

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUANA CAROLINA BOSMULER ZÜGE

ESTUDO DA INVERSÃO CATASTRÓFICA E TRANSICIONAL DE EMULSÕES DE
ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TENSOATIVOS

CURITIBA
2012

LUANA CAROLINA BOSMULER ZÜGE

ESTUDO DA INVERSÃO CATASTRÓFICA E TRANSICIONAL DE EMULSÕES DE
ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TENSOATIVOS

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Agnes de Paula Scheer

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA
2012

Z94e

Züge, Luana Carolina Bosmuler

Estudo da inversão catastrófica e transicional de emulsões de óleo de soja com diferentes tensoativos. [manuscrito] / Luana Carolina Bosmuler Züge. – Curitiba, 2012.

102f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2012.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer -- Co-orientadora: Regina Maria Matos Jorge


1. Óleos e gorduras. 2. Alimentos – Indústria. 3. Tecnologia de alimentos. I. Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Jorge, Regina Maria Matos. IV. Título.

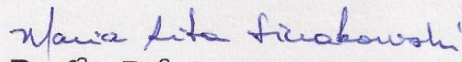
CDD: 664.3

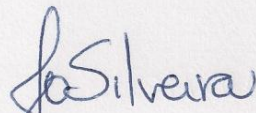
LUANA CAROLINA BOSMULER ZÜGE

**ESTUDO DA INVERSÃO CATASTRÓFICA E TRANSICIONAL DE
EMULSÕES DE ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES
TENSOATIVOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a. Dr.^a. AGNES DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. MARIA RITA SIERAKOWSKI
Setor de Ciências Exatas, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. JOANA LEA MEIRA SILVEIRA
Setor de Ciências Biológicas, UFPR

Curitiba, 05 de março de 2012.

A Deus.

Ao meu marido, Alexandre.

Aos meus pais, Celita e Frederico.

Por todo amor, por tudo o que sou e
por tudo o que eu alcancei.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu força e sabedoria em todos os momentos dessa jornada.

Ao meu marido, Alexandre Prusch Züge pelo seu amor, compreensão, por me ajudar em várias etapas, tentar entender o meu trabalho, excelentes conselhos e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais, Celita e Frederico Bosmuler: vocês sempre foram e sempre serão meu maior orgulho e inspiração! Ao meu irmão Rudolfo por todo incentivo e carinho. A minha avó por todo incentivo e apoio sempre.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Agnes de Paula Scheer, que é um grande exemplo a ser seguido de dedicação e profissionalismo.

À minha co-orientadora Prof^a Dr^a Regina Maria Matos Jorge pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Joana Lea Meira Silveira pelo auxílio com as análises reológicas, pelo aprendizado e por ter cedido equipamento para realização de muitas análises.

À Prof^a Dr^a Rosemary Hoffman Ribani e à Prof^a Dr^a Fernanda de Castilhos que me ofereceram durante o exame de qualificação, muitas sugestões, exemplos e críticas fundamentais ao meu tema, além do estímulo ao meu trabalho.

Às minhas amigas, Larize, Leomara e Fabiane por toda compreensão, ajuda e amizade nestes dois anos de convivência. A meu amigo Bogdan, por todas as risadas e também conversas sérias. Ao meu amigo Vítor por muitas ajudas e muitas conversas. Eu tenho muita sorte de ter vocês como amigos.

À minha amiga Ana Mery pelo incentivo de fazer o mestrado.

Aos demais amigos e colegas que contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

Aos alunos de iniciação científica: Caio, Bruno, Ezequiel, Luiz, Augusto Jéssica e Priscila, e a técnica do Emultec, Carolina, pela ajuda nos trabalhos experimentais e pela amizade.

Aos funcionários, Paulo, Patrícia e Marcelo pelo auxílio durante o mestrado.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À IMCOPA S/A pela doação de óleo de soja e lecitina de soja para realização dos experimentos.

“Quem se isola busca interesses egoístas e se rebela contra a sensatez. O tolo não tem prazer no entendimento, mas sim em expor os seus pensamentos.”

Provérbios 18.1-2

RESUMO

As emulsões estão presentes na indústria de alimentos, tanto como ingredientes quanto como produtos finais. A inversão de fases ocorre quando uma emulsão óleo em água (O/A) inverte para água em óleo (A/O), ou vice-versa. Quando esta inversão ocorre pela adição da fase interna é chamada inversão catastrófica. Quando ocorre pela mudança de afinidade do tensoativo é denominada transicional. A inversão de fases de uma emulsão pode ser desejável, como para fabricação de manteiga, ou indesejável, quando um produto perde suas características devido a este fenômeno. Neste contexto, torna-se interessante estudar os fatores que influenciam a inversão, a fim de determinar condições de processamento e formulação. Este trabalho teve como objetivo estudar vários aspectos em emulsões preparadas com óleo de soja, entre eles: a temperatura de inversão de fases em emulsões preparadas com os tensoativos Tween 80 e Span 80; o comportamento de emulsões estabilizadas com amido de milho modificado com octenilsuccinato (AMMO); a inversão catastrófica de emulsões preparadas a 2 e 5 % (m/v) de lecitina e de Tween 80 com agitação de 4000 e 9000 rpm; e o comportamento reológico das emulsões estudadas na inversão catastrófica. Para as emulsões com AMMO e inversão catastrófica foram analisadas condutividade, estabilidade, comportamento reológico e microscopia. A temperatura de inversão de fases encontrada para o Tween 80 foi superior à encontrada para o Span 80. As emulsões preparadas com amido apresentaram maior estabilidade quanto maior a quantidade de AMMO adicionada, e com até 6 % (m/v) de AMMO apresentaram comportamento reológico Newtoniano, a partir desta concentração o comportamento apresentado foi pseudoplástico. As emulsões preparadas com 2 % (m/v) de lecitina apresentaram intervalo de inversão de 80 a 82,5 % (v/v) de fase aquosa, enquanto que as preparadas com 5 % (m/v) apresentaram intervalo de inversão entre 82,5 e 85 % (v/v). A agitação não influenciou o intervalo de inversão para a lecitina. A faixa de quantidade de fase aquosa para a inversão das emulsões preparadas com Tween 80 foi menor do que a observada para emulsões com lecitina. A agitação teve maior influência do que a concentração do tensoativo quando preparadas emulsões com Tween 80. As emulsões preparadas com velocidade de agitação de 4000 rpm inverteram no intervalo de 82,5 a 85 % (v/v) de fase aquosa, enquanto que as preparadas a 9000 rpm tiveram seu intervalo de inversão entre 85 e 87,5 % (v/v). As emulsões preparadas com 2 % (m/v) de Tween 80 apresentaram maior estabilidade do que as com 2 % (m/v) de lecitina. Na análise do comportamento reológico, as emulsões com Tween 80 e lecitina apresentaram comportamento pseudoplástico e ajuste ao modelo de Herschel-Bulkley. Na análise oscilatória, as emulsões preparadas com lecitina tiveram comportamento de gel rígido, enquanto que as preparadas com Tween 80 apresentaram comportamento correspondente a solução concentrada, na região de frequência analisada. Portanto, conhecer como cada tensoativo atua nas emulsões é importante para determinar condições de formulação e produção que possibilitem que o produto final possua as características desejadas.

Palavras-chave: inversão de fases, reologia, lecitina, Tween 80, Span 80, amido de milho modificado com octenilsuccinato

ABSTRACT

Emulsions are present on the food industry both as ingredients and as end products. The phase inversion occurs when an oil-in-water (O/W) emulsion turns into a water-in-oil (W/O) or vice versa. When the inversion occurs by addition of the internal phase it is called catastrophic inversion, when it occurs by changes in surfactant affinity it is called transitional inversion. The phase inversion of an emulsion may be desirable, for instance during butter making, or not, when a product loses its characteristics due to this phenomenon. In this context, it is interesting to study the parameters that influence the inversion and determine some processing and formulation conditions. This work had the aim of studying several aspects in emulsions prepared with soy oil, including the inversion temperature of emulsions prepared using Tween 80 and Span 80 surfactants, the behavior of emulsions stabilized with corn starch modified with octenylsuccinate, the catastrophic inversion of emulsions prepared at 2 and 5 wt% of lecithin and Tween 80 with stirring of 4000 and 9000 rpm and the rheological behavior of the emulsions studied at catastrophic inversion. For emulsions prepared with starch and catastrophic inversion, conductivity, stability, rheological behavior and microscopy were analyzed. The temperature of phase inversion was higher for Tween 80 than for Span 80. Emulsions prepared with starch presented higher stability as more starch was added and showed Newtonian rheological behavior until 6 wt% of starch, over this concentration point, the behavior was found to be shear-thinning. Emulsions prepared with 2 wt% of lecithin presented inversion interval of 80 to 82.5 vol% of aqueous phase, while those prepared with 5 wt% presented inversion interval between 82.5 and 85 vol%. Stirring did not influence the inversion interval for lecithin. The aqueous phase amount range for the inversions of emulsions prepared with Tween 80 was smaller than the observed for emulsion using lecithin. Stirring had bigger influence than surfactant concentration for emulsions prepared with Tween 80. Emulsions prepared with stirring speed of 4000 rpm inverted on the interval of 82.5 to 85 vol% of aqueous phase, while those prepared at 9000 rpm had inversion interval between 85 and 87.5 vol%. Emulsions prepared with 2 wt% of Tween 80 presented bigger stability than those with 2 wt% of lecithin. In respect of rheological behavior, all emulsions (Tween 80 and lecithin) presented shear-thinning behavior and fitting to the Herschel-Bulkley model. Using oscillatory analysis, the emulsions prepared with lecithin showed strong gel behavior, while those prepared with Tween 80 showed behavior corresponding to concentrated solution, in the analyzed frequency range. Therefore, knowing how each surfactant behaves on emulsions is important to be able to determine formulation and production conditions that will allow the end product to exhibit desired characteristics.

