalescência e envelhecimento de Ostwald (MCCLEMENTS, 2007).

Na análise da viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s (Tabela 4.8), observou-se que, como no planejamento anterior, todas as emulsões se mostraram pseudoplásticas (Figura All.1) (viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento), diferentemente das mucilagens e do óleo com SAIB, que se apresentaram comportamento de fluido newtoniano (Figuras All.2 e All.3) (viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento).

Com relação à razão η mucilagem/ η óleo (Tabela 4.8), foi possível observar que a faixa de valores no planejamento completo foi menor do que no planejamento fracionado. Isso pode ser explicado pelo valor de viscosidade do óleo com SAIB, que foi bem maior no planejamento completo do que no fracionado. Como não foi possível utilizar o mesmo óleo preparado para o planejamento fracionado, que sofreu degradação com o tempo, foi necessário preparar novamente o óleo com SAIB para o planejamento completo. O que pode ter acontecido é que, provavelmente, esse novo lote ficou com uma maior quantidade de SAIB, e como a viscosidade do SAIB é de 100.000 cP (BYRD, 2001), uma pequena quantidade a mais pode ter aumentado bastante a viscosidade do óleo. Apesar disso, pode-se observar que ambos os planejamentos apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, a partir de certo valor (nesse caso em torno de 0,050) a emulsão é estável. Somando-se a isso, destaca-se o fato de que deve existir uma faixa ótima de viscosidade para o material. Enquanto uma viscosidade baixa no meio contínuo pode favorecer o choque entre as gotas, uma viscosidade alta pode ocasionar um alongamento das gotas por estresse viscoso, levando ocasionalmente a sua ruptura (MCCLEMENTS, 2007), valor este que não foi encontrado neste estudo.

Como no caso do planejamento fracionado, a quantidade de óleo liberado e a estabilidade após 15 dias apresentaram comportamento similar, mas opostos. Este fato era esperado pela definição das variáveis, uma representa a desestabilização do sistema enquanto a outra representa a estabilização do sistema.

É importante destacar que, no planejamento completo os erros foram consideravelmente reduzidos porque não houve problemas com equipamentos como no caso do planejamento fracionado. Por esta razão, as análises foram realizadas empregando 95% de confiança, exceto no caso das análises visuais (quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias) onde se empregou 90% de confiança, para não excluir possíveis fatores relevantes que não estariam inclusos numa análise com nível de significância de 5%, já que o erro inerente dessas medidas é grande.

As análises dos efeitos das variáveis independentes, amido, goma arábica e interseção, sobre as respostas especificadas anteriormente estão apresentadas nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12.

Tabela 4.9. Efeito das variáveis independentes sobre a razão entre a tensão superficial da emulsão e da mucilagem (γ emulsão/ γ mucilagem), no planejamento completo.

Fator	γ Emulsão / γ Mucilagem	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	1,200 ± 0,043	0,000
Amido	0,581 ± 0,114	0,015
Goma arábica	0,393 ± 0,114	0,041
Amido x Goma arábica	-0,154 ± 0,114	0,270

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis e suas interações. Valores de *p* < 0,05 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Conforme pode ser observado na Tabela 4.9, amido e goma arábica são estatisticamente significativos sobre γ emulsão / γ mucilagem, ou seja, o aumento da concentração tanto do amido quanto da goma arábica leva a um aumento na razão entre as tensões superficiais. Amido e a goma arábica são substâncias emulsificantes tensoativas e tem como papel principal a estabilização da emulsão. Seu papel é reduzir a possibilidade de haver coalescência e, portanto separação da camada oleosa na superfície (MIRHOSSEIN, PING TAN, HAMIDB, & YUSOF, 2007).

As análises estatísticas do potencial ζ e do tamanho de partícula estão descritas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Efeito das variáveis independentes sobre o potencial ζ e o tamanho de partícula, no planejamento completo.

Fator	Potencial ζ (mV)		Tamanho de Partícula (nm)	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	-19,1 ± 4,2	0,020	2177 ± 211	0,002
Amido	26,5 ± 11,2	0,098	1672 ± 559	0,058
Goma arábica	12,9 ± 11,2	0,332	1206 ± 559	0,120
Amido x Goma arábica	-16,7 ± 11,2	0,232	-852 ± 559	0,225

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis e suas interações. Valores de *p* < 0,05 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Mais uma vez, o comportamento do planejamento fracionado se repetiu. Conforme visto na Tabela 4.7, o potencial ζ não foi capaz de traduzir a estabilidade, uma vez que o alto valor de potencial zeta na emulsão 1 não garantiu a sua estabilidade. Da mesma forma, a análise estatística corroborou este fato, já que nenhuma das duas variáveis se mostrou significativa para a medida do potencial ζ (Tabela 4.10). Provavelmente, a repulsão eletrostática não foi o mecanismo principal de estabilização das emulsões neste estudo, mas sim o impedimento estérico causado pelo amido modificado e pela goma arábica.

Com relação ao tamanho de partícula, foi possível observar que, na ausência de amido e goma arábica, não houve formação da emulsão 1, assim como no planejamento fracionado. Por outro lado, na presença dessas variáveis, independente da sua concentração, o tamanho de partícula foi similar (Tabela 4.8). O efeito do amido está no limite de confiança de 95% (p de 0,058 na Tabela 4.10), e o da goma arábica está bem próximo ao limite de confiança de 90% (p de 0,120 na Tabela 4.10), ou seja, com uma análise estatística menos rigorosa essas duas variáveis se tornariam significativa, e isso explica a necessidade desses componentes para formar a emulsão. No entanto, é importante destacar que provavelmente o fator principal para determinar o tamanho de partícula deve ter sido a metodologia de preparo, nesse caso, homogeneizador de alta velocidade a 8000 rpm por 15 minutos, como ocorreu no primeiro planejamento.

A viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s e a razão entre as viscosidades da mucilagem e do óleo (η mucilagem/ η óleo) foram estudadas e as análises estatísticas estão apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Efeito das variáveis independentes sobre a viscosidade e a razão entre a viscosidade da mucilagem e do óleo+SAIB (η mucilagem/ η óleo), no planejamento completo.

Fator	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)		η mucilagem/ η óleo	
	Efeito estimado ¹	p -valor ²	Efeito estimado ¹	p -valor ²
Média/Interseção	174 ± 15	0,001	0,067 ± 0,008	0,004
Amido	248 ± 40	0,009	0,085 ± 0,022	0,032
Goma arábica	253 ± 40	0,008	0,092 ± 0,022	0,026
Amido x Goma arábica	139 ± 40	0,041	0,035 ± 0,022	0,217

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis e suas interações.

Valores de $p < 0,05$ indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Na análise da viscosidade de cada emulsão a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s (Tabela 4.11), tanto as concentrações de amido quanto de goma arábica, assim como a interação entre elas, apresentaram influência positiva estatisticamente significativa, pois um aumento na quantidade de qualquer um dos componentes resulta num aumento da viscosidade do sistema.

Já a razão η mucilagem/ η óleo (Tabela 4.11), apresentou o amido modificado e a goma arábica como variáveis que se mostraram estatisticamente significativas, mas não a interação entre eles. Mais uma vez, um aumento na concentração de amido e goma arábica, que atuam como espessantes e estabilizantes (WALSTRA, 2003; STAUFFER, 1999; WHITEHURST, 2004), aumenta a razão η mucilagem/ η óleo, uma vez que, o aumento da concentração de qualquer um desses componentes resulta num aumento da viscosidade da mucilagem.

As análises estatísticas da quantidade de óleo liberado e da estabilidade de cada emulsão após 15 dias estão apresentadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Efeito das variáveis independentes sobre a quantidade de óleo liberado e a estabilidade da emulsão após 15 dias, no planejamento completo.

Fator	Óleo Liberado (%)		Estabilidade 15 dias (%)	
	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²	Efeito estimado ¹	<i>p</i> -valor ²
Média/Interseção	8 ± 1	0,001	84 ± 1	0,000
Amido	-9 ± 2	0,014	18 ± 3	0,009
Goma arábica	-13 ± 2	0,005	26 ± 3	0,003
Amido x Goma arábica	12 ± 2	0,006	-24 ± 3	0,004

¹Efeito estimado ± desvio padrão. ²Nível de significância das variáveis e suas interações.

Valores de *p* < 0,10 indicam que a variável é estatisticamente significativa (em negrito).

Por fim, foram analisadas as variáveis significativas para a quantidade de óleo liberado e a estabilidade da emulsão depois de 15 dias (Tabela 4.12), com o intuito de buscar qual das respostas poderiam ser comparadas e traduzir a estabilidade da emulsão, para que ela possa ser prevista através dessa resposta. As duas variáveis, concentração de amido e goma arábica, assim como a interação entre elas, se mostraram estatisticamente significativas para ambas as análises. Mirhosseini e colaboradores, em seus estudos, observaram que uma maior quantidade de goma arábica levou a uma diminuição na taxa de perda de turbidez, que nesse caso se traduziu na estabilidade da emulsão. Ou seja, observou-se que a goma arábica teve um efeito positivo na estabilidade da emulsão por

causa da sua atividade na superfície e capacidade de formar um filme protetor em torno das partículas (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007). Resultado este semelhante com o obtido neste estudo onde uma maior quantidade de amido e goma arábica levou a um aumento na estabilidade, aqui traduzida como % óleo liberado e estabilidade 15 dias.

Foi possível, para cada uma dessas respostas, obter um modelo matemático linear com alta qualidade de ajuste, indicado pelos valores de coeficiente de correlação (R^2) e validados por ANOVA. A superfície de resposta obtida para estabilidade após 15 dias está apresentada na Figura 4.4.

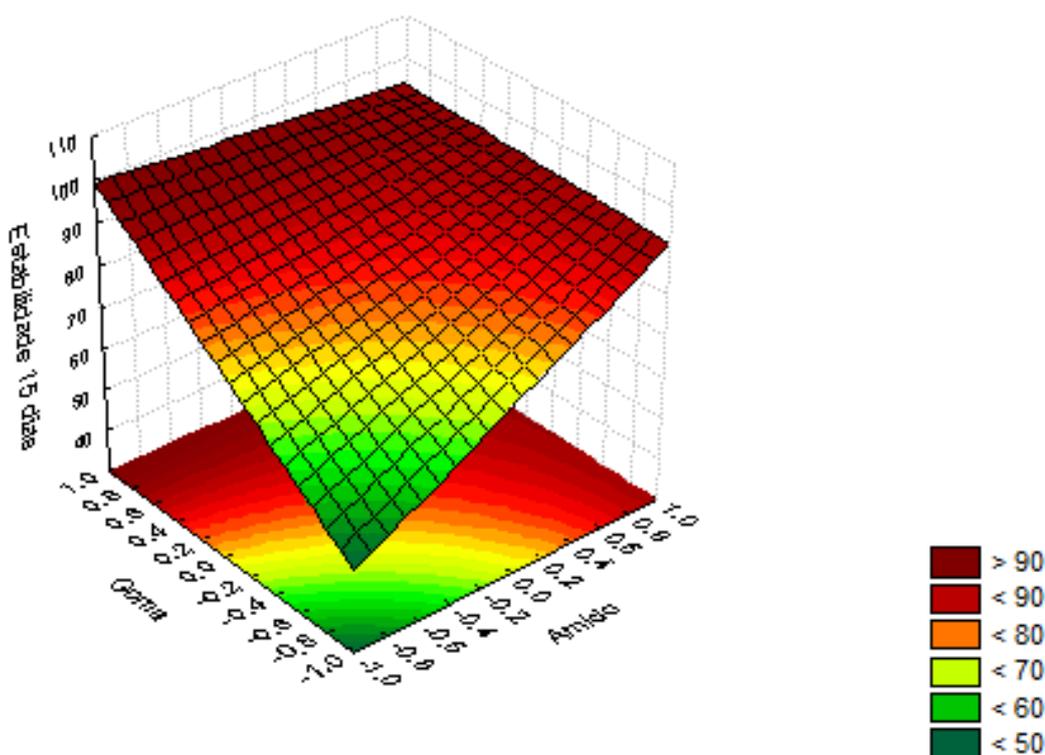


Figura 4.4. Superfície de resposta obtida para o modelo para estabilidade após 15 dias (%)

(estab 15 dias = $83,6 + 9,0 \times \text{amido} + 13,0 \times \text{goma arábica} - 12,0 \times \text{amido} \times \text{goma arábica}$, onde goma arábica e amido são os valores das variáveis normalizadas).

Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar que emulsões estáveis, com estabilidade 15 dias em torno de 90%, puderam ser obtidas tanto para o ponto 4 do planejamento, com amido e goma arábica no nível (+1), quanto para os pontos 2 e 3, sem goma arábica ou sem amido (pontos em que um deles está no nível +1 e outro no -1), respectivamente (Figura 4.4). Isso mostra que não há necessidade de utilizar os dois estabilizantes visando uma melhora na estabilidade da emulsão.

O R^2 foi obtido em cerca de 0,98, o que significa que o modelo (Figura 4.4) pôde explicar 98% do total de variações nos dados experimentais. O modelo também foi validado por ANOVA. O valor de $F_{\text{calculado}}$ para o modelo foi de 61,29, maior do que o valor tabulado: $F_{GL_{\text{Reg}}, GL_{\text{Res}}, \alpha} = F_{3, 3, 0,05\%} = 9,28$, onde GL são os graus de liberdade para o modelo / regressão (GL_{Reg}) e para os resíduos / erros (GL_{Res}), respectivamente (probabilidade de 95%, ou seja, $\alpha = 0,05$). Em outras palavras, com um nível de confiança de 95%, um $F_{\text{calculado}}$ maior do que o F_{tabulado} indica que o modelo é significativo. Assim como comprovam os baixos erros relativos entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Valores medidos x preditos para estabilidade após 15 dias (%).

Emulsões	Amido	Goma arábica	Estabilidade 15 dias (%) (medido)	Estabilidade 15 dias (%) (predito) ¹	Erro Relativo (%) ²
1	-1	-1	50	49,6	0,9
2	1	-1	92	91,6	0,5
3	-1	1	100	99,6	0,4
4	1	1	94	93,6	0,5
5	0	0	81	83,6	-3,2
6	0	0	87	83,6	3,9
7	0	0	81	83,6	-3,2

¹ Valores preditos pelo modelo. ² Erro relativo(%) = ((medido-predito)/medido)*100

O modelo para estabilidade após 15 dias também foi validado através da comparação dos dados experimentais com os preditos (Tabela 4.13). Os erros relativos, por terem se mostrado baixos para cada experimento e por terem se ajustado sem mostrar alguma tendência, confirmaram que o modelo foi bom o suficiente para representar os dados experimentais. A superfície de resposta que representa o modelo obtido para quantidade de óleo liberado está apresentada na Figura 4.5.

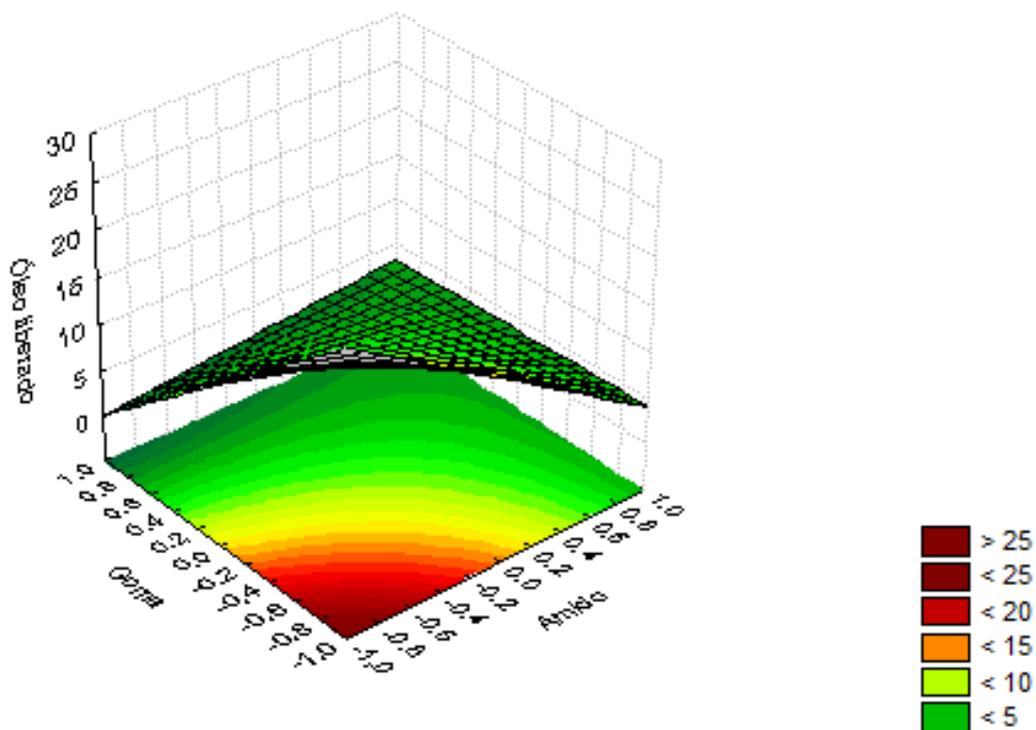


Figura 4.5. Superfície de resposta obtida para o modelo para quantidade de óleo liberado (%)

(óleo liberado = $8,1 - 4,5 \times \text{amido} - 6,5 \times \text{goma arábica} + 6,0 \times \text{amido} \times \text{goma arábica}$, onde goma arábica e amido são os valores das variáveis normalizadas).

Apesar da superfície de resposta não ser de fácil visualização, a curva de contorno do amido *versus* goma arábica (Figura 4.5) comprovou o constatado no modelo estabilidade após 15 dias (Figura 4.4). Mais uma vez é possível observar que para obter uma menor quantidade de óleo liberado, abaixo de 5%, não é necessária a adição dos dois estabilizantes. Tanto a emulsão com amido e goma arábica, quanto às emulsões sem goma arábica ou sem amido, tiveram a menor quantidade de óleo liberado, mostrando-se mais estáveis.

O R^2 obtido ficou em torno de 0,98, o que significa que o modelo (Figura 4.5) pôde explicar 98% do total de variações nos dados experimentais. O modelo também foi validado por ANOVA. O valor de $F_{\text{calculado}}$ para o modelo foi de 44,48, maior do que o valor tabulado: $F_{GL\text{ Reg, } GL\text{ Res, } \alpha} = F_{3, 3, 0,05\%} = 9,28$, indicando que o modelo é significativo. Os valores de R^2 e ANOVA indicaram que um modelo linear foi capaz de representar os dados experimentais. A Tabela 4.14 apresenta os erros relativos entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo.