Keywords: phase inversion, rheology, lecithin, Tween 80, Span 80, octenylsuccinate corn starch

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - RESUMO DAS APLICAÇÕES DE TENSOATIVOS EM DIFERENTES FAIXAS DE BHL, A TEMPERATURA AMBIENTE | 18 |
| TABELA 2 - TERMOS RELACIONADOS À VISCOSIDADE E SUAS DEFINIÇÕES | 27 |
| TABELA 3 - MODELOS REOLÓGICOS UTILIZADOS NO AJUSTE DE CURVAS DE FLUXO | 32 |
| TABELA 4 - NIVEIS PARA CADA FATOR DO PLANEJAMENTO 2^3 | 42 |
| TABELA 5 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA INVERSÃO CATASTRÓFICA DE FASES..... | 42 |
| TABELA 6 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE, TEOR DE UMIDADE, ACIDEZ E pH, REALIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA..... | 45 |
| TABELA 7 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTÊNCIA, PARA EMULSÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO | 49 |
| TABELA 8 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % (m/v) DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % (v/v) DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % (v/v) DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C | 57 |
| TABELA 9 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTÊNCIA, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 10 °C..... | 65 |
| TABELA 10 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTÊNCIA, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 25 °C..... | 65 |
| TABELA 11 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 10 °C | 66 |
| TABELA 12 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 25 °C | 66 |
| TABELA 13 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A 10 °C | 70 |
| TABELA 14 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A 10 °C | 70 |

| | |
|--|----|
| TABELA 15 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 70 |
| TABELA 16 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 70 |
| TABELA 17 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 83 |
| TABELA 18 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 83 |
| TABELA 19 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 83 |
| TABELA 20 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 84 |
| TABELA 21 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 84 |
| TABELA 22 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 84 |
| TABELA 23 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 85 |

TABELA 24 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C85

TABELA 25 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C.....85

TABELA 26 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C.....86

TABELA 27 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C.....86

TABELA 28 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C.....86

TABELA 29 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C87

TABELA 30 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 9000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C87

TABELA 31 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C87

TABELA 32 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C.....88

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – EMULSÕES SIMPLES, TIPO A/O E O/A, E EMULSÕES MÚLTIPLAS TIPO A/O/A E O/A/O | 10 |
| FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE POLÍMEROS E TENSOATIVOS NA INTERFACE ÓLEO-ÁGUA DE UMA EMULSÃO, SENDO: (A) E (B) POLÍMEROS; (C) TENSOATIVO | 13 |
| FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO SPAN 80..... | 14 |
| FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO TWEEN 80..... | 14 |
| FIGURA 5 – (A) REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA QUÍMICA BÁSICA DA LECITINA (SN-GLICERO-3-FOSFATO); (B) POSSÍVEIS ESTRUTURAS PARA SUBSTITUINTE Z. | 15 |
| FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO (AMMO) | 16 |
| FIGURA 7 - MAPA BIDIMENSIONAL DE FORMULAÇÃO-COMPOSIÇÃO. SENDO A = QUANTIDADE INTERMEDIÁRIA ÓLEO-ÁGUA NO SISTEMA; B = EXCESSO DE ÓLEO; E C = EXCESSO DE ÁGUA. OS SINAIS + E – REPRESENTAM O SINAL DO DHL..... | 19 |
| FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O MECANISMO PROPOSTO PARA A INVERSÃO CATASTRÓFICA..... | 21 |
| FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O MECANISMO PROPOSTO PARA A INVERSÃO TRANSICIONAL E O MAPA DESTA INVERSÃO. SENDO $SAD < 0$, AFINIDADE COM A FASE AQUOSA; $SAD > 0$ AFINIDADE COM A FASE OLEOSA; E $SAD = 0$ AFINIDADE EQUILIBRADA ENTRE AS FASES..... | 22 |
| FIGURA 10 - RELAÇÃO DE CAUSA E EFEITO ENTRE VARIÁVEIS, FENÔMENOS E PROPRIEDADE DAS EMULSÕES..... | 24 |
| FIGURA 11 - MECANISMOS FÍSICOS DE INSTABILIDADE DE EMULSÃO..... | 25 |
| FIGURA 12 - CURVA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS INDEPENDENTES DO TEMPO | 29 |
| FIGURA 13 – CURVA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO | 30 |
| FIGURA 14 - TESTE VISCOELÁSTICO DINÂMICO MECÂNICO, RESPOSTA DOS EXTREMOS CLÁSSICOS E DO MATERIAL | 34 |
| FIGURA 15 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS | 38 |
| FIGURA 16 – ESTABILIDADE DE EMULSÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 | |

| | |
|---|----|
| E 24 HORAS, PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm. (A) ARMAZENADAS A 10 °C; (B) ARMAZENADAS A 25 °C | 46 |
| FIGURA 17 - MICROGRAFIAS DAS EMULSÕES COM 3 % (m/v) DE AMMO, PREPARADAS A 9000 rpm POR TRÊS MINUTOS, ARMAZENADA A 25 °C. (A) EMULSÃO LOGO APÓS PREPARO; (B) APÓS 1 HORA; (C) APÓS 4 HORAS; (D) APÓS 24 HORAS. AUMENTO DE 1008 X | 47 |
| FIGURA 18 - CURVAS DE FLUXO DE EMULSÕES PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO, UTILIZANDO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD COM SPINDLE SC4-18..... | 48 |
| FIGURA 19 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO <i>VERSUS</i> VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO EM EMULSÕES PREPARADAS COM AMMO. (A) 3 % (m/v); (B) 10 % (m/v) | 49 |
| FIGURA 20 - CURVAS DE VISCOSIDADE PARA EMULSÕES POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm COM AMMO EM CONCENTRAÇÕES VARIANDO ENTRE 3 E 10 % (m/v)..... | 50 |
| FIGURA 21 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES O/A PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO: (A) 4 % (m/v); (B) 6 % (m/v); (C) 8 % (m/v); (D) 10 % (m/v). APROXIMAÇÃO 1008 X..... | 51 |
| FIGURA 22 - MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES DE O/A PARA A/O PARA TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS: (A) SPAN 80 (HIDROFÓBICO); (B) TWEEN 80 (HIDROFÍLICO)..... | 52 |
| FIGURA 23 - CONDUTIVIDADE DAS EMULSÕES PREPARADAS ENTRE 70 E 90 % DE FASE OLEOSA, COM 2 E 5 % (m/v) E AGITAÇÃO DE 4000 E 9000 rpm, POR TRÊS MINUTOS: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80..... | 54 |
| FIGURA 24 - EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80, A 4000 rpm. (A) EMULSÃO O/A, 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA (INTERNA); (B) EMULSÃO A/O, 90 % (v/v) DE FASE OLEOSA (EXTERNA)..... | 56 |
| FIGURA 25 - VOLUME DE FASES SEPARADO NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % (m/v) DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, 70 % (v/v) DE FASE OLEOSA, ARMAZENADAS A 10 E 25 °C..... | 59 |
| FIGURA 26 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES O/A PREPARADAS COM 30 % (v/v) DE FASE AQUOSA EM TODOS OS TRATAMENTOS, ARMAZENADAS A 25 °C, POR 24 HORAS..... | 59 |
| FIGURA 27 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES COM 2 % (m/v) DE TWEEN 80, AGITAÇÃO DE 4000 rpm, APROXIMAÇÃO DE 1008X. (A) EMULSÃO O/A COM 70 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); (B) EMULSÃO O/A COM 75 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); (C) EMULSÃO O/A COM 80 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); E (D) EMULSÃO A/O COM 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA (CONTÌNUA)..... | 61 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES O/A PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS, COM 2 % (m/v) DE TWEEN 80, COM 75 % (v/v) DE FASE OLEOSA LOGO APÓS PREPARO. (A) AGITAÇÃO DE 4000 rpm; (B) AGITAÇÃO DE 9000 rpm..... | 62 |
| FIGURA 29 - CURVAS DE VISCOSIDADE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80 A 9000 rpm, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FASE OLEOSA, SENDO AS EMULSÕES COM 70, 75, 80 E 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA O/A E A COM 90 % (v/v) A/O | 63 |
| FIGURA 30 - CURVA DE FLUXO PARA EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS NO REÔMETRO MARS II, CONE PLACA COM ÂNGULO DE 2°, A: (A) 10 °C; (B) 25 °C | 64 |
| FIGURA 31 - CURVA DE FLUXO PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS NO REÔMETRO MARS II, CONE PLACA COM ÂNGULO DE 2°, A: (A) 10 °C; (B) 25 °C | 64 |
| FIGURA 32 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO <i>VERSUS</i> VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE LECITINA A 9000 rpm, ANALISADAS A 25 °C. (A) LEI DA POTÊNCIA; (B) MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY | 67 |
| FIGURA 33 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO <i>VERSUS</i> VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80 A 9000 rpm, ANALISADAS A 25 °C. (A) LEI DA POTÊNCIA; (B) MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY | 67 |
| FIGURA 34 - CURVA DE VISCOSIDADE OBTIDA EM REÔMETRO MARS II CONE PLACA, A 10 °C, PARA EMULSOES COM: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80, SENDO: (A1) IMAGEM INTEIRA PARA LECITINA; (A2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA LECITINA; (B1) IMAGEM INTEIRA PARA O TWEEN 80; (B2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA O TWEEN 80 | 68 |
| FIGURA 35 - CURVA DE VISCOSIDADE OBTIDA EM REÔMETRO MARS II CONE PLACA, A 25 °C, PARA EMULSOES COM: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80, SENDO: (A1) IMAGEM INTEIRA PARA LECITINA; (A2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA LECITINA; (B1) IMAGEM INTEIRA PARA O TWEEN 80; (B2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA O TWEEN 80 | 69 |
| FIGURA 36 - VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA EMULSÕES PREPARADAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS A 10 °C: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80..... | 71 |
| FIGURA 37 - VARREDURA DE FREQUENCIA PARA EMULSÕES PREPARADAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS A 25 °C: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80..... | 72 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------------------------|--|
| A/O | Água em Óleo |
| A/O/A | Água em Óleo em Água |
| AGL | Ácido Graxo Livre |
| AMMO | Amido de milho modificado com octenilsuccinato |
| BHL | Balanço Hidrofílico Lipofílico |
| DHL | Desvio Hidrofílico Lipofílico |
| DTG | Distribuição do Tamanho de Gotas |
| IA | Índice de Acidez |
| IS | Índice de Saponificação |
| O/A | Óleo em Água |
| O/A/O | Óleo em Água em Óleo |
| PIT | Temperatura de Inversão de Fase (<i>Phase Inversion Temperature</i>) |
| R² | Coeficiente de Determinação |
| SAD | Diferença de Afinidade do Surfatante (<i>Surfactant Affinity Difference</i>) |
| SQR | Soma dos Quadrados dos Resíduos |
| WOR | Razão Óleo-Água (<i>Water-Oil Ratio</i>) |
| χ^2 | Chi quadrado |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------------|--|
| E | concentração de oxietileno |
| P | concentração de álcool polihídrico |
| η | viscosidade absoluta |
| η_{APP} | viscosidade aparente |
| η_{Rel} | viscosidade relativa |
| η_{Esp} | viscosidade específica |
| η_{Red} | viscosidade reduzida |
| $[\eta]$ | viscosidade intrínseca |
| η_D | viscosidade diferencial |
| τ | tensão de cisalhamento |
| $\dot{\gamma}$ | taxa de cisalhamento |
| C | concentração |
| η_0 | viscosidade do solvente puro ou viscosidade média |
| ϕ | fração volumétrica da fase dispersa |
| k_{tp} | índice de consistência para lei da Potência |
| n | índice de comportamento |
| τ_0 | tensão de cisalhamento inicial |
| k_{hb} | índice de consistência para o modelo de Herschel-Bulkley |
| k_c | índice de consistência para o modelo de Casson |
| μ_b | índice de consistência para o modelo de Bingham |
| k_{mb} | índice de consistência para o modelo de Mizrahi-Berki |
| k_{om} | constante para o modelo de Mizrahi-Berki |
| k_{oc} | constante para o modelo de Casson |
| ω | frequência |
| G' | módulo de armazenamento |
| G'' | módulo de perda |
| G^* | módulo de cisalhamento complexo |
| τ^0 | tensão total do sistema |
| γ^0 | deformação total do sistema |
| δ | ângulo de fase |
| η^* | viscosidade dinâmica complexa |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 6 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 8 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 8 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 8 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 9 |
| 2.1 | CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES | 9 |
| 2.2 | FORMAÇÃO DAS EMULSÕES | 10 |
| 2.3 | COMPONENTES DAS EMULSÕES EM ALIMENTOS | 11 |
| 2.3.1 | Fase aquosa | 12 |
| 2.3.2 | Fase oleosa | 12 |
| 2.3.3 | Emulsificantes | 13 |
| 2.3.3.1 | Balanco Hidrofílico Lipofílico (BHL) | 16 |
| 2.3.3.2 | Desvio Hidrofílico Lipofílico (DHL) | 18 |
| 2.3.3.3 | Diferença de afinidade do surfatante (SAD) | 18 |
| 2.4 | INVERSÃO DE FASES DE UMA EMULSÃO | 19 |
| 2.4.1 | Inversão catastrófica | 20 |
| 2.4.2 | Inversão transicional | 21 |
| 2.4.2.1 | Temperatura de Inversão de Fases (PIT) | 22 |
| 2.5 | CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES | 23 |
| 2.5.1 | Estabilidade | 24 |
| 2.5.2 | Condutividade | 26 |
| 2.5.3 | Tamanho de gotas | 26 |
| 2.5.4 | Comportamento reológico | 27 |
| 2.5.4.1 | Modelos reológicos | 31 |
| 2.5.4.2 | Comportamento viscoelástico | 33 |
| 2.6 | ESTUDOS SOBRE INVERSÃO DE EMULSÕES EM ALIMENTOS | 35 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 38 |
| 3.1 | MATERIAL | 39 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA | 39 |
| 3.2.1 | Densidade | 39 |
| 3.2.2 | Índice de acidez | 39 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.3 | Teor de umidade..... | 40 |
| 3.2.4 | pH..... | 40 |
| 3.3 | EMULSÕES PREPARADAS COM AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO..... | 40 |
| 3.4 | TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS, SPAN 80 E TWEEN 80 | 41 |
| 3.5 | INVERSÃO CATASTRÓFICA PARA EMULSÕES PREPARADAS COM OS TENSOATIVOS LECITINA E TWEEN 80..... | 41 |
| 3.6 | DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES DA EMULSÃO..... | 42 |
| 3.6.1 | Condutividade..... | 42 |
| 3.6.2 | Estabilidade | 43 |
| 3.6.3 | Determinação do comportamento reológico | 43 |
| 3.6.4 | Análise microscópica | 44 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA..... | 45 |
| 4.2 | EMULSÕES PREPARADAS COM AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO..... | 46 |
| 4.3 | TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS, SPAN 80 E TWEEN 80 | 52 |
| 4.4 | INVERSÃO CATASTRÓFICA PARA EMULSÕES PREPARADAS COM OS TENSOATIVOS LECITINA E TWEEN 80..... | 54 |
| 4.4.1 | Determinação do intervalo de inversão catastrófica | 54 |
| 4.4.2 | Estabilidade | 57 |
| 4.4.3 | Análise microscópica | 61 |
| 4.4.4 | Comportamento reológico durante a inversão..... | 63 |
| 4.4.5 | Comportamento reológico entre os tratamentos..... | 64 |
| 4.4.6 | Comportamento reológico oscilatório | 71 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 73 |
| | REFERÊNCIAS..... | 75 |