Tabela 4.14. Valores medidos x preditos para a quantidade de óleo liberado (%).

Emulsões	Amido	Goma arábica	Óleo Liberado (%) (medido)	Óleo Liberado (%) (predito) ¹	Erro Relativo (%) ²
1	-1	-1	25	25,1	-0,6
2	1	-1	4	4,1	-3,6
3	-1	1	0	0,1	0,0
4	1	1	3	3,1	-4,8
5	0	0	9	8,1	9,5
6	0	0	6	8,1	-35,7
7	0	0	10	8,1	18,6

¹ Valores preditos pelo modelo. ² Erro relativo(%) = ((medido-predito)/medido)*100

Como no caso da estabilidade após 15 dias, os valores medidos e preditos, para o modelo quantidade de óleo liberado, mostraram uma boa concordância entre eles (Tabela 4.14). Mais uma vez, os erros relativos confirmaram que o modelo foi bom o suficiente para representar os dados experimentais. Apesar de um dos pontos centrais ter apresentado cerca de 30% de erro, este está relacionado ao erro na análise visual.

Como o principal objetivo desta pesquisa foi buscar quais das respostas poderiam prever a estabilidade, foi feita a comparação entre as diferentes variáveis para caracterizar o sistema e a estabilidade após 15 dias/quantidade de óleo liberado para determinar qual delas poderia traduzir a estabilidade da emulsão. Observou-se que a única resposta onde tanto o amido, quanto a goma arábica e a interação entre amido e goma arábica foram significativos, como no caso da estabilidade após 15 dias e quantidade de óleo liberado, foi a viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s.

Assim como as variáveis que traduzem a estabilidade da emulsão, a viscosidade também constituiu um modelo linear com R² acima de 0,97 e validado por ANOVA. A superfície de resposta obtida para o modelo de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s está apresentada na Figura 4.6.

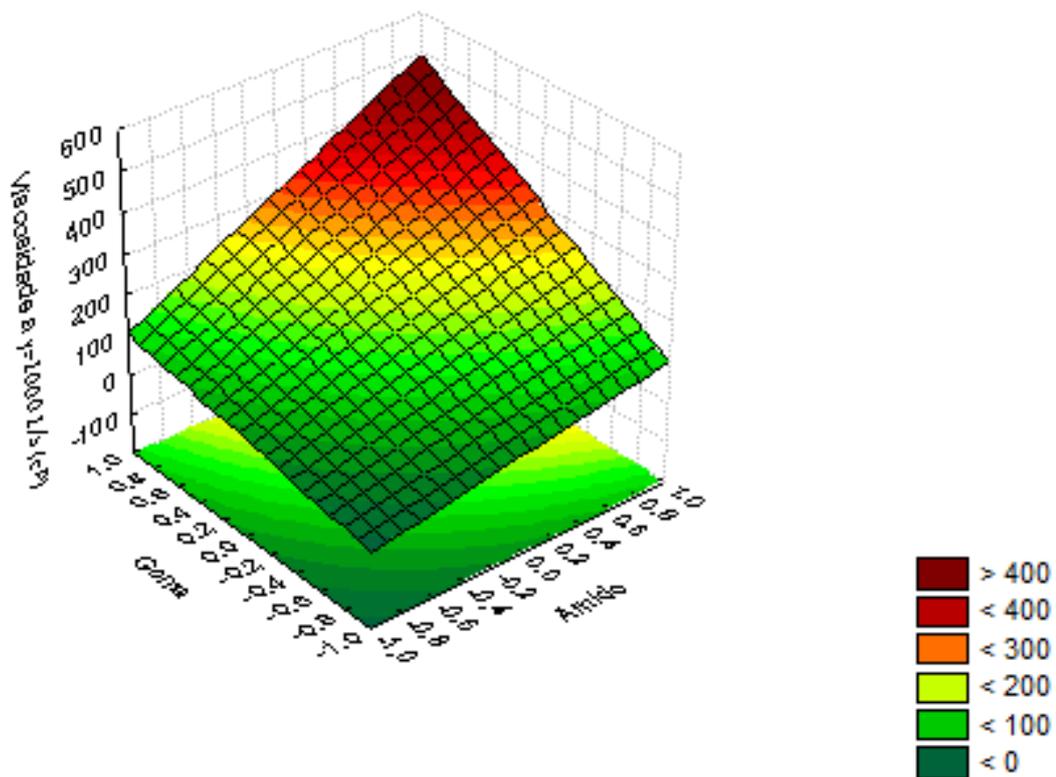


Figura 4.6. Superfície de resposta obtida para o modelo para viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s (cP) (viscosidade emulsão = $173,6 + 124,0 \times \text{amido} + 126,5 \times \text{goma arábica} + 69,5 \times \text{amido} \times \text{goma arábica}$, onde goma arábica e amido são os valores das variáveis normalizadas).

Apesar de amido e goma arábica, assim como a sua interação, terem se mostrado significativos, como no caso da estabilidade após 15 dias e quantidade de óleo liberado, a viscosidade não pode traduzir a estabilidade das emulsões. Isso se deve ao fato de a viscosidade ser uma resposta muito sensível, ao contrário da estabilidade após 15 dias, como pode ser observado nos modelos (Figuras 4.6 e 4.4). Esses modelos nos mostram que, apesar da viscosidade não traduzir a estabilidade, ela pode ser usada como um indicativo. Ou seja, existe uma faixa de viscosidade mínima, em torno de 100 cP, que garante a estabilidade, onde acima desta o sistema será estável, conforme mostra a Figura 4.7.

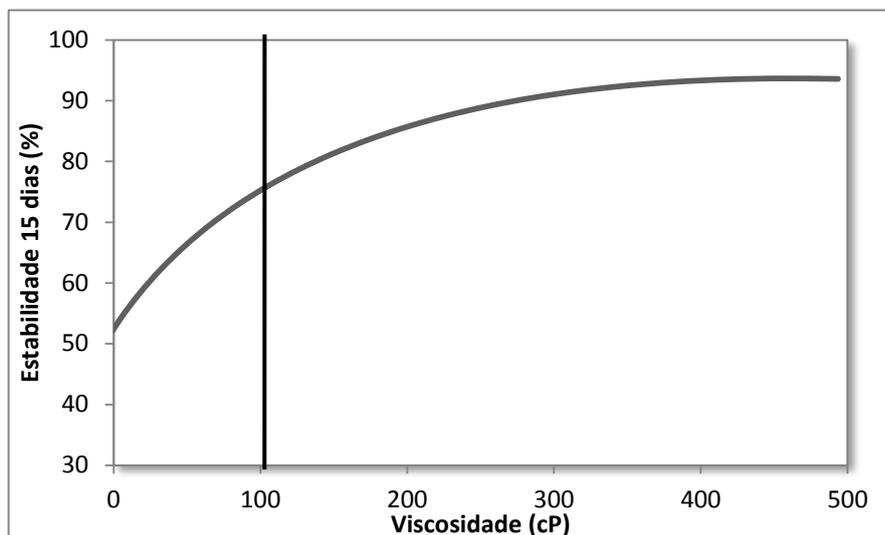


Figura 4.7. Curva da viscosidade contra estabilidade após 15 dias.

O R^2 igual a 0,97 significa que o modelo (Figura 4.6) pôde explicar 97% do total de variações nos dados experimentais de viscosidade. O modelo também foi validado por ANOVA, ou seja, o valor de $F_{\text{calculado}} = 29,88$ foi maior do que o valor tabulado: $F_{GL\text{ Reg, } GL\text{ Res, } \alpha} = F_{3, 3, 0,05\%} = 9,28$. Os erros relativos entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Valores medidos x preditos pelo modelo para a viscosidade das emulsões a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s.

Emulsões	Amido	Goma arábica	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP) (medido)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP) (predito) ¹	Erro Relativo (%) ²
1	-1	-1	15	-7,4	149,5
2	1	-1	124	101,6	18,1
3	-1	1	129	106,6	17,4
4	1	1	516	493,6	4,3
5	0	0	151	173,6	-14,9
6	0	0	146	173,6	-18,9
7	0	0	134	173,6	-29,5

¹ Valores preditos pelo modelo. ² Erro relativo(%) = $((\text{medido}-\text{predito})/\text{medido}) * 100$

À exceção do primeiro ponto, que apresenta um erro significativamente maior do que os demais (Tabela 4.15), todos os outros ficaram em torno de 20%, incluindo os pontos 2, 3 e 4 que apresentaram emulsões mais estáveis e que são de nosso interesse. O erro do primeiro ponto pode ser explicado pelo fato de o modelo tentar ajustar uma grande dispersão de dados, de 15 cP a 500 cP. Isso fez com que o modelo não se ajustasse bem ao primeiro ponto, que tem valor muito inferior aos demais.