1 INTRODUÇÃO

As dispersões coloidais compreendem uma gama grande de materiais, que na sua estrutura básica consistem de uma dispersão de uma fase em outra, sendo que a fase dispersa apresenta variações nas suas dimensões entre 1 nm e 1 μ m. Alguns tipos de dispersões coloidais são espumas, emulsões, sol, gel, aerossol sólido, aerossol líquido.

Uma emulsão consiste em uma mistura de dois líquidos imiscíveis, na qual gotas de um líquido estão distribuídas, fase dispersa, em outro, fase contínua.

As emulsões estão presentes no nosso cotidiano na forma de cosméticos, fármacos, produtos agrícolas e alimentos. Alguns exemplos de emulsões alimentícias são maionese, leite, margarina, manteiga, molho de salada, sorvete, entre outros.

A inversão de um tipo de emulsão em outro tem grande importância na indústria de alimentos. Na produção de margarina e manteiga uma das etapas é a inversão da emulsão óleo em água (O/A) para água em óleo (A/O). Para outros alimentos esta inversão é indesejada, pois altera características do produto, diminuindo sua aceitação pelo consumidor. Além disto, a inversão de emulsões pode ser utilizada para a produção de nanoemulsões, ou seja, emulsões que possuem tamanhos de gotas menores que 500 nm, e de emulsões múltiplas, emulsões com mais de uma fase dispersa.

Durante o processo de emulsificação, a inversão de fases de uma emulsão pode ocorrer em várias etapas. Dentro de tubulações, o fluxo pode causar a inversão de fases ou a quebra da emulsão. O processamento térmico pode alterar a estabilidade da emulsão, resultando na inversão. Além disto, a adição de ingredientes pode mudar a formulação, também resultando na inversão.

Nas emulsões a viscosidade, a aparência, a estabilidade, são aspectos importantes, pois quando alterados diminuem a aceitação do produto. A viscosidade é importante, pois define as condições de processamento do alimento. Além disso, tem influência na liberação de nutrientes e sabores em locais específicos. A estabilidade de uma emulsão é sua capacidade de resistir a mudanças sem a formação de duas fases separadas, ou em outras palavras, sem haver a quebra da

emulsão. Outras características ainda são importantes, entre elas, propriedades interfaciais, tamanho de gotas e composição química das fases.

Portanto, conhecer, prever e entender os fatores que influenciam a inversão de fases contribui para determinação das condições para produção de alimentos, podendo ser controladas características que influenciam a fabricação, transporte e armazenamento, além de produzir emulsões com características finais desejadas. Como existem restritos estudos relacionados à inversão de fases de emulsões na área de alimentos, faz-se necessário a realização de pesquisas sobre este tema.

Com este trabalho é possível entender melhor alguns fatores que influenciam na inversão de emulsões, bem como as características envolvidas durante este fenômeno. Utilizou-se para este estudo óleo de soja degomado e os tensoativos amido de milho modificado com octenilsuccinato, Span 80, lecitina de soja e Tween 80.

Este texto tem a seguinte organização: o Capítulo 2 aborda uma revisão da literatura sobre o tema estudado, no Capítulo 3 é descrita a metodologia utilizada, seguida no Capítulo 4 pelos resultados obtidos e discussões, finalizado pelas conclusões no Capítulo 5.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar como a inversão de fases de emulsões de óleo de soja é influenciada por diferentes tensoativos, taxa de cisalhamento e temperatura.

1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar a estabilidade, o aspecto microscópico e o comportamento reológico de emulsões de óleo de soja com diferentes concentrações de amido modificado com octenilsuccinato (AMMO).

Determinar a Temperatura de Inversão de Fase (PIT) das emulsões O/A preparadas com tensoativos não-iônicos, Span 80 e Tween 80.

Determinar a razão óleo-água para inversão catastrófica de emulsões O/A para A/O em diferentes agitações (4000 e 9000 rpm), concentrações (2 e 5 % m/v) e tipos de tensoativos (lecitina e Tween 80).

Avaliar a estabilidade, o aspecto microscópico, a condutividade e o comportamento reológico, antes e após a inversão catastrófica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma emulsão consiste em dois líquidos imiscíveis (normalmente água e óleo), em que um forma pequenas gotas (fase dispersa), dispersas no outro (fase contínua). As emulsões estão presentes no nosso cotidiano, em alimentos, cosméticos, fármacos, produtos agrícolas, entre outros (MERRYWEATHER, 2005; ROBINS; WATSON; WILDE, 2002).

2.1 CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES

As emulsões podem ser inicialmente classificadas em simples e múltiplas. As emulsões simples apresentam apenas uma fase contínua e uma fase dispersa. Já as emulsões múltiplas são “emulsões de emulsões”, ou seja, aquelas onde a fase dispersa contém outra fase dispersa em seu interior (PIANOVSKI *et al.*, 2008; ROBINS; WATSON; WILDE, 2002; SCHRAMM, 2005).

As emulsões simples podem ser classificadas em dois tipos: água em óleo (A/O), onde gotículas de água estão dispersas na fase contínua oleosa; e óleo em água (O/A), na qual gotículas de óleo estão dispersas na fase contínua aquosa. Alguns exemplos de emulsões O/A são maionese, leite, sopas e molhos. Exemplos de emulsão A/O são margarina e manteiga. As emulsões múltiplas podem ser A/O/A (água em óleo em água) ou O/A/O (óleo em água em óleo). Os tipos de emulsões apresentados acima são representados na Figura 1 (MERRYWEATHER, 2005; PAL, 2008; ROBINS; WATSON; WILDE, 2002).

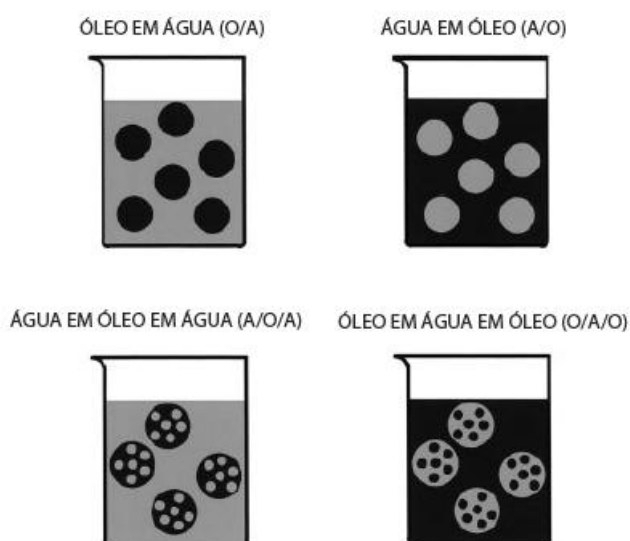


FIGURA 1 – EMULSÕES SIMPLES, TIPO A/O E O/A, E EMULSÕES MÚLTIPLAS TIPO A/O/A E O/A/O
 FONTE: SCHRAMM (2005)

Além das definições anteriores, as emulsões podem ser classificadas de acordo com o tamanho das gotas emulsionadas em: macroemulsões e nanoemulsões, também chamadas de miniemulsões ou emulsões ultrafinas. As macroemulsões, ou apenas emulsões, possuem o tamanho de gota normalmente acima de 1 μm . As nanoemulsões, termo preferido pois fornece ideia do tamanho das gotas, possuem diâmetro de gotas variando normalmente entre 20 e 500 nm (FERNANDEZ *et al.*, 2004; SOLANS *et al.*, 2005).

As microemulsões diferem das nanoemulsões por apresentarem estabilidade termodinâmica, além de serem formadas espontaneamente, porém com dependência de temperatura e composição (ANTON; VANDAMME, 2011).

2.2 FORMAÇÃO DAS EMULSÕES

O processo de emulsificação consiste em dispersar um fluido em outro imiscível, criando uma interface. Tanto este processo quanto a redução do tamanho das gotas de uma emulsão já existente é chamado de homogeneização (McCLEMENTS, 1999; LEAL-CALDERON; TRIVILLIERS; SCHMITT, 2007).

Os processos de emulsificação convencionais utilizam equipamentos como máquinas de dispersão, moinhos coloidais e homogeneizadores de alta pressão. Nestes processos é aplicada uma alta taxa de cisalhamento (LEAL-CALDERON; TRIVILLIERS; SCHMITT, 2007).

Outro método usado é o processo de emulsificação por membranas, onde uma emulsão ou um fluido é forçado a passar por uma membrana, formando ou homogeneizando assim uma emulsão. Esta é uma técnica atrativa devido ao baixo consumo de energia, facilidade para realização em larga escala e melhor controle da distribuição de tamanho de gotas (DTG). Dois métodos de operação são utilizados: emulsificação por membrana com fluxo cruzado e emulsificação de uma pré-mistura por membrana (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000; NAZIR; SCHROËN; BOOM, 2010; VAN DER GRAAF; SCHROËN; BOOM, 2005).