Outra resposta (razão γ emulsão / γ mucilagem), além da viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 1000 1/s, mostrou um comportamento interessante. Apesar da interação entre amido e goma arábica não ter sido significativa, a razão entre as tensões superficiais da emulsão e da mucilagem também pode dar um indicativo da estabilidade. Em todas as emulsões estudadas, foi constatado que se a tensão superficial da emulsão é maior do que a da mucilagem, então a emulsão é estável, como explicado anteriormente. Ou seja, se a razão γ emulsão / γ mucilagem for maior do que 1, a emulsão poderá constituir um sistema estável. Abaixo de 1, a emulsão poderá ser instável, como pode ser observado na superfície de resposta do modelo para a razão γ emulsão / γ mucilagem (Figura 4.7).

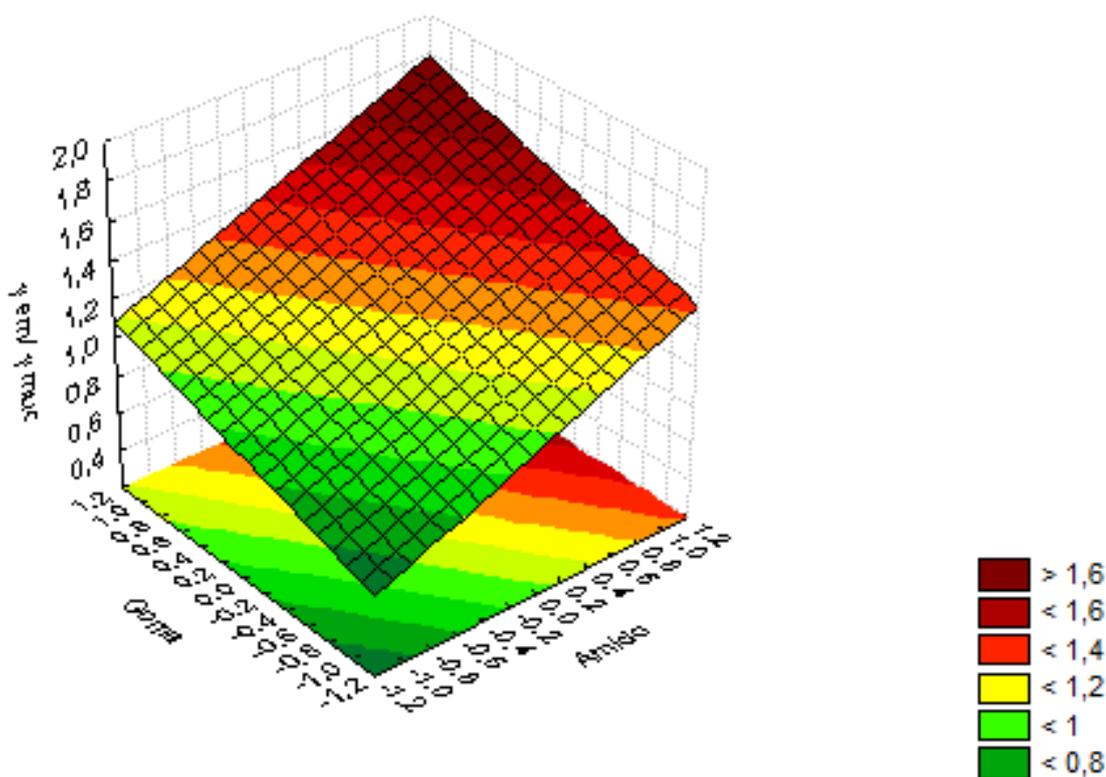


Figura 4.8. Superfície de resposta obtida para o modelo para razão tensão superficial emulsão/mucilagem (γ emulsão/ γ mucilagem = $1,200 + 0,291 \times amido + 0,197 \times goma\ arábica$, onde goma arábica e amido são os valores das variáveis normalizadas).

Assim como no caso da viscosidade, a razão γ emulsão/ γ mucilagem também não foi capaz de traduzir a estabilidade das emulsões por ser uma resposta mais sensível que a estabilidade, como pode ser observado nos modelos (Figuras 4.8 e 4.4). Esses modelos nos mostram que, apesar da razão γ emulsão/ γ mucilagem não traduzir a estabilidade, ela pode ser usada como um indicativo, como explicado anteriormente. Ou seja, se a razão for maior

que 1 a emulsão formada deve ser estável, mas isso não quer dizer que quanto maior o valor, mais estável é a emulsão. Mas se a razão for menor que 1, então a emulsão formada será instável, conforme mostra a Figura 4.9.

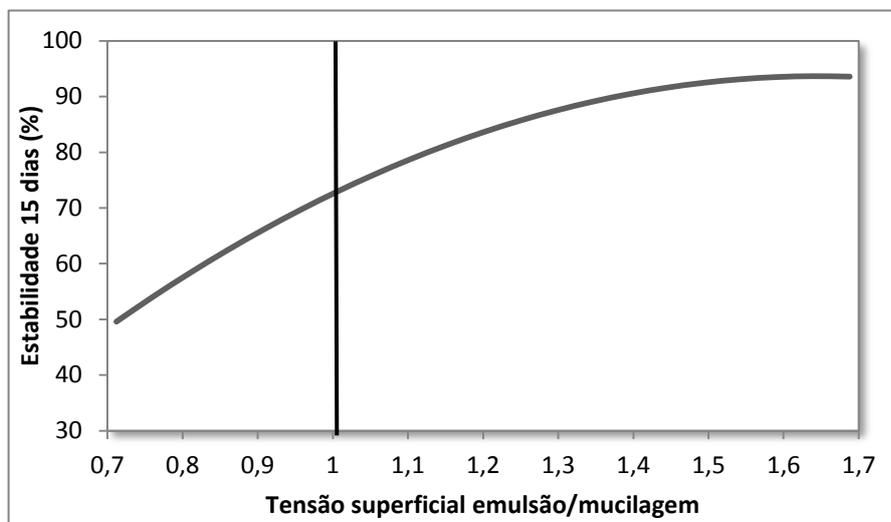


Figura 4.9. Curva da razão da tensão superficial da emulsão/ mucilagem contra estabilidade após 15 dias.

A razão γ emulsão / γ mucilagem também constituiu um modelo linear com R^2 de 0,90 e validado por ANOVA. O modelo pôde explicar 90% do total de variações nos dados experimentais. Somando-se a isso, o valor de $F_{\text{calculado}}$ para o modelo foi de 15,65, maior do que o valor tabulado: $F_{GL\text{ Reg, } GL\text{ Res, } \alpha} = F_{2, 4, 0,05\%} = 6,94$, indicando que o modelo pode ser considerado significativo. Os erros relativos entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo estão apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Valores medidos x preditos pelo modelo para a razão tensão superficial emulsão/mucilagem.

Emulsões	Amido	Goma arábica	γ Emulsão / γ Mucilagem (medido)	γ Emulsão / γ Mucilagem (predito) ¹	Erro Relativo (%) ²
1	-1	-1	0,571	0,712	-24,7
2	1	-1	1,306	1,294	0,9
3	-1	1	1,118	1,106	1,1
4	1	1	1,545	1,688	-9,3
5	0	0	1,282	1,200	6,4
6	0	0	1,283	1,200	6,5
7	0	0	1,293	1,200	7,2

¹ Valores preditos pelo modelo. ² Erro relativo(%) = ((medido-predito)/medido)*100

Os valores medidos e preditos, obtidos para o modelo que representa a razão tensão superficial emulsão / mucilagem, apresentaram uma boa concordância (Tabela 4.16). À exceção do primeiro ponto que apresentou um erro maior por ter um valor muito diferente dos demais, devido à instabilidade da emulsão, os baixos erros relativos dos demais pontos confirmaram que o modelo foi bom o suficiente para representar os dados experimentais. Essa discrepância se deve ao fato de que, sem a interação amido x goma arábica, que não é significativa (Tabela 4.9), o primeiro ponto não foi tão bem ajustado quanto se tivesse a interação. Considerando a interação, o erro relativo entre os valores medidos e preditos para a razão γ emulsão/ γ mucilagem seria de -11,3%.

É importante ressaltar que mesmo que os modelos tenham sido validados por uma alta qualidade de ajuste, por ANOVA e pela comparação dos valores medidos e preditos, ainda há a necessidade de validar os modelos em pontos diferentes dos feitos nesse planejamento. Uma opção seria fazer os experimentos em um ponto diferente dos já feitos, onde haja uma mudança na superfície, que se o modelo previr mesmo assim mostra sua confiabilidade. Outra opção interessante seria escolher um ponto em que o modelo preveja estabilidade e que reduza os custos de processo.

Vale destacar que neste planejamento foi atingida a estabilidade máxima pretendida da emulsão em 15 dias para os pontos 2, 3 e 4, que se referem às emulsões só com goma arábica, só com amido ou com ambos, respectivamente, mostrando que não são necessários dois estabilizantes para obter estabilidade. Uma emulsão que utilize somente um estabilizante pode ser uma vantagem para a indústria em termos de custos, simplificação de processo e disponibilidade de matéria-prima. É possível ainda testar uma redução para os pontos 0,8 de amido ou goma arábica (normalizados, que significariam 16% g de amido ou goma arábica / g água) que ficariam na faixa estável (região em torno da estabilidade igual a 90% da Figura 4.4). Com esses resultados (em triplicata), pode-se analisar os valores preditos e os obtidos experimentalmente para validar o modelo em um ponto diferente do realizado no planejamento experimental.

4.3.3 POSSÍVEIS FONTES DE ERRO

Deve-se levar em conta que por mais que medidas tenham sido tomadas para minimizar os erros experimentais na medição das densidades, da quantidade de óleo liberado e da estabilidade depois de 15 dias, ainda assim alguns erros experimentais podem ser atribuídos ao erro de paralaxe, ou erro na leitura do menisco, ao erro do balão

volumétrico, que foi de 0,10% a 0,12% e ao erro da proveta, que foi de 2%. Além disso, os métodos da quantidade de óleo liberado e da estabilidade após 15 dias não são adequados para emulsões onde a quantidade de óleo livre liberada é muito pequena, porque a camada de óleo é muito fina para ser medida com precisão.

O método do anel de Du Nouy para determinação da tensão superficial/interfacial é confiável e apresenta uma precisão de cerca de 0,1 mN/m e nesses experimentos apresentou um erro em média de 2%. Para que as medições sejam precisas é essencial que o anel não esteja amassado; caso a sua borda inferior não seja mantida paralela à superfície do fluido, o ângulo de contato entre o líquido e o anel não será próximo de zero, o que pode levar a erros na medida experimental (MCCLEMENTS, 1999).

Em geral, para instrumentos analíticos de medição do potencial ζ , os erros podem ser causados por má operação do instrumento, pelo modelo matemático usado para converter os dados em carga da partícula e principalmente pela necessidade de emulsões concentradas serem diluídas antes da análise. A diluição de uma emulsão pode causar uma alteração significativa no potencial ζ nas gotas da emulsão devido à mudança no pH, força iônicas e/ou composição da solução ao redor das gotas. Idealmente, deve-se, portanto, diluir uma emulsão com a sua própria fase contínua para minimizar as alterações na carga das gotas. Caso contrário, deve-se garantir que o pH e força iônica do fluido de diluição seja semelhante ao da fase contínua da emulsão original. Mesmo se o pH e a força iônica da fase contínua permanecerem os mesmos, ainda há a possibilidade de que a diluição mude o particionamento de uma substância carregada entre a região interfacial e a fase contínua, alterando assim o potencial ζ da gota (MCCLEMENTS, 2007). No caso do *ZetaPlus*, o erro médio calculado para as medidas das emulsões foi de cerca de 5%.

Como no caso da medição do potencial ζ , no dimensionamento do tamanho de partícula há de se considerar as possíveis fontes de erros relacionadas à medida. Os erros podem ser provenientes de várias fontes, incluindo a operação do instrumento, o modelo matemático usado para converter os dados na resposta e a própria amostra. Muitos instrumentos de dimensionamento de partículas requerem alguma forma de preparação da amostra antes da realização das medições, por exemplo, promovendo agitação para assegurar a homogeneidade, diluição, escoamento através de um tubo, ou controle de temperatura. Estes procedimentos de preparação da amostra podem, muitas vezes, alterar a microestrutura da emulsão e por isso a análise da distribuição de tamanho de partícula pode ser diferente daquela na amostra original. A maioria desses instrumentos utiliza um

modelo matemático para converter os dados medidos em uma distribuição de tamanho de partícula. Estes modelos são geralmente baseados em algumas hipóteses sobre o sistema, tais como partículas esféricas, homogêneas, e/ou não-interativas. Se informações quantitativas confiáveis, sobre a distribuição de tamanho de partícula, são necessárias, então é importante garantir que as propriedades da emulsão estejam em conformidade com os pressupostos fundamentais do modelo matemático. Se uma emulsão é floclada, é improvável que o modelo matemático funcione corretamente, porque as partículas são, então, não esféricas, não homogêneas e interagem entre si. Consequentemente, os resultados obtidos podem apenas fornecer uma indicação qualitativa da distribuição granulométrica ou podem ser confiáveis (MCCLEMENTS, 2007). No caso das emulsões analisadas no *Horiba*, o erro médio ficou em torno de 22%.

No caso das emulsões analisadas no *Advanced Rheometer AR 2000 (TA Instruments)*, o erro médio ficou em torno de 5%. Um número de possíveis erros experimentais que podem ser evitados ou levados em consideração quando da análise das propriedades reológicas de emulsões para alimentos estão listados abaixo (MCCLEMENTS, 2007):

Efeitos do Gap do reômetro: o *gap* entre os cilindros ou placas deve ser, pelo menos, 20 vezes maior do que o diâmetro das gotas, para que a emulsão fique homogênea dentro do dispositivo. Por outro lado, o *gap* deve ser estreito o suficiente para garantir um cisalhamento uniforme em toda a amostra.

Efeito de deslizamento da parede: esse fenômeno pode ocorrer dentro de um viscosímetro ou reômetro, que pode causar sérios erros nas medições reológicas se não forem levados devidamente em consideração. Normalmente assume-se que o líquido em contato direto com as superfícies da célula se move com elas na mesma velocidade, mas essa suposição é válida para líquidos simples porque moléculas pequenas ficam presas nas irregularidades das paredes e são arrastadas com elas. Já no caso de uma emulsão, essa suposição pode não ser verdadeira, uma vez que as gotas ou flocos têm um tamanho maior do que as irregularidades das paredes. Nessas circunstâncias, a separação de fases ocorre na superfície do cilindro e uma camada fina da fase contínua age como um lubrificante, ocorrendo assim o deslizamento. O efeito de deslizamento da parede pode ser levado em consideração aumentando a rugosidade das superfícies das células de medição, utilizando-se uma gama de larguras diferentes de *gap* ou utilizando-se reômetros de palhetas rotativas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

O estudo de estabilidade de emulsões (o/a) concentradas para bebidas é importante para tentar sair do campo do empirismo que domina a indústria hoje. A realização do estudo de estabilidade que possibilite a sua predição, dependendo da formulação, é fundamental para garantir a segurança e qualidade do produto, que pode ser determinada pela sua microestrutura.

Com relação às respostas analisadas na estratégia sequencial de experimentos, observou-se que, por causa da adição do agente de peso SAIB à fase oleosa, esta ficou com uma densidade próxima à da água. Este era um objetivo pretendido ao estudar a diferença de densidade entre a mucilagem e o óleo, para evitar a separação entre as fases oleosa e aquosa por conta da diferença de densidade entre elas, por flotação ou sedimentação.

Na análise da tensão superficial, foi possível observar que emulsões instáveis tiveram uma tensão superficial menor do que as suas respectivas mucilagens. Uma explicação para isso, é que, em se tratando de uma emulsão instável, pode estar havendo uma separação, mesmo que mínima, e não visível a olho nu, da camada oleosa na superfície. Por isso, a razão γ emulsão/ γ mucilagem se mostrou um bom indicativo da estabilidade, apesar de não ser capaz de prevê-la. Emulsões com resultados acima de 1 para razão γ emulsão/ γ mucilagem, se mostraram estáveis, enquanto emulsões com resultados abaixo de 1, se mostraram instáveis.

O potencial zeta, apesar de ser uma resposta útil para caracterização dos efeitos eletrostáticos no sistema, não se mostrou uma resposta sensível para traduzir a estabilidade. Para as emulsões sem goma arábica e sem amido, em ambos os planejamentos, um valor alto de potencial zeta não foi suficiente para estabilizar as emulsões somente por repulsão eletrostática. Isto indica que possivelmente o processo de estabilização se deve principalmente ao impedimento estérico.

Com relação ao tamanho de partícula, foi possível observar que na ausência de amido ou goma arábica, não houve formação de emulsão. Por outro lado, na presença desses componentes, independente da sua concentração, o tamanho de partícula foi similar. Isto indica que o fator principal para determinar o tamanho de partícula deve ter sido a metodologia de preparo, nesse caso, homogeneizador de alta velocidade a 8000 rpm por 15 minutos. Somando-se a isso, todas apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula estreita. Esse fato é importante porque um tamanho menor de gota tende a reduzir a possibilidade de haver algum mecanismo de desestabilização e melhora o sabor do produto. Além disso, uma distribuição estreita também reduz a possibilidade de haver coalescência e envelhecimento de Ostwald.

A análise da viscosidade a uma taxa de 1000 1/s mostrou que todas as emulsões se mostraram pseudoplásticas, com diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Diferentemente das mucilagens e do óleo com SAIB que foram caracterizados como fluidos newtonianos, onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento. A viscosidade, assim como a razão γ emulsão/ γ mucilagem, também não foi capaz de traduzir a estabilidade das emulsões, por ter se mostrado uma resposta mais sensível do que a estabilidade após 15 dias, porém, ela pode ser usada como um indicativo. Ou seja, existe uma faixa de viscosidade mínima, em torno de 100 cP, que garante a estabilidade da emulsão.

Para a razão entre a viscosidade das mucilagens e do óleo com SAIB, foi possível avaliar a faixa de viscosidade do material. Uma viscosidade baixa no meio contínuo pode favorecer o choque entre as gotas. Por outro lado, uma viscosidade alta pode causar um alongamento da gota, um estresse viscoso, podendo levar a sua ruptura. Neste estudo, foi possível identificar a razão mínima entre viscosidade das mucilagens e da fase oleosa necessária para estabilizar a emulsão.