Uma técnica emergente é a emulsificação por micro-canal, que produz gotas com tamanho entre 10 e 100 μm . Neste processo a fase dispersa é forçada a passar através de micro-canais para a fase contínua. A taxa de produção é baixa comparada aos métodos tradicionais de emulsificação (LEAL-CALDERON; TRIVILLIERS; SCHMITT, 2007).

2.3 COMPONENTES DAS EMULSÕES EM ALIMENTOS

O comportamento de uma emulsão alimentícia pode ser determinado pelas suas três fases: a fase oleosa, a fase aquosa e a fase interfacial. Para entender as propriedades das emulsões, é necessário conhecer as propriedades de cada uma destas fases, tanto individualmente como em conjunto, pois cada uma destas fases pode ser complexa em relação às propriedades químicas (DALGLEISH, 2006; LEAL-CALDERON; TRIVILLIERS; SCHMITT, 2007).

O conhecimento da formulação dos alimentos e as interações químicas que ocorrem entre seus componentes é importante por diversos fatores (McCLEMENTS, 1999):

- Para determinar as condições de operação durante a produção, pois ocorre a variação em cada lote de ingredientes que entra em uma indústria, e há a necessidade que os produtos saiam com características finais padronizadas;

- Para facilitar o desenvolvimento de novos produtos de maneira mais sistemática e informada, obtendo produtos com maior qualidade;
- Para a redução de quantidades de determinados ingredientes como sódio, gordura e colesterol, sem que essas reduções causem alterações nas propriedades físicas e sensoriais dos alimentos.

2.3.1 Fase aquosa

Nas emulsões a fase aquosa pode conter, além da água, outros constituintes hidrossolúveis como minerais, ácidos, bases, vitaminas, polissacarídeos, entre outros. As moléculas de água formam interações entre si e com outras moléculas como ácidos orgânicos, bases, proteínas e polissacarídeos. Algumas interações que ocorrem na fase aquosa são ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals (ARAUJO, 2004).

2.3.2 Fase oleosa

Os principais constituintes da fase oleosa são os óleos e as gorduras, além destes, são encontrados nas emulsões outros constituintes lipossolúveis, como as vitaminas A, D, E e K, esteróis, ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis (ARAUJO, 2004).

As duas principais alterações que podem ocorrer com os óleos e gorduras são a oxidação e a cristalização (DALGLEISH, 2006).

A cristalização da fase oleosa pode influenciar criticamente na funcionalidade de uma emulsão. Uma cristalização parcial pode iniciar a quebra da camada interfacial das gotículas de óleo, pois com o crescimento dos cristais pode ocorrer a penetração na camada, enfraquecendo a superfície e permitindo um aumento na instabilidade da emulsão (DALGLEISH, 2006).

A oxidação lipídica ocasiona alterações de sabores e odores, além de alterações nutricionais pela degradação de vitaminas e óleos essenciais, e formação de compostos tóxicos (RAMALHO; JORGE, 2006).

2.3.3 Emulsificantes

Emulsificantes são substâncias que auxiliam a formação de emulsões. Podem ser tensoativos ou polímeros. Os tensoativos também são conhecidos como surfatantes. Os emulsificantes possuem duas regiões diferentes na mesma molécula: uma região não-polar (hidrofóbica) e outra polar (hidrofílica) (Figura 2C). No caso dos tensoativos a molécula é dividida em uma cabeça polar, e uma cauda apolar. Alguns polímeros podem atuar como emulsificantes, pois apresentam regiões polares e apolares distribuídas pela molécula, sendo que de acordo com sua conformação interagem de forma diferente entre as fases de uma emulsão (Figura 2A e 2B) (McCLEMENTS, 1999, MERRYWEATHER, 2005; ROBINS; WATSON; WILDE, 2002; SJÖBLOM, 2001; WHITEHURST, 2004).

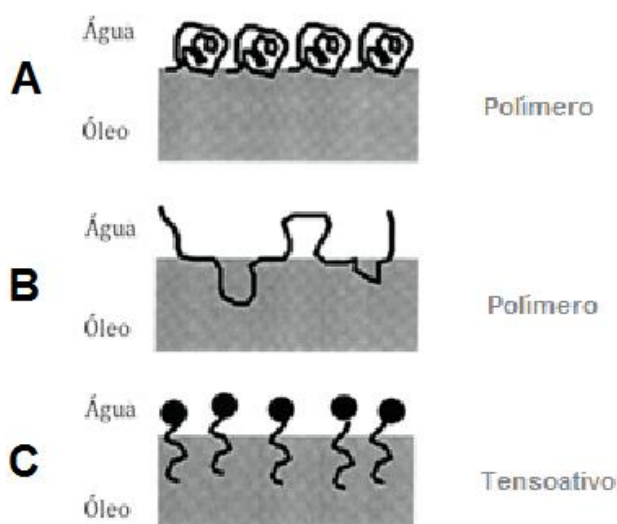


FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE POLÍMEROS E TENSOATIVOS NA INTERFACE ÓLEO-ÁGUA DE UMA EMULSÃO, SENDO: (A) E (B) POLÍMEROS; (C) TENSOATIVO
FONTE: McCLEMENTS (1999)

Quando um tensoativo é adsorvido na superfície das gotas ele tende a diminuir a tensão interfacial e aumentar a viscosidade interfacial. A diminuição da tensão interfacial ocorre, pois, quando o tensoativo é adsorvido na interface surgem forças de expansão que agem contra a tensão interfacial normal. No caso da viscosidade interfacial, um aumento é interessante, pois causa um aumento na resistência mecânica das gotas diminuindo a coalescência (SCHRAMM, 1992).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a polaridade de sua molécula em não-iônicos, aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos. Alguns constituintes da lecitina são exemplo de tensoativos zwitteriônico, ou seja, apresentam um grupo catiônico e um aniônico. O Span 80 e o Tween 80 são não-iônicos. Exemplos de tensoativos catiônicos e aniônicas são lauramina hidrocloreídrica e dodecil sulfato de sódio, respectivamente (SCHRAMM, 1992; WHITEHURST, 2004).

O Span 80 (monooleato de sorbitan) tem sua estrutura representada na Figura 3. Ele é um tensoativo hidrofóbico, ou seja, possui afinidade principalmente com o óleo, formando, portanto, emulsões A/O.

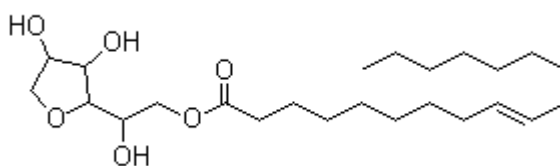


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO SPAN 80
FONTE: MERCK (2012a)

A estrutura do Tween 80 (polioxietileno (20) monooleato de sorbitan) é apresentada na Figura 4. Este tensoativo é usado em alimentos, principalmente em sorvetes (GOFF, 1997). É um emulsificante hidrofílico, com afinidade com a água, produzindo preferencialmente emulsões O/A, a temperatura ambiente.

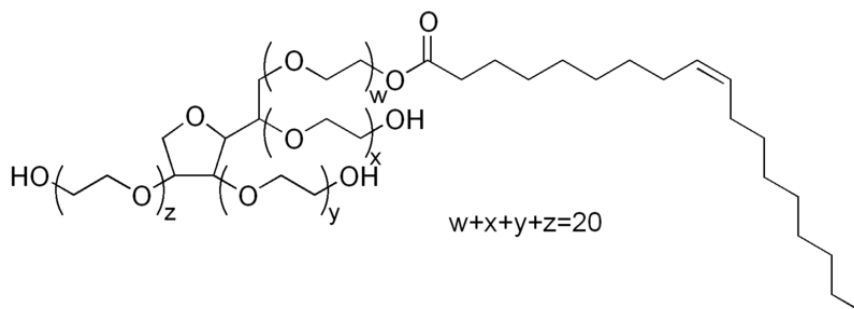


FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO TWEEN 80
FONTE: MERCK (2012b)

A lecitina é encontrada na gema do ovo e em diferentes óleos como soja, girassol, entre outros. A lecitina é composta por várias substâncias diferentes. Uma representação da estrutura base da lecitina é apresentada na Figura 5, onde X e Y são ácidos graxos ou hidrogênio, e Z é um álcool que é esterificado ao fosfato ou um átomo de hidrogênio (WHITEHURST, 2004).

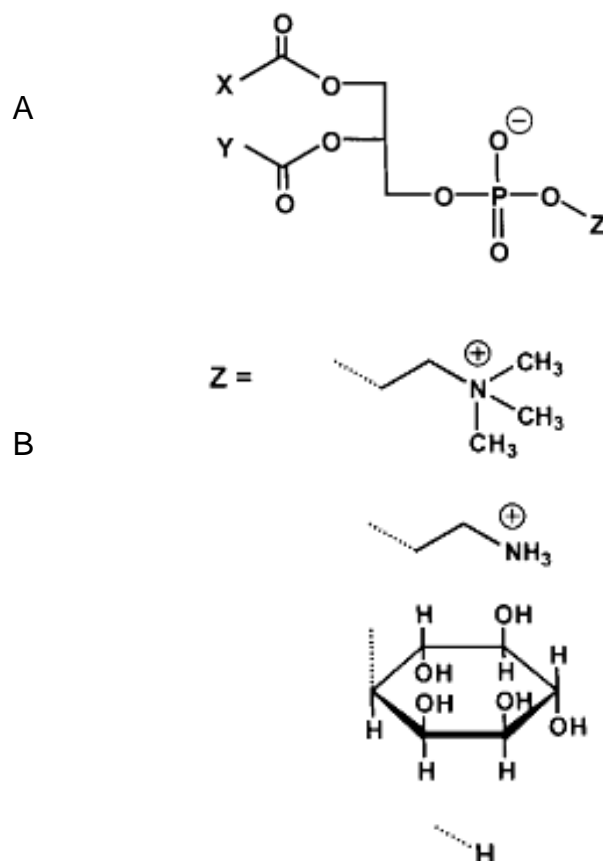


FIGURA 5 – (A) REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA QUÍMICA BÁSICA DA LECITINA (SN-GLICERO-3-FOSFATO); (B) POSSÍVEIS ESTRUTURAS PARA SUBSTITUINTE Z.
 FONTE: WHITEHURST (2004)

A lecitina é utilizada como emulsificante em diversas emulsões alimentícias, como: chocolates, pães, maionese, entre outros. É solúvel em óleo, formando preferencialmente emulsões A/O (WHITEHURST, 2004).

O amido quando modificado pode atuar como emulsificante. A estrutura química do amido de milho modificado com octenilsuccinato (AMMO) é apresentada na Figura 6. O AMMO atua como emulsificante pois apresenta uma região polar e outra apolar. Ele é muito utilizado em bebidas emulsionadas (SHOGREN *et al.*, 2000).

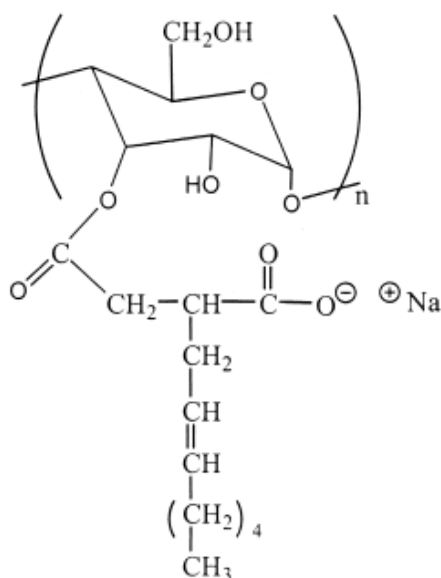


FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO (AMMO)
 FONTE: SHOGREN *et al.* (2000)

Alguns conceitos criados para caracterização dos tensoativos e de suas ações na emulsão são descritos a seguir.