A quantidade de óleo liberado e estabilidade após 15 dias mostraram comportamento similar, mas oposto um do outro, em ambos os planejamentos, como esperado pela própria definição das variáveis. A concentração de amido e goma arábica, assim como a interação entre elas, se mostraram estatisticamente significativas para ambas as análises. Resultados semelhantes foram obtidos tanto para emulsões contendo amido e goma arábica, quanto para emulsões com apenas um desses compostos. Conclui-se, portanto, que não há necessidade de utilizar os dois estabilizantes visando uma melhora na estabilidade da emulsão. Uma emulsão que utilize somente um estabilizante pode ser uma vantagem para a

indústria em termos de custos, simplificação de processo e disponibilidade de matéria prima. Vale destacar que foi produzida uma emulsão com alto conteúdo de óleo (50%) que se apresentou estável (estabilidade superior a 15 dias), atingindo um dos objetivos deste estudo que era obter uma emulsão concentrada em óleo e redução de custos do processo.

5.2 SUGESTÕES

Mesmo que os modelos tenham sido validados por uma alta qualidade de ajuste, por ANOVA e pela comparação dos valores medidos e preditos, ainda há a necessidade de validar os modelos em pontos diferentes dos feitos nesse planejamento para testar sua capacidade preditiva. Uma sugestão interessante seria escolher o ponto 0,8 de amido ou goma arábica (normalizados, que significariam 16% g de amido ou goma arábica / g água) que ficaria na faixa estável (região em torno da estabilidade igual a 90% da Figura 4.3) e ocasionaria em maior redução dos custos de processo.

Outra sugestão interessante seria estudar outras propriedades reológicas das emulsões, dessa vez através de ensaios oscilatórios (para obter informação sobre as medidas mecânico-dinâmicas, o armazenamento e perda de energia), através de um teste de escoamento (para avaliar o desenvolvimento gradual de uma deformação em função do tempo, se é recuperável ou não), investigando as propriedades reológicas através de ensaios de cisalhamento contínuo, porém, em uma taxa de cisalhamento menor, ou ainda variando a temperatura para analisar o comportamento dos fluidos.

Sugere-se, também, estender esse estudo a emulsões com outros tipos de óleo, para avaliar o efeito desses na estabilidade, bem como estudar o efeito de outros aditivos ou suplementos. Por fim, seria interessante determinar a concentração máxima de óleo que poderia ser utilizada sem comprometer a estabilidade da emulsão.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA

- ADAMSON, A. (1976). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley & Sons.
- BONTORIM, G. (2009). *Estudo de Estabilidade de Emulsão Cosmética Utilizando Reologia e Técnicas Convencionais de Análise*. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Química. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.
- BORGES, C., FERRAZ, H., & ALVES, T. (2005). *Fundamentos e Aplicações de Fenômenos Interfaciais*. Rio de Janeiro: Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ.
- BOURNE, M. (2002). *Food texture and viscosity: concept and measurement* (2ª Edição ed.). New York: Academic Press.
- BRASEQ. Viscosidade e Reologia: Noções Básicas. In: B. d. Ltda., *Brookfield*.
- BRASEQ. (2010). Viscosidade e Reologia: Noções Básicas. In: B. d. Ltda., *Brookfield*.
- BUTT, H., GRAF, K., & KAPPL, M. (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- BYRD, S. J. (2001). *SAIB - the oldest new ingredient for the beverage market*. Kingsport: Eastman Chemical Company.
- CALDERON, F., SCHMITT, V., & BIBETTE, J. (2007). *Emulsion Science - Basic Principles* (2ª Edição ed.). New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- CUI, S. (2005). *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications*. Boca Raton: Taylor and Francis.
- DICKINSON, E. (1992). *An Introduction to Food Colloids*. Oxford: Oxford Science Publishers.
- FRIBERG, S., LARSSON, K., & SJOBLUM, J. (2004). *Food Emulsions*. New York: Marcel Dekker.

LOPES, L. *Fundamentos sobre Reologia*. Rio de Janeiro: IMA/UFRJ.

LOPES, L. (2010). *Fundamentos sobre Reologia*. Rio de Janeiro: IMA/UFRJ.

MARINI, G. (2011). *Avaliação por Planejamento de Experimentos dos Efeitos da Composição do Meio de Cultura e das Variáveis de Indução na Expressão de Pneumolisina de Streptococcus pneumoniae em Escherichia coli*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química/COPPE. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE.

MCCLEMENTS, D. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* , 47, 611–649.

MCCLEMENTS, D. (1999). *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*. Boca Raton: CRC Press.

MDIC. (Março de 2011). *Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretaria do Desenvolvimento da Produção*. Acesso em 07 de Fevereiro de 2012, disponível em Site do MDIC: <http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=1478#RANGE%21A1>

MINGINS, J., TAYLOR, J., PETHICA, B., JACKSON, C., & YUE, B. (1982). Phospholipid monolayers at non-polar oil/water interfaces. Part 3.—Effect of chain length on phase transitions in saturated di-acyl lecithins at the n-heptane/aqueous sodium chloride interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* , 78, 323-339.

MIRHOSSEIN, H., PING TAN, C., HAMIDB, N., & YUSOF, S. (2008). Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential,. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , 315, 47–56.

MIRHOSSEIN, H., PING TAN, C., HAMIDB, N., & YUSOF, S. (2007). Modeling the Relationship between the Main Emulsion Components and Stability, Viscosity, Fluid Behavior, zeta Potential, and Electrophoretic Mobility of Orange Beverage Emulsion Using Response Surface Methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 55, 7659-7666.

- MONTGOMERY. (1991). *Diseño y análisis de experimentos* (1ª Edição ed.). Distrito Federal, México: Grupo Editorial Iberoamérica.
- MS/ANVISA. (05 de Agosto de 1999). Resolução n.º 389, de 5 de Agosto de 1999. *Regulamento Técnico para o uso de aditivos alimentares para bebidas não alcóolicas gaseificadas e não gaseificadas*. (M. d., & A. N., Eds.) Brasília: Diário Oficial.
- MYERS, D. (1999). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications* (2ª Edição ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- NIRAULA, B., MISRAN, M., CHUN, T., & KING, T. (2004). Rheology Properties of glucopyranoside stabilized oil-water emulsions: effect of alkyl chain length and bulk concentration of the surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 251, 117-132.
- PALANUWECH, J., POTINENI, R., ROBERTS, R., & COUPLAND, J. (2003). A method to determine free fat in emulsions. *Food Hydrocolloids*, 17, 55–62.
- PETERSON, I., RUSSELL, G., & ROBERTS, G. (1983). A new model for the deposition of ω -tricosenoic acid Langmuir-Blodgett film layers. *Thin solid films*, 109, 371-378.
- PETTY, M. (1996). *Langmuir Blodgett films: An Introduction*. Durham: Cambridge University Press.
- REINER, M. (Janeiro de 1964). The Deborah Number. *PHYSICS TODAY*, 62.
- ROBERTS, G. (1990). *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum Press.
- RODRIGUES, A. (05 de Março de 2010). *O Estadão de São Paulo*. Acesso em 01 de Fevereiro de 2011, disponível em <http://www.estadao.com.br:estadao.com.br:noticias/impresso,industria-de-bebidas-preve-crescer-ate-10-este-ano,519729,0.htm>
- RODRIGUES, M., & IEMMA, A. (2009). *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos* (2ª Edição ed.). Campinas, São Paulo: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor.

- SANTOS, H. (2003). *Estudos de adsorção de fosfatidilcolinas em interfaces ar-água e líquido-líquido polarizadas*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Química. Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- SCHRAMM, G. (2000). *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH.
- SHAW, D. (1980). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London: Butterworth & Co.
- SHERWIN, J. (2011). *Langmuir Monolayers in Thin Film Technology*. New York: Nova Science Publishers, Inc.
- SICUBE. (03 de Fevereiro de 2012). *Sistema de Controle de Produção de Bebidas - Receita Federal*. Acesso em 07 de Fevereiro de 2012, disponível em Site da Receita Federal: <http://www.receita.fazenda.gov.br/pessoajuridica/bebidas/ProdBebidasMensal.htm>
- SMITH, J., VAN NESS, H., & ABBOTT, M. (2007). *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química (7ª Edição ed.)*. LTC Editora.
- STAUFFER, C. (1999). *Emulsifiers*. St Paul: Eagen Press.
- STEFFE, J. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering (2ª Edição ed.)*. East Lansing, Michigan State: Freeman Press.
- TADROS, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* , 227-258.
- TADROS, T. (2009). *Emulsion Science and Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- TESCH, S., GERHARDS, C., & SCHUBERT, H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering* , 54, 167-174.
- VILLALOBOS, E. (2010). *Formação de Emulsão no Escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios*. PUC-Rio, Departamento de Engenharia Mecânica. Rio de Janeiro: PUC-Rio.
- WALSTRA, P. (2003). *Physical Chemistry of Foods*. New York: Marcel.
- WHITEHURST, R. (2004). *Emulsifiers in Food Technology*. Oxford: Blackwell Publishing Limited.