2.3.3.1 *Balanço Hidrofílico Lipofílico (BHL)*

O BHL foi apresentado formalmente em 1949, por William Griffin em Chicago, e após publicado pelo *Journal of the Society of Cosmetic Chemistry*. Em seu artigo foi definido que “tensoativos são moléculas que combinam grupos hidrofílico e lipofílico. O balanço das massas destes dois grupos opostos é chamado BHL. Por conveniência, o balanço efetivo destes dois grupos recebe um valor numérico”. O BHL proposto por Griffin é utilizado para classificação de tensoativos não-iônicos, porém é utilizado também, em alguns casos, para tensoativos que não pertencem a este grupo (PASQUALI; TAUROZZI; BREGNI, 2008).

O valor do BHL é determinado através de cálculos referentes à estrutura molecular que cada tensoativo apresenta. Várias fórmulas são propostas para encontrar este índice. Alguns exemplos são apresentados nas Equações 1, 2 e 3. A Equação 1 pode ser utilizada para o cálculo do BHL de alquil éter polioxietileno e ester polioxietileno. A Equação 2 pode ser utilizada para alcoóis polihídricos de

ésteres de ácido graxos e a Equação 3 pode ser utilizada para compostos que possuam como grupo hidrofílico cadeias de polioxietileno e alcoóis polihídricos (como o glicerol e o sorbitol). Um problema que ocorre na determinação do BHL é o fato dos tensoativos comerciais não serem completamente puros, portanto, podem ocorrer variações entre o BHL encontrado através das equações e o índice real. Além disso, a presença de outras substâncias pode interferir nas propriedades do tensoativo (ARAUJO, 2004; PASQUALI; TAUROZZI; BREGNI, 2008, GRIFFIN, 1949).

$$BHL = \frac{E}{5} \quad (1)$$

onde:

E = quantidade de oxietileno (% m/m)

$$BHL = 20 \left(1 - \frac{IS}{IA} \right) \quad (2)$$

onde:

IS = Índice de Saponificação

IA = Índice de Acidez

$$BHL = \frac{E + P}{5} \quad (3)$$

onde:

P = Concentração de álcool polihídrico (% m/m)

Os tensoativos com BHL entre 3 e 6 são predominantemente hidrofóbicos, entre 8 e 18 são predominantemente hidrofílicos. Um resumo das principais aplicações e diferentes BHL é apresentado na Tabela 1. Cada aplicação em particular tem um BHL ideal (ARAUJO, 2004; MORRISON; ROSS, 2002).

TABELA 1 - RESUMO DAS APLICAÇÕES DE TENSOATIVOS EM DIFERENTES FAIXAS DE BHL, A TEMPERATURA AMBIENTE

| BHL | Aplicação |
|-------|----------------------|
| 3,5-6 | Emulsão A/O |
| 7-9 | Agente de molhamento |
| 8-18 | Emulsão O/A |
| 13-15 | Detergente |
| 15-18 | Solubilizante |

FONTE: MORRISON; ROSS (2002)

2.3.3.2 *Desvio Hidrofílico Lipofílico (DHL)*

O DHL é o desvio do tensoativo do seu estado de referência. Este valor não inclui apenas características do tensoativo, mas também outras variáveis como salinidade da fase aquosa, natureza do óleo, presença de álcool e temperatura (ZAMBRANO *et al.*, 2003).

Quando uma formulação apresenta $DHL = 0$ ela está completamente balanceada, caso $DHL > 0$ indica que o tensoativo tem maior afinidade com a fase oleosa e para $DHL < 0$ maior afinidade com a fase aquosa. O valor do DHL pode variar com qualquer alteração no sistema (SALAGER *et al.*, 2004).

2.3.3.3 *Diferença de afinidade do surfatante (SAD)*

A SAD pode ser definida como a diferença entre o potencial químico padrão do surfatante ou tensoativo na fase oleosa e na fase aquosa. Quando a SAD é positiva indica que a afinidade dominante do tensoativo é pela fase oleosa, enquanto que se a SAD for negativa é pela fase aquosa. Quando $SAD = 0$ indica que a afinidade do tensoativo pela fase aquosa está em equilíbrio com sua afinidade pela fase oleosa e uma formulação “ótima” é atingida (SALAGER *et al.*, 2000).

2.4 INVERSÃO DE FASES DE UMA EMULSÃO

A inversão de fases de uma emulsão é o fenômeno no qual uma emulsão A/O passa a ser O/A, ou vice-versa. Os fatores que influenciam a inversão podem ser divididos em três grupos: variáveis de formulação, variáveis de composição e fatores mecânicos e de fluxo. As variáveis de formulação dependem da natureza dos componentes, fase aquosa, oleosa e tensoativo, bem como temperatura e pressão. As variáveis de composição descrevem a composição do sistema como razão óleo-água e concentração de emulsificante. Os fatores mecânicos e de fluxo estão relacionados a taxa de cisalhamento, tipo do equipamento, tempo e tipo de agitação (DALVIN, 2011, McCLEMENTS, 1999; SALAGER *et al.* 2000; SALAGER, 2006).

Os dois principais mecanismos de inversão de emulsão são: inversão catastrófica e inversão transicional. Na inversão catastrófica a adição do componente da fase dispersa fará que ocorra a inversão. Na inversão transicional, as mudanças de fatores como temperatura, salinidade da fase aquosa, BHL do tensoativo, polaridade da fase orgânica, afetam a distribuição do tensoativo entre as fases ocorrendo assim a inversão (VAESSEN; STEIN, 1995)

A Figura 7 apresenta um mapa de formulação-composição. O eixo y corresponde ao DHL (formulação), o eixo x corresponde à razão água-óleo (composição) (ZAMBRANO *et al.*, 2003).

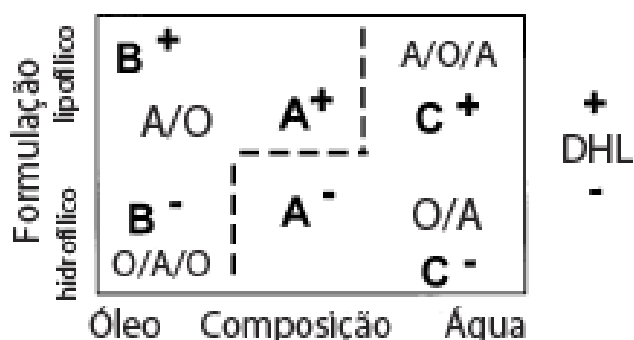


FIGURA 7 - MAPA BIDIMENSIONAL DE FORMULAÇÃO-COMPOSIÇÃO. SENDO A = QUANTIDADE INTERMEDIÁRIA ÓLEO-ÁGUA NO SISTEMA; B = EXCESSO DE ÓLEO; E C = EXCESSO DE ÁGUA. OS SINAIS + E - REPRESENTAM O SINAL DO DHL
 FONTE: ZAMBRANO *et al.* (2003)

No mapa da Figura 7, as letras A, B, e C correspondem, respectivamente, a sistema contendo quantidade intermediária de água-óleo, sistema contendo excesso

de óleo e, sistema contendo excesso de água. Os sinais + e – representam o sinal do DHL (ZAMBRANO *et al.*, 2003).

As emulsões localizadas nas áreas A^+ , A^- , B^+ e C^- , são denominadas emulsões normais, pois obedecem a regra de Bancroft, a qual diz que a fase em que o tensoativo tem maior afinidade tende a ser a fase contínua. As emulsões B^- e C^+ não obedecem à regra de Bancroft, portanto são chamadas anormais. Quando ocorre a inversão de fases de uma emulsão, esta é representada atravessando a linha pontilhada do mapa, podendo ocorrer em qualquer sentido (RUCKEINSTEIN, 1996; ZAMBRANO *et al.*, 2003).

Em casos reais é difícil separar a inversão catastrófica e a transicional. Tanto a formulação ou temperatura e a razão óleo-água (WOR – *Water-Oil Ratio*) podem ser alterados ao mesmo tempo (SALAGER, 2006).

2.4.1 Inversão catastrófica

A inversão catastrófica ocorre quando uma emulsão muda de O/A para A/O ou vice-versa devido a uma adição excessiva da fase interna. A fase adicionada é primeiramente dispersa em pequenas gotas, a quantidade de gotas aumenta até o ponto que ocorre a inversão. Esta reação pode acontecer rapidamente ou passar por uma evolução contínua (TYRODE *et al.*, 2003; ZAMBRANO *et al.*, 2003).

A inversão catastrófica pode ter característica de uma catástrofe, pois ocasiona alterações drásticas e repentinas na morfologia devido a mudanças graduais nas condições da emulsão. A teoria catastrófica, método matemático para descrever catástrofes, também tem sucesso para explicação de características da inversão de fases (GROENEWEG *et al.*, 1998; VAESSEN; STEIN, 1995).

Esta inversão pode ocorrer de duas formas: por emulsificação direta, ou seja, quando a adição dos ingredientes é feita antes da agitação, ou por emulsificação dinâmica, quando a fase interna é adicionada continuamente durante a agitação (BOUCHAMA *et al.*, 2003; THAKUR *et al.*, 2008).

Na inversão dinâmica, quando a adição da fase é feita rapidamente ocorre a formação de gotas grandes. Caso a adição seja feita lentamente, ocorre a formação

de uma emulsão múltipla intermediária que inverte para uma emulsão com gotas pequenas, como é apresentado na Figura 8 (SALAGER, 2006).

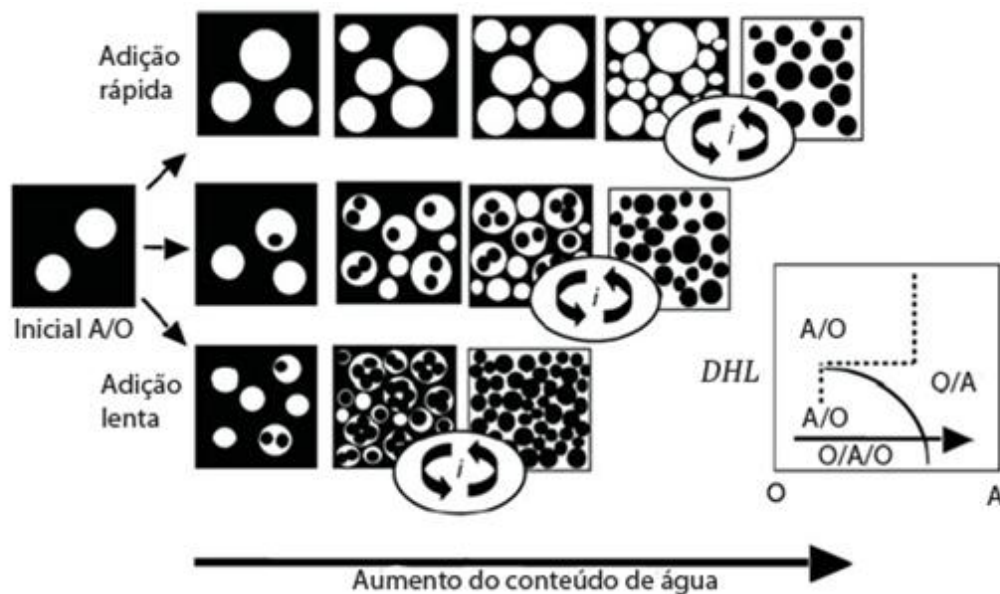


FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O MECANISMO PROPOSTO PARA A INVERSÃO CATASTRÓFICA
 FONTE: SALAGER (2006)

A inversão catastrófica de fases é irreversível no sentido de a inversão O/A para A/O não ter o mesmo ponto de inversão que A/O para O/A. O valor da razão óleo-água na fronteira de transição, quando o óleo é adicionado a água não é o mesmo de quando a água é adicionada ao óleo, além disto o ponto de inversão depende de outros fatores como intensidade de agitação e taxa de adição de líquido na emulsão. Porém este fenômeno é reversível no sentido de uma emulsão O/A inverter para A/O, e poder inverter novamente em O/A (BINKS, 1998).

2.4.2 Inversão transicional

Na inversão transicional, como dito anteriormente, ocorre a alteração da afinidade do tensoativo, porém sem nenhuma outra alteração na formulação ou na razão água-óleo (SALAGER, 2006). A primeira inversão transicional de fases foi publicada por Shinoda e Arai (1964), onde foi apresentado o conceito de Temperatura de Inversão de Fase (PIT).

No mapa de inversão de fases, a inversão transicional é quase uma linha vertical, pois ocorre principalmente a alteração na afinidade do tensoativo, quase ou não alterando a composição do sistema, como apresentado na Figura 9 (LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007).

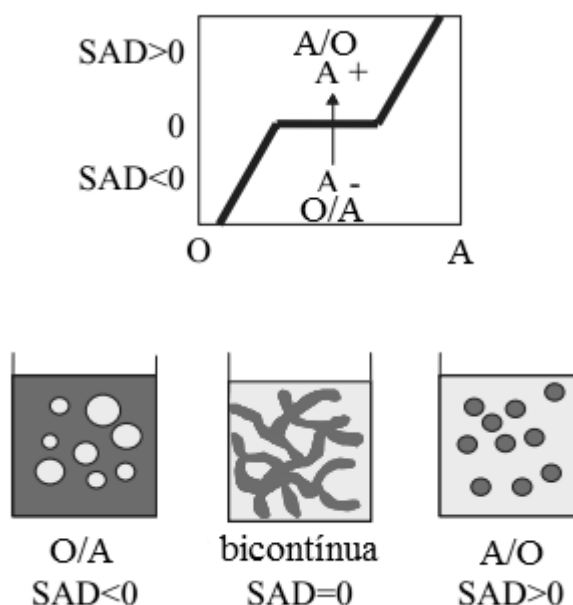


FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O MECANISMO PROPOSTO PARA A INVERSÃO TRANSICIONAL E O MAPA DESTA INVERSÃO. SENDO $SAD < 0$, AFINIDADE COM A FASE AQUOSA; $SAD > 0$ AFINIDADE COM A FASE OLEOSA; E $SAD = 0$ AFINIDADE EQUILIBRADA ENTRE AS FASES
 FONTE: LEAL-CALDERON, SCHMITT e BIBETTE (2007)

A inversão transicional é caracterizada por uma queda repentina na tensão interfacial. Alguns autores relatam que durante a inversão transicional ocorre a passagem por uma fase de microemulsão bicontínua ou por uma fase lamelar líquida cristalina (LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007).

2.4.2.1 Temperatura de Inversão de Fases (PIT)

O método da temperatura de inversão de fases (PIT) é baseado no comportamento de fases de tensoativos não-iônicos e o efeito entre a curvatura espontânea do tensoativo e o tipo de emulsão obtida (LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007).

Os tensoativos não-iônicos, à medida que a temperatura aumenta, possuem maior afinidade com o óleo, formando preferencialmente emulsões A/O, enquanto que em baixas temperaturas possuem maior afinidade com a água, formando assim emulsões O/A. Esta diferença de solubilidade em relação à temperatura é mais pronunciada para os tensoativos não-iônicos, pois sua solubilidade em água depende das ligações de hidrogênio. Em altas temperaturas as ligações de hidrogênio ficam mais fracas, tornando o emulsificante menos solúvel na água. Isto demonstra que a temperatura tem grande influência no DHL para estes tensoativos (MORRISON; ROSS, 2002; LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007; SHINODA, 1969).

O valor da PIT pode ser alterado por diversos parâmetros da emulsão, entre eles (DALVIN, 2011; SHINODA; ARAI, 1964; SHINODA, 1969; SHINODA; SAITO, 1969):

- Tipo de óleo utilizado: a polaridade do óleo alterará a PIT, quanto mais apolar o óleo, maior o valor da PIT;
- Concentração e tipo de eletrólito: o aumento na concentração de eletrólitos normalmente diminui o valor da PIT;
- Aditivos do óleo: quando algum aditivo muda a polaridade do óleo, por exemplo, deixando-o mais polar, o valor da PIT será reduzido;
- Volume relativo de água e óleo: quando a água apresenta-se em grande quantidade, a PIT tende a se aproximar do ponto de névoa do tensoativo.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

O desenvolvimento de técnicas para caracterização das emulsões é muito importante, pois determinar as propriedades das emulsões como estabilidade, comportamento reológico entre outras, facilita o entendimento dos fatores que influenciam o processamento das emulsões, bem como características finais de qualidade que devem ser alcançadas (McCLEMENTS, 1999).

A Figura 10 resume vários fatores que influenciam nas propriedades de uma emulsão. Como mostra a figura, a interação de causa e efeitos nas características e propriedade de uma emulsão é bastante complexa.

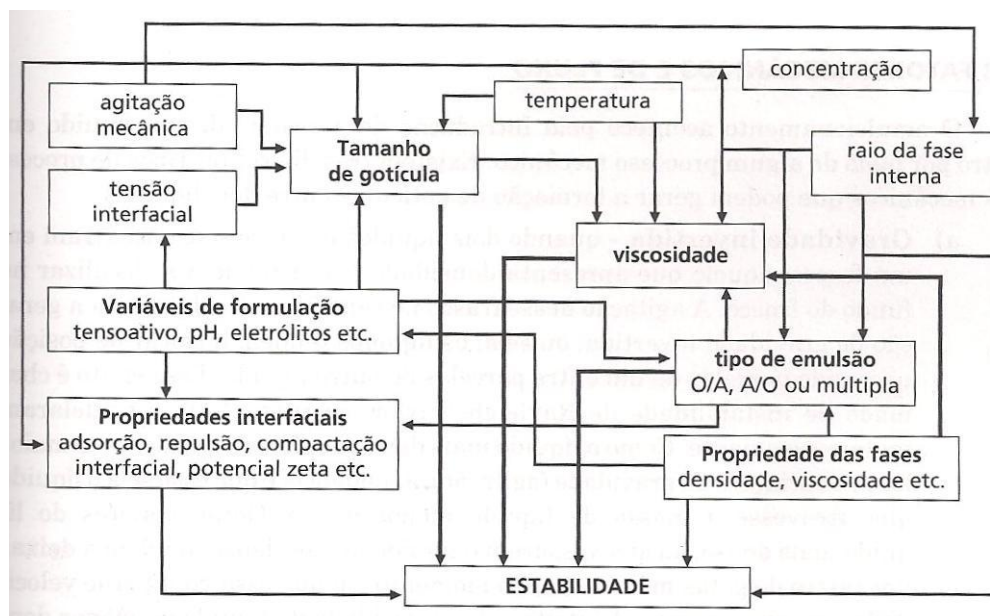


FIGURA 10 - RELAÇÃO DE CAUSA E EFEITO ENTRE VARIÁVEIS, FENÔMENOS E PROPRIEDADE DAS EMULSÕES
FONTE: SALAGER (1999a)

A seguir são descritas algumas propriedades importantes para caracterização das emulsões.

2.5.1 Estabilidade

A estabilidade da emulsão é definida como sua capacidade em resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas e sensoriais com o tempo. A instabilidade pode ocorrer por diferentes mecanismos: *creaming*, sedimentação, floculação e coalescência, como é apresentado na Figura 11 (McCLEMENTS, 1999; SJÖBLOM, 2001).

Mesmo as emulsões sendo sistemas termodinamicamente instáveis podem ser cineticamente estáveis por um certo período de tempo (alguns dias, meses ou anos) (McCLEMENTS, 1999).

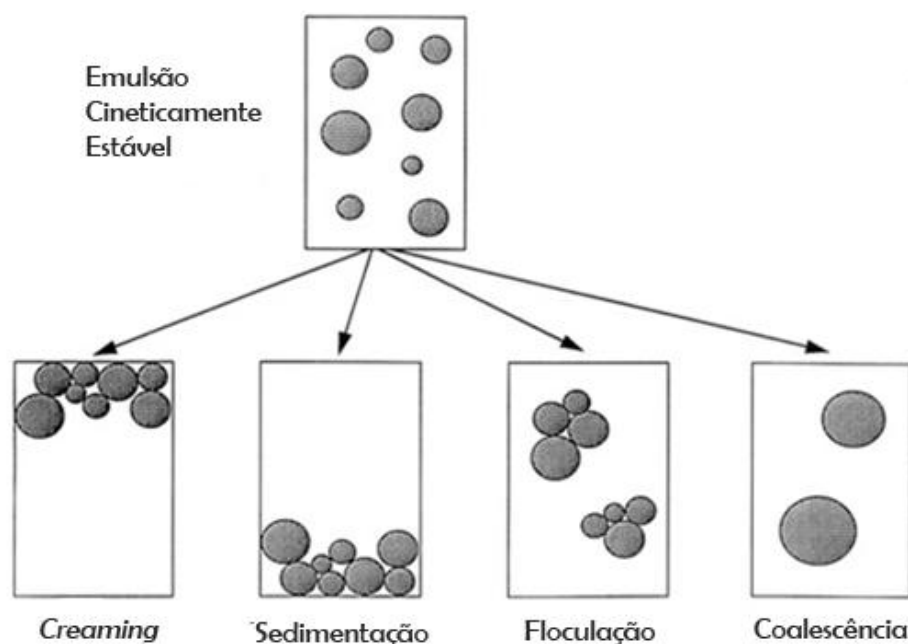


FIGURA 11 - MECANISMOS FÍSICOS DE INSTABILIDADE DE EMULSÃO
 FONTE: McCLEMENTS (1999)

Creaming e sedimentação são separações gravitacionais. No *creaming* as gotas possuem densidade inferior a fase contínua, na sedimentação as gotas descem, pois possuem densidade superior a fase contínua. A floculação e a coalescência são fenômenos de agregação das gotas. Na floculação as gotas ficam juntas porém não se fundem, enquanto que na coalescência as gotas se fundem iniciando a separação de fases pela formação de gotas muito grandes (McCLEMENTS, 1999).

Outro fenômeno que altera a estabilidade das emulsões é a maturação de Ostwald. Esta alteração ocorre principalmente em nanoemulsões, porém pode ter importância significativa nas emulsões após um longo período de tempo. As nanoemulsões apresentam estabilidade à sedimentação e ao *creaming*, porém não são estáveis à maturação de Ostwald. Neste fenômeno ocorre o aumento do tamanho das gotas da fase dispersa. As gotas pequenas se difundem nas grandes devido a diferença de potencial químico entre as gotas de diferentes tamanhos (ARIYAPRAKA; DUNGAN, 2010; FERNANDEZ *et al.*, 2004; SOLANS *et al.*, 2005; TAYLOR, 1995).