ANEXO I

RESUMO DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FRACIONADO

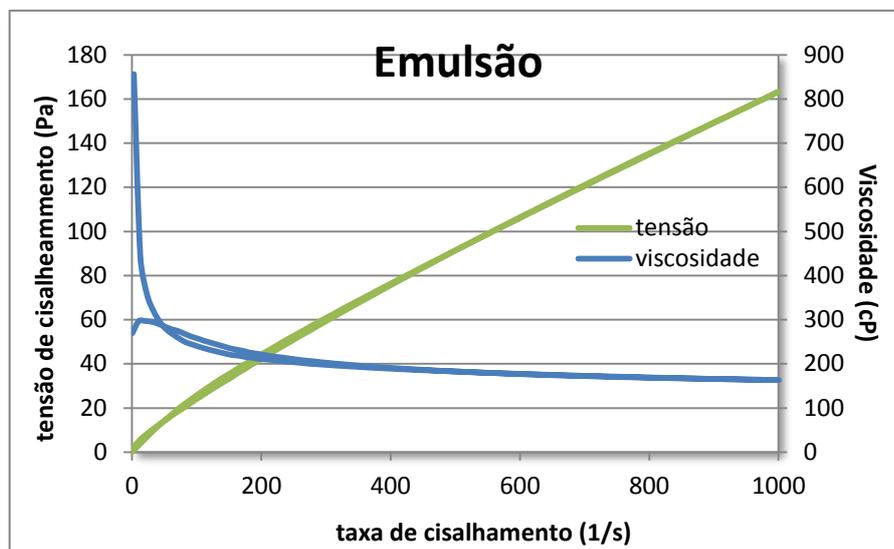


Figura Al.1. Resposta típica de uma emulsão para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento pseudoplástico onde a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento.

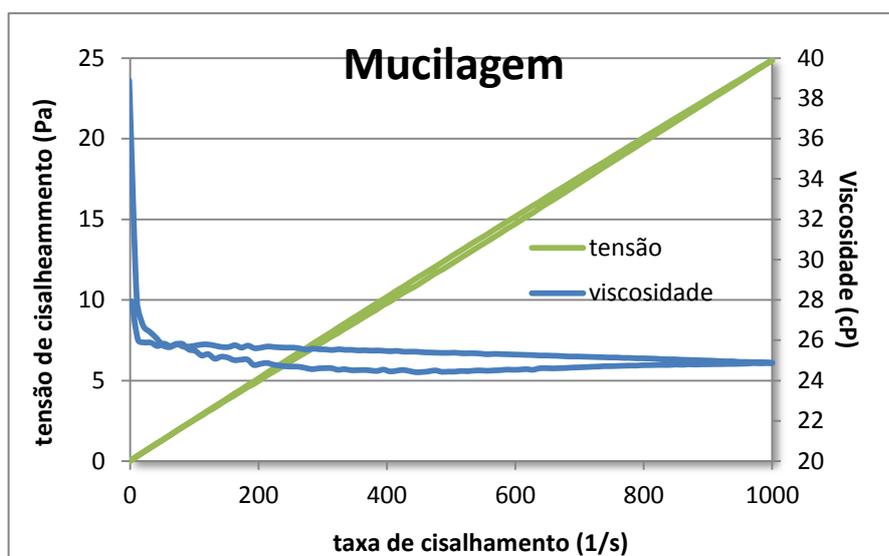


Figura Al.2. Resposta típica de uma mucilagem para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento newtoniano onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

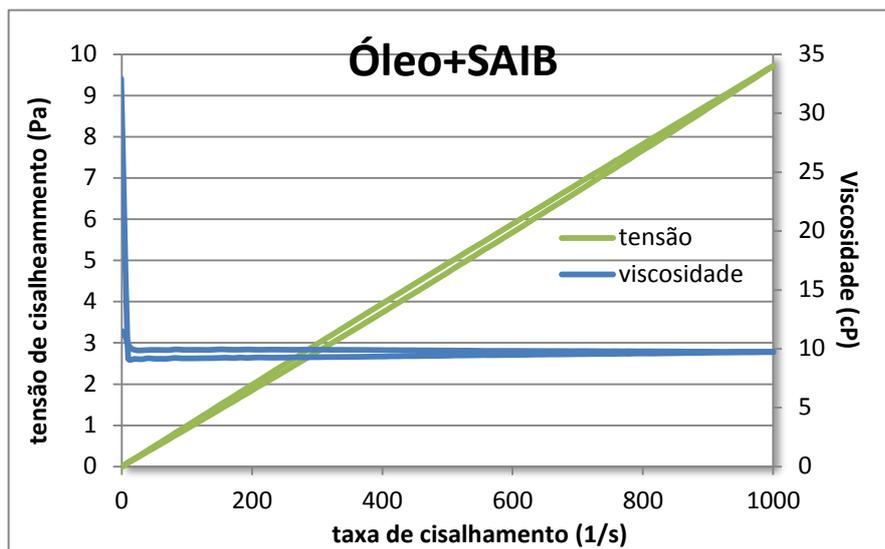


Figura Al.3. Resposta do óleo com SAIB para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento newtoniano onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

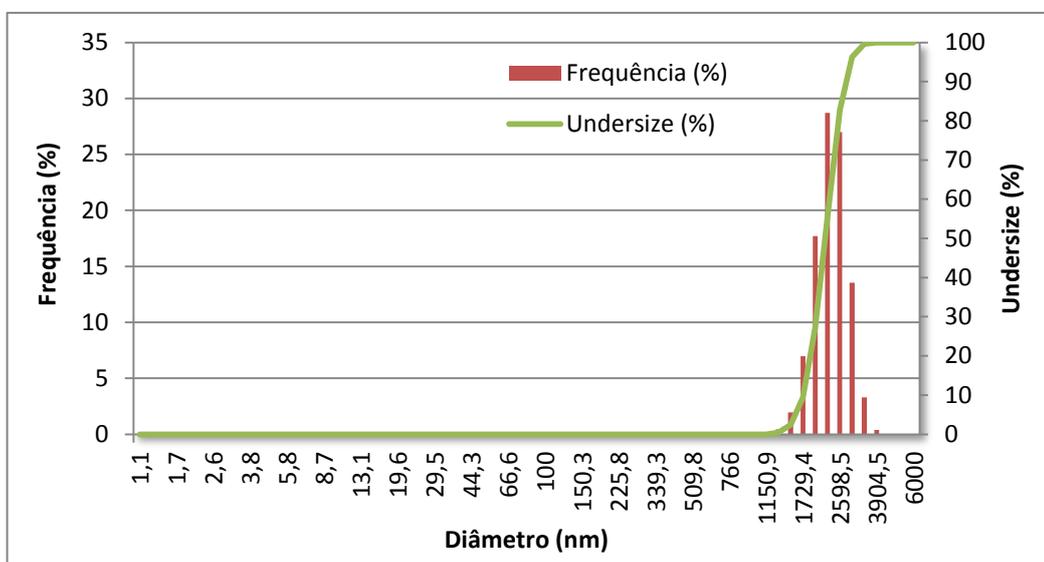


Figura Al.4. Distribuição típica de tamanho de partícula de uma emulsão.

Tabela Al.1. Resultados de densidade, tensão superficial e viscosidade para óleo e óleo com SAIB no planejamento fracionado.

Substância	Densidade (g/mL)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s
Óleo de Limão puro	0,86	26,7	-
Óleo Limão+SAIB (agente de peso)	1,00	27,8	10

Tabela AI.2. Resultados de densidade, potencial ζ , tamanho de partícula, tensão superficial e viscosidade para as emulsões no planejamento fracionado.

Substância	Densidade (g/mL)	Potencial ζ (mV)	Tamanho Horiba (nm)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)
Emulsão 1	1,02	-34	7	28,0	4
Emulsão 2	1,00	-45	2468	27,9	5
Emulsão 3	1,08	-14	2003	40,9	107
Emulsão 4	1,00	-15	5539	41,7	287
Emulsão 5	1,06	-29	2632	44,4	163
Emulsão 6	1,04	-27	2543	48,7	289
Emulsão 7	1,07	-26	2512	48,7	401
Emulsão 8	1,19	-28	2618	82,9	895
Emulsão 9	1,04	-14	2180	43,5	160
Emulsão 10	1,05	-19	2866	44,5	110
Emulsão 11	1,01	-14	2233	43,6	169

Tabela AI.3. Resultados de densidade, tensão superficial e viscosidade para as mucilagens no planejamento fracionado.

Substância	Densidade (g/mL)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)
Mucilagem 1	1,02	50,0	1
Mucilagem 2	1,00	33,9	1
Mucilagem 3	1,06	30,0	41
Mucilagem 4	1,07	30,8	50
Mucilagem 5	1,08	35,3	53
Mucilagem 6	1,07	43,7	53
Mucilagem 7	1,15	32,0	634
Mucilagem 8	1,12	32,1	294
Mucilagem 9	1,08	30,5	25
Mucilagem 10	1,07	32,3	30
Mucilagem 11	1,10	32,5	70

Tabela AI.4. Resultados de tensão interfacial para mucilagens/óleo no planejamento fracionado.