Algumas emulsões devem permanecer estáveis apenas por um curto período, por exemplo, entre duas etapas do processamento. Outras emulsões

devem permanecer estáveis por períodos relativamente longos, como semanas, meses ou anos (CHANAMAI; McCLEMENTS, 2000).

2.5.2 Condutividade

A condutividade das fases de uma emulsão é diferente. A fase aquosa normalmente possui eletrólitos dissolvidos, tendo portanto, maior condutividade que a fase oleosa. A condutividade da emulsão depende da natureza de cada uma das fases, quando a água é a fase contínua a emulsão irá apresentar condutividade alta. Caso a fase que possui mais eletrólitos seja a fase dispersa, a condutividade da emulsão será baixa, pois não haverá continuidade desta fase entre os eletrodos do condutímetro (SALAGER, 1999b). Desta forma, a medida da condutividade é uma forma de determinar o tipo de uma emulsão.

Outro método utilizado para determinação do tipo de emulsão é o teste da diluição, onde uma gota da emulsão é colocada em um recipiente contendo água ou óleo. Quando a fase externa é miscível na água a emulsão é O/A, caso contrário é A/O (SENZEL, 1977).

2.5.3 Tamanho de gotas

As emulsões alimentícias possuem normalmente diâmetro de gotas variando entre 0,1 e 100 μm . Muitas vezes não é indicado utilizar apenas tamanho de gota para caracterizar uma emulsão, pois normalmente há uma distribuição no tamanho de gotas. A representação da distribuição do tamanho de gotas (DTG) é normalmente feita através de histograma, ou ainda pode ser representada por uma tabela com faixas de tamanhos (MCCLEMENTS, 1999; SCHRAMM, 2005).

O tamanho das gotas influencia nas propriedades das emulsões como: taxa de degradação, tempo de estabilidade, coalescência, textura, aparência, viscosidade e ocorrência de reações químicas (JURADO *et al.*, 2007).

Segundo Schramm (2005) a estabilidade de uma emulsão não é necessariamente função do tamanho de gotas, porém existe um tamanho ótimo para cada dispersão. Para McClements (1999), em uma emulsão O/A quanto menor o tamanho de gota, maior a estabilidade. Quanto mais homogêneo for o tamanho das gotas, maior será a viscosidade (SCHRAMM, 2005).

Alguns métodos para determinação do tamanho de gotas e sua distribuição são: microscopia, centrifugação, sedimentação, turbidimetria, espalhamento de luz, espectroscopia ultrassônica, entre outros (McCLEMENTS; COUPLAND, 1996; NI; ZANG; MUSTAFA, 1998; SCHRAMM, 2005).

2.5.4 Comportamento reológico

Viscosidade é definida como a resistência ao escoamento de um fluido quando aplicada uma tensão de cisalhamento, a uma determinada temperatura. Há várias formas para definir a viscosidade, como é apresentado na Tabela 2 (MERRYWEATHER, 2005; SCHRAMM, 1992).

TABELA 2 - TERMOS RELACIONADOS À VISCOSIDADE E SUAS DEFINIÇÕES

| Termo | Símbolo | Definição |
|--------------------------------|----------------|--|
| Viscosidade Absoluta | η | $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ |
| Viscosidade Aparente | η_{APP} | $\eta_{APP} = \tau/\dot{\gamma}$ |
| Viscosidade Relativa | η_{Rel} | $\eta_{Rel} = \eta/\eta_0$ |
| Viscosidade Específica | η_{Esp} | $\eta_{Esp} = \eta_{Rel} - 1$ |
| Viscosidade Reduzida | η_{Red} | $\eta_{Red} = \eta_{Esp}/C$ |
| Viscosidade Intrínseca | $[\eta]$ | $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_{Esp}/C$ $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (1/C) \ln \eta_{Rel}$ |
| Viscosidade Diferencial | η_D | $\eta_D = d\tau/d\dot{\gamma}$ |

Onde: τ = tensão de cisalhamento; $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento; η_0 = viscosidade do solvente puro ou dispersão média; C = concentração. FONTE: SCHRAMM (1992)

A viscosidade das emulsões pode ser muitas vezes descrita em termos da viscosidade da fase contínua (η_0) e pela quantidade de material emulsionado. Um grande número de equações tem sido proposto para explicar a viscosidade das

emulsões. Grande parte delas são extensões empíricas da equação de Einstein (Equação 4) para a suspensão diluída de partículas esféricas (SCHRAMM, 1992).

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (4)$$

onde:

η = viscosidade (Pa.s)

η_0 = viscosidade média (Pa.s)

ϕ = fração volumétrica da fase dispersa

A reologia, por sua vez, é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. O primeiro uso da palavra “reologia” foi feito por Bingham em 1928 (McCLEMENTS, 1999, SHAW, 1992; STEFFE, 1996).

O comportamento reológico de uma emulsão depende de fatores como viscosidade, tamanho de gota, concentração dos componentes e interação entre as fases dispersa e contínua (SHAW, 1992; SJÖBLOM, 2001).

O conhecimento das propriedades reológicas além de fornecer informações de estabilidade e microestrutura das emulsões, também tem importância prática. Nas etapas de formulação, processamento, produção, estocagem e transporte é necessário o conhecimento das propriedades reológicas para a realização do projeto e seleção dos equipamentos envolvidos. Além disso, a reologia é necessária na indústria de alimentos para determinação da vida de prateleira, determinação da interação de ingredientes durante o desenvolvimento de novos produtos e correlação com características sensoriais (PAL, 2011; STEFFE, 1996).

Testes estáticos (testes rotacionais), como curvas de fluxo, são utilizados principalmente para determinação de condições de processamento. Os testes dinâmicos (testes oscilatórios) têm sua utilização focada na estabilidade de produtos e monitoramento viscoelástico (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

O comportamento dos fluidos pode ser inicialmente dividido em Newtoniano e não-Newtoniano. Os fluidos Newtonianos apresentam relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como apresentado na Equação 5 (Lei de Newton) (TADROS, 2010).

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \quad (5)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

η = viscosidade (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

Os fluidos não-Newtonianos não atendem a esta relação. Estes podem ainda ser divididos em dois grupos: dependentes do tempo e independentes do tempo. Fluidos dependentes do tempo são reopéticos e tixotrópicos (Figura 13). Os fluidos independentes do tempo são: pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham (Figura 12) (BIRDS; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

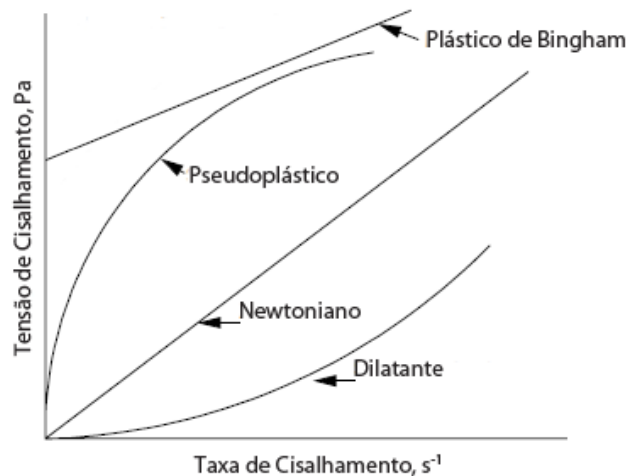


FIGURA 12 - CURVA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS INDEPENDENTES DO TEMPO
 FONTE: STEFFE (1996)

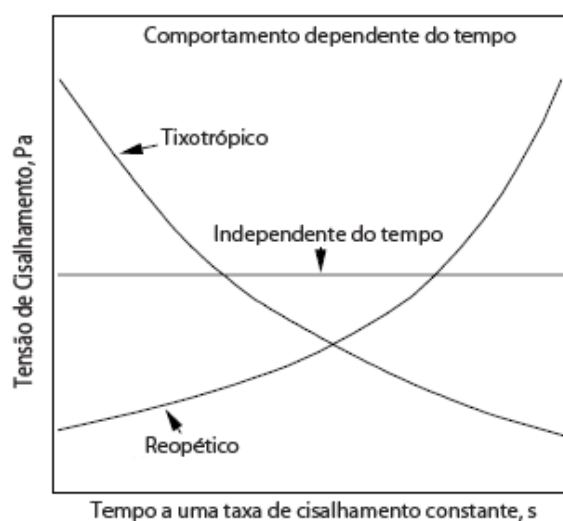


FIGURA 13 – CURVA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO
 FONTE: STEFFE (1996)

Para os fluidos pseudoplásticos, quando representados graficamente a taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento, a curva inicia-se na origem e apresenta curvatura côncava acima da curva dos fluidos Newtonianos, como apresentado na Figura 12. Para estes fluidos a viscosidade diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; RAO, 2007). Alimentos como sucos de frutas concentrados e molhos para saladas e emulsões, apresentam-se como pseudoplásticos (RAO, 2007).

O comportamento dos fluidos dilatantes, quando representados graficamente tensão *versus* taxa de cisalhamento inicia-se na origem e apresenta curvatura côncava abaixo da curva dos fluidos Newtonianos, como apresentado na Figura 12. Este comportamento pode ser encontrado em pastas de amido parcialmente gelatinizadas (RAO, 2007).

O plástico de Bingham possui a característica de abaixo de uma determinada tensão de cisalhamento apresentar comportamento de um sólido. Quando este valor da tensão de cisalhamento é ultrapassado o material escoava como um fluido. O plástico de Bingham, quando apresenta comportamento de fluido, possui uma variação linear entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. Um exemplo é pasta de dentes (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

Nos fluidos tixotrópicos, quando aplicada uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade aparente diminui com o tempo, quando a tensão de

cisalhamento é retirada, ocorre uma recuperação gradual. Isto se deve ao fato das partículas agregadas serem progressivamente deformadas, o que diminui a resistência ao fluxo e, portanto, provoca uma redução na viscosidade com o tempo, quando a tensão é retirada a viscosidade original é recuperada. Este fenômeno é dependente do tempo. Exemplos de fluidos tixotrópicos são: tintas, catchup e alguns cremes e loções (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; BRUMER, 2006; McCLEMENTS, 1999; TADROS, 2010).

Reopexia ocorre quando é aplicada uma taxa e cisalhamento e, devido a isso, a viscosidade aparente do sistema aumenta. Após retirada a taxa de cisalhamento a viscosidade volta à inicial, porém esta volta é lenta. Uma das razões mais comuns para este comportamento é que com o aumento da taxa de cisalhamento, aumenta a frequência e eficiência das colisões entre as gotas, o que leva a maior agregação e, conseqüentemente, um aumento na viscosidade aparente ao longo do tempo. O comportamento reopético é não é muito comum em alimentos, podendo ocorrer em algumas pastas de amido e alguns sóis (BRUMER, 2006; McCLEMENTS, 1999; TADROS, 2010).

2.5.4.1 *Modelos reológicos*

Os modelos reológicos são utilizados para descrever o comportamento dos fluidos, sendo úteis no controle de qualidade e nos projetos de equipamentos. O modelo a ser utilizado deve ser escolhido de acordo com as características do fluido (SCHRAMM, 2000).