Substância	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)
Mucilagem 1/Óleo limão	10,8
Mucilagem 2/Óleo limão	7,7
Mucilagem 3/Óleo limão	5,8
Mucilagem 4/Óleo limão	6,2
Mucilagem 5/Óleo limão	6,3
Mucilagem 6/Óleo limão	7,9
Mucilagem 7/Óleo limão	6,0
Mucilagem 8/Óleo limão	7,4
Mucilagem 9/Óleo limão	6,2
Mucilagem 10/Óleo limão	5,9
Mucilagem 11/Óleo limão	7,2

ANEXO II

RESUMO DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO COMPLETO

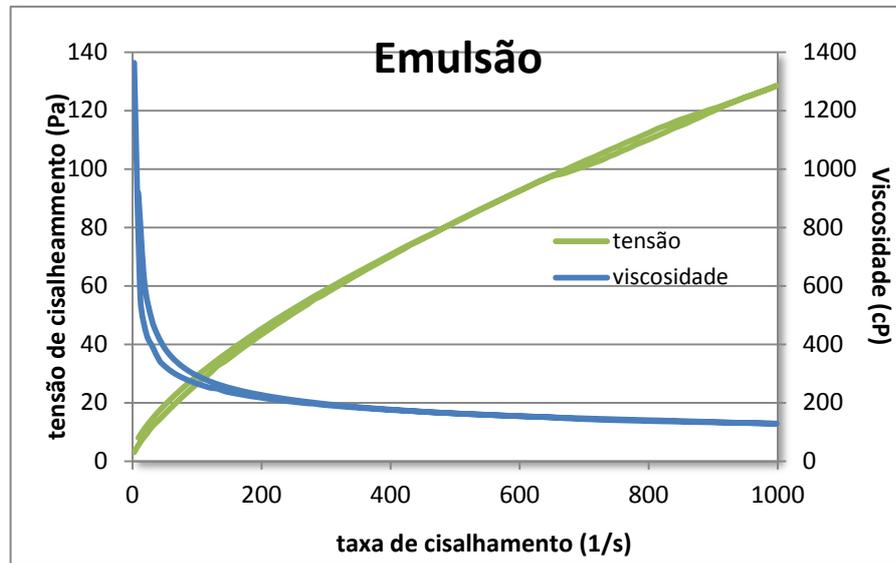


Figura All.1. Resposta típica de uma emulsão para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento pseudoplástico onde a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento.

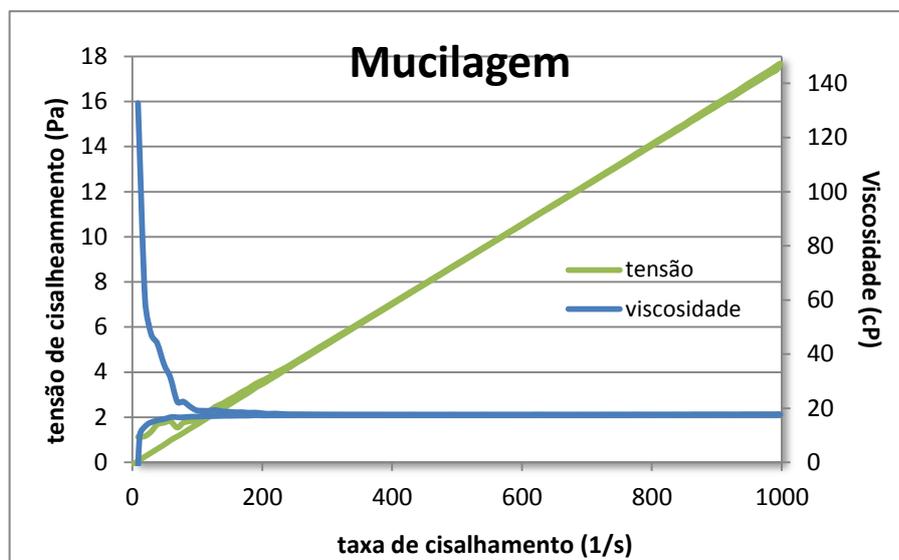


Figura All.2. Resposta típica de uma mucilagem para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento newtoniano onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

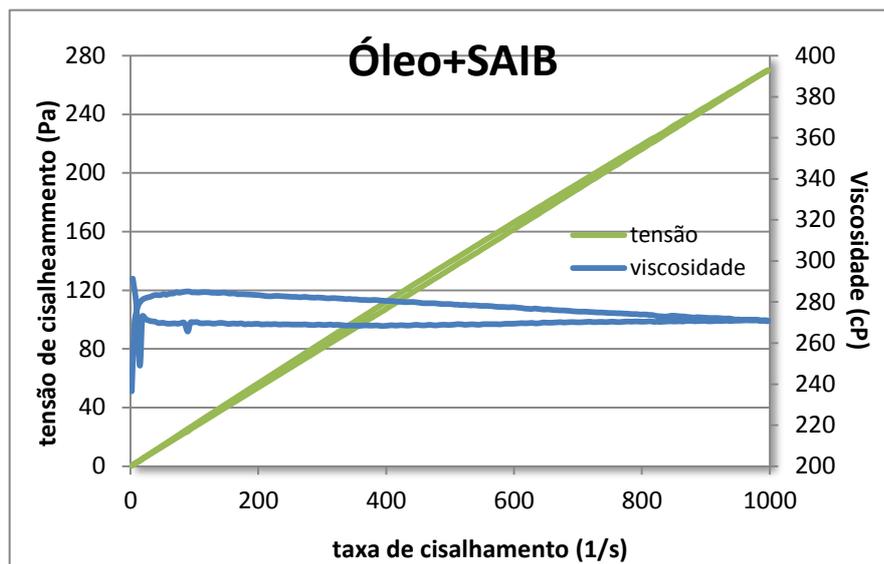


Figura All.3. Resposta do óleo com SAIB para tensão x taxa de cisalhamento, mostrando comportamento newtoniano onde a viscosidade permaneceu constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

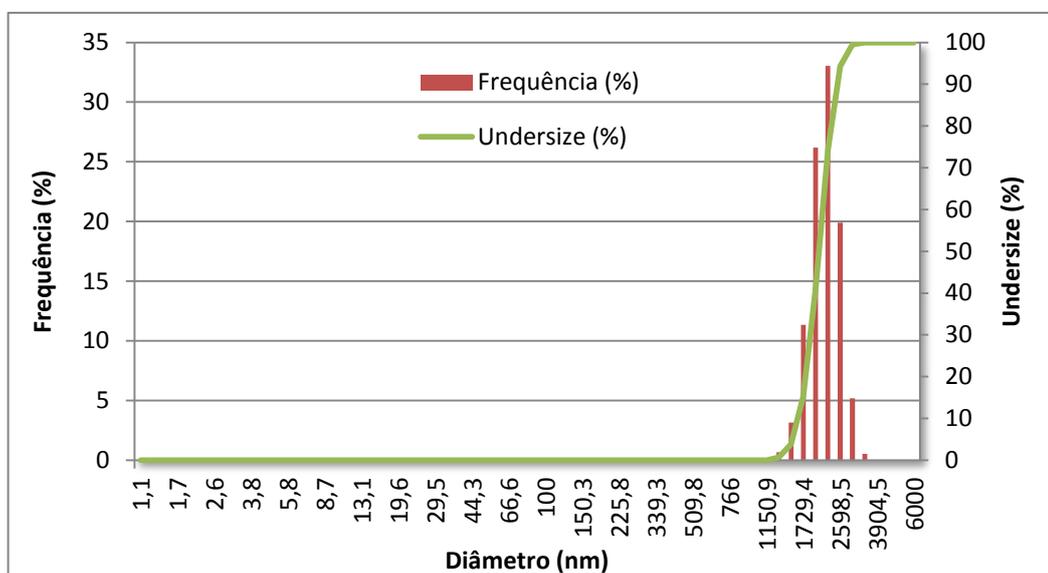


Figura All.4. Distribuição típica de tamanho de partícula de uma emulsão.

Tabela All.1. Resultados de densidade, tensão superficial e viscosidade para óleo e óleo com SAIB no planejamento completo.

Substância	Densidade (g/mL)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)
Óleo de Limão puro	0,86	26,7	-
Óleo Limão+SAIB (agente de peso)	0,93	27,4	271

Tabela AII.2. Resultados de densidade, potencial ζ , tamanho de partícula, tensão superficial e viscosidade para as emulsões no planejamento completo.

Substância	Densidade (g/mL)	Potencial ζ (mV)	Tamanho Horiba (nm)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)
Emulsão 1	1,04	-53,5	8	27,1	15
Emulsão 2	1,09	-10,3	2531	41,0	124
Emulsão 3	1,04	-23,9	2065	46,5	129
Emulsão 4	1,04	-14,1	2885	51,0	516
Emulsão 5	1,03	-10,9	2422	42,7	151
Emulsão 6	1,00	-10,6	2796	42,2	146
Emulsão 7	1,00	-10,5	2529	42,4	134

Tabela AII.3. Resultados de densidade, tensão superficial e viscosidade para as mucilagens no planejamento completo.

Substância	Densidade (g/mL)	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)	Viscosidade a $\gamma=1000$ 1/s (cP)
Mucilagem 1	1,01	47,4	2
Mucilagem 2	1,04	31,4	16
Mucilagem 3	1,07	41,6	18
Mucilagem 4	1,08	33,0	50
Mucilagem 5	1,07	33,3	15
Mucilagem 6	1,07	32,8	14
Mucilagem 7	1,12	32,8	12

Tabela AII.4. Resultados de tensão interfacial para mucilagens/óleo no planejamento completo.

Substância	Tensão superficial ou interfacial (mN/m)
Mucilagem 1/Óleo limão	12,9
Mucilagem 2/Óleo limão	7,3
Mucilagem 3/Óleo limão	8,1
Mucilagem 4/Óleo limão	6,9
Mucilagem 5/Óleo limão	7,1
Mucilagem 6/Óleo limão	7,0
Mucilagem 7/Óleo limão	6,2