Alguns modelos reológicos utilizados em alimentos são Lei da Potência (Ostwald-de-Waele), Herschel-Bulkley, Casson, Bingham e Mizrahi-Berki. Estes modelos estão representados na Tabela 3.

TABELA 3 - MODELOS REOLÓGICOS UTILIZADOS NO AJUSTE DE CURVAS DE FLUXO

| Modelos | Equação | Parâmetros |
|-------------------|---|---------------------|
| Ostwald-De-Waelle | $\tau = k_{lp}(\dot{\gamma})^n$ | k_{lp}, n |
| Herschel-Bulkley | $\tau = \tau_0 + k_{hb}(\dot{\gamma})^n$ | k_{hb}, n, τ_0 |
| Casson | $\tau^{0,5} = k_{oc} + k_c(\dot{\gamma})^{0,5}$ | k_{oc}, k_c |
| Bingham | $\tau = \tau_0 + \mu_b \dot{\gamma}$ | μ_b, τ_0 |
| Mizrahi-Berki | $\tau^{0,5} = k_{om} + k_{mb}(\dot{\gamma})^n$ | k_{om}, k_{mb}, n |

Onde: τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão inicial (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), $k_{lp}, k_{hb}, k_c, \mu_b$ e k_{mb} são os índices de consistência, k_{oc} e k_{om} são constantes e n são os índices de comportamento dos modelos.

O modelo de Ostwald-De-Waelle é usualmente aplicado para em fluidos não-Newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes, por sua simplicidade e fácil manuseio na forma logarítmica (BIRDS; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; STEFFE, 1996). Este modelo foi adequado para representação do comportamento de polpa de cupuaçu (FERREIRA, 2008) e para misturas de morango, framboesa e amora-preta (HAMINIUK, 2007).

Os modelos de Herschel-Bulkley e Bingham consideram a tensão inicial, ou seja, fluidos que só iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera uma tensão inicial que é própria do material. O plástico de Bingham após a tensão inicial exibe comportamento Newtoniano (BIRDS; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; TADROS, 2010).

Casson é um modelo empírico que considera a tensão inicial. Foi desenvolvido para suspensões sólidas interagindo em meio Newtoniano. É utilizado para descrever comportamento de formulações para tintas (CASSON, 1959; TADROS, 2010). Em alimentos o modelo de Casson foi adequado para descrever o comportamento reológico de sorvete (OLIVEIRA *et al.*, 2008) e de polpa de cupuaçu (FERREIRA, 2008).

O modelo de Mizrahi-Berki foi desenvolvido para suspensão de partículas em meio pseudoplástico (MIZRAHI; BERK, 1972). Trabalhos utilizaram este modelo com bons resultados para o ajuste do comportamento de polpa de goiaba (BARROS *et al.*, 2008), também para polpa de buriti com leite (MELO; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2008).

2.5.4.2 Comportamento viscoelástico

Em um experimento dinâmico ou periódico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal, a uma frequência ω , é aplicada no material, e a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação observada, bem como a taxa de amplitude, são medidas (MA; BARBOSA-CANOVAS, 1993).

Fluidos viscoelásticos possuem tanto caráter líquido (viscoso) como caráter sólido (elástico). Quando o caráter sólido é predominante, devido a componentes altamente elásticos, pode criar dificuldades no projeto de equipamentos. Este comportamento é comum nas indústrias de polímeros sintéticos, porém ocorre também nas indústrias de alimentos em produtos com grande quantidade de proteína de trigo (STEFFE, 1996).

O módulo de armazenamento (G') é uma medida da deformação da energia armazenada na amostra durante o processo de cisalhamento, ele representa o caráter sólido ou elástico da amostra. Ao contrário, o módulo de perda (G'') é o valor medido da energia de deformação utilizada na amostra durante o cisalhamento e perdida pela amostra depois, representa o comportamento viscoso ou líquido da amostra (BOUCHAMA *et al.*, 2003; RAO, 1992).

No caso de um sólido perfeitamente elástico, toda energia é estocada, G'' é igual a zero, e a tensão e a deformação estarão em fase. Caso contrário, para um líquido perfeitamente viscoso, toda energia é dissipada na forma de calor, G' é igual a zero, e a tensão e a deformação estarão fora de fase (Figura 14) (RAO, 1992).

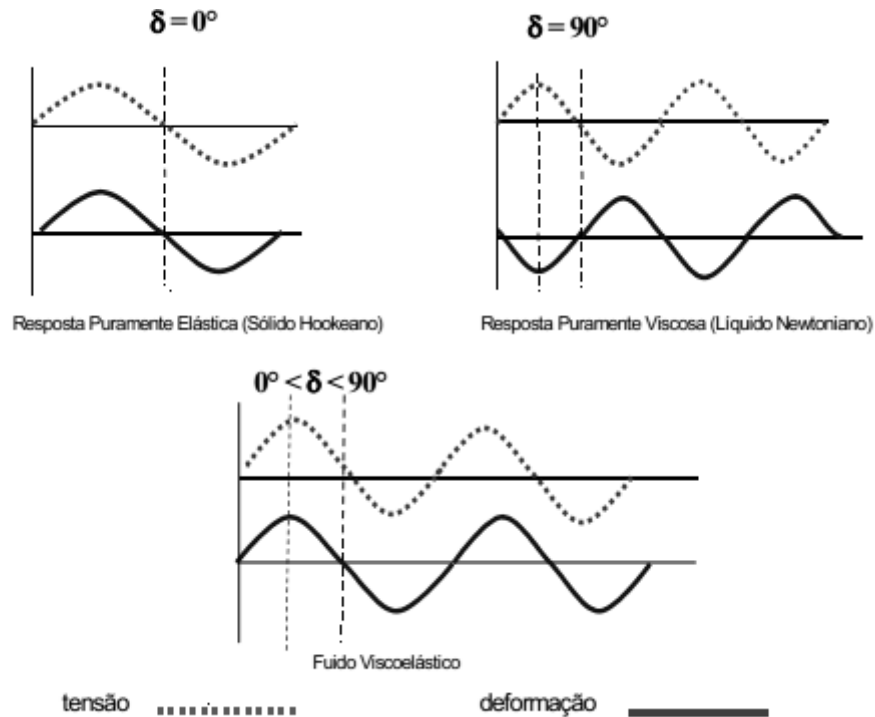


FIGURA 14 - TESTE VISCOELÁSTICO DINÂMICO MECÂNICO, RESPOSTA DOS EXTREMOS CLÁSSICOS E DO MATERIAL
 FONTE: FERREIRA (2008)

O módulo de cisalhamento complexo (G^*) representa a tensão total e a deformação do sistema, ele é definido como (Equação 6):

$$G^* = \frac{\tau^0}{\gamma^0} \quad (6)$$

onde:

τ^0 = tensão total do sistema;

γ^0 = deformação total do sistema.

O módulo complexo pode ser dividido nos dois módulos, G' e G'' (Equação 7):

$$G^* = G' + G'' \quad (7)$$

O ângulo de fase (δ) pode ser calculado matematicamente (Equação 8):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (8)$$

A viscosidade dinâmica complexa (η^*) é dada pela Equação 9:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (9)$$

O estudo do comportamento viscoelástico dos diferentes sistemas é baseado na dependência de G' e G'' em função da frequência. Parâmetros como G^* , η^* e $\tan \delta$ também são importantes características do sistema. A varredura de frequência é o modo mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento elástico e viscoso de um material varia com as taxas de aplicação de deformação e tensões. Nesse teste a frequência da deformação é aumentada passo a passo enquanto que a amplitude do sinal de entrada (deformação ou tensão) é mantida constante. Varreduras de frequência são muito úteis na comparação, de “impressões digitais” de diferentes produtos alimentícios ou na comparação do efeito de vários ingredientes e processos de tratamento na viscoelasticidade (STEFFE, 1996).

2.6 ESTUDOS SOBRE INVERSÃO DE EMULSÕES EM ALIMENTOS

A inversão de fases em alimentos tem sido pouco estudada até o momento. Alguns estudos têm sido feitos para produção de emulsões múltiplas por inversão de fases (MORAIS, 2008). Outros estudos relacionados a alimentos são apresentados a seguir.

Thakur e seus colaboradores (2007a, 2007b, 2008) utilizaram emulsões de óleo de girassol-água-lecitina de ovo para realização de três estudos sobre inversão de emulsões. O primeiro realizado em 2007, foi desenvolvido e validado um método espectrofotométrico para emulsificantes, como forma de detectar a formulação ideal e determinaram o DHL para um sistema de emulsão alimentícia modelo, próxima a maionese.

Em um segundo artigo em 2007, foram preparadas algumas emulsões próximas e distantes do ponto de inversão com DHL positivo e negativo. Das emulsões preparadas neste estudo foram analisadas: condutividade, microscopia, distribuição do tamanho de gota e reologia (curvas de fluxo). Assim foi estabelecido um mapa de formulação-composição para emulsões a base de lecitina e comparado este com os mapas encontrados para emulsões não alimentícias.

Em 2008 foi investigado o efeito da concentração de NaCl na inversão catastrófica de emulsões, através da condutividade, reologia (curvas de fluxo) e DTG. As concentrações de NaCl utilizadas variaram entre 1 e 30 % (m/v), e a quantidade de água variou entre 10 e 70 % (v/v). Com este estudo foi concluído que a composição (WOR) influencia a inversão de fases, e que a inversão de fases, em condições dinâmicas, é influenciada pela concentração de sal, que está diretamente relacionada com o comportamento de equilíbrio de fases do tensoativo na fase óleo-água e às interações coloidais durante a agitação.

O estudo realizado por Norton, Spyropoulos e Cox (2009) avaliou a influência de tensoativos e de gordura cristalizada na quebra, coalescência e inversão de fases em emulsões alimentícias preparadas com óleo de girassol, e solução salina a 1 % (m/v) de NaCl. As principais conclusões obtidas foram que a inversão de fases para a tripalmitina e para o Tween 20 não ocorre sem a presença de cristais de gordura; ajustando a concentração de tensoativos e, portanto, a movimentação de cristais é possível controlar a dinâmica do processo e a temperatura de inversão de fases pela cristalização de triglicerídeos; e que para uma emulsão de myritol com Tween 20 ou Tween 80, a reação de volta da coalescência da nanoemulsão é a que determina o tamanho de gota final, e não a entrada inicial de energia do processo de emulsificação.

O presente trabalho difere dos citados acima por realizar a inversão estática de fases.

2.7 CONSIDERAÇÕES

O estudo de inversão de fases tem tido maior atenção nas áreas de exploração de petróleo (SOUZA, 2009; SUN; SHOOK, 1996) e em cosméticos,

principalmente para produção de nanoemulsões e de emulsões múltiplas (FERNANDEZ *et al.*, 2004; MILLER; HENNING; GRÜNBEIN, 2001; PIANOVSKI *et al.*, 2008). Além disto, vários estudos têm sido feitos sobre a inversão de fases em tubulações (BRAUMER; ULLMANN, 2002; NGAN *et al.*, 2011; PIELA *et al.*, 2008; PIELA *et al.*, 2009). Vários exemplos de processos industriais que utilizam a inversão de emulsões foram apresentados por Salager *et al.* (2004).

Deste modo, torna-se interessante um estudo mais aprofundado em emulsões alimentícias, visto o grande interesse deste assunto nas mais diversas áreas e o pouco estudo na área de alimentos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A seguir, na Figura 15, é apresentado um fluxograma com o resumo das etapas presentes na metodologia deste trabalho, que são descritas detalhadamente nas seções 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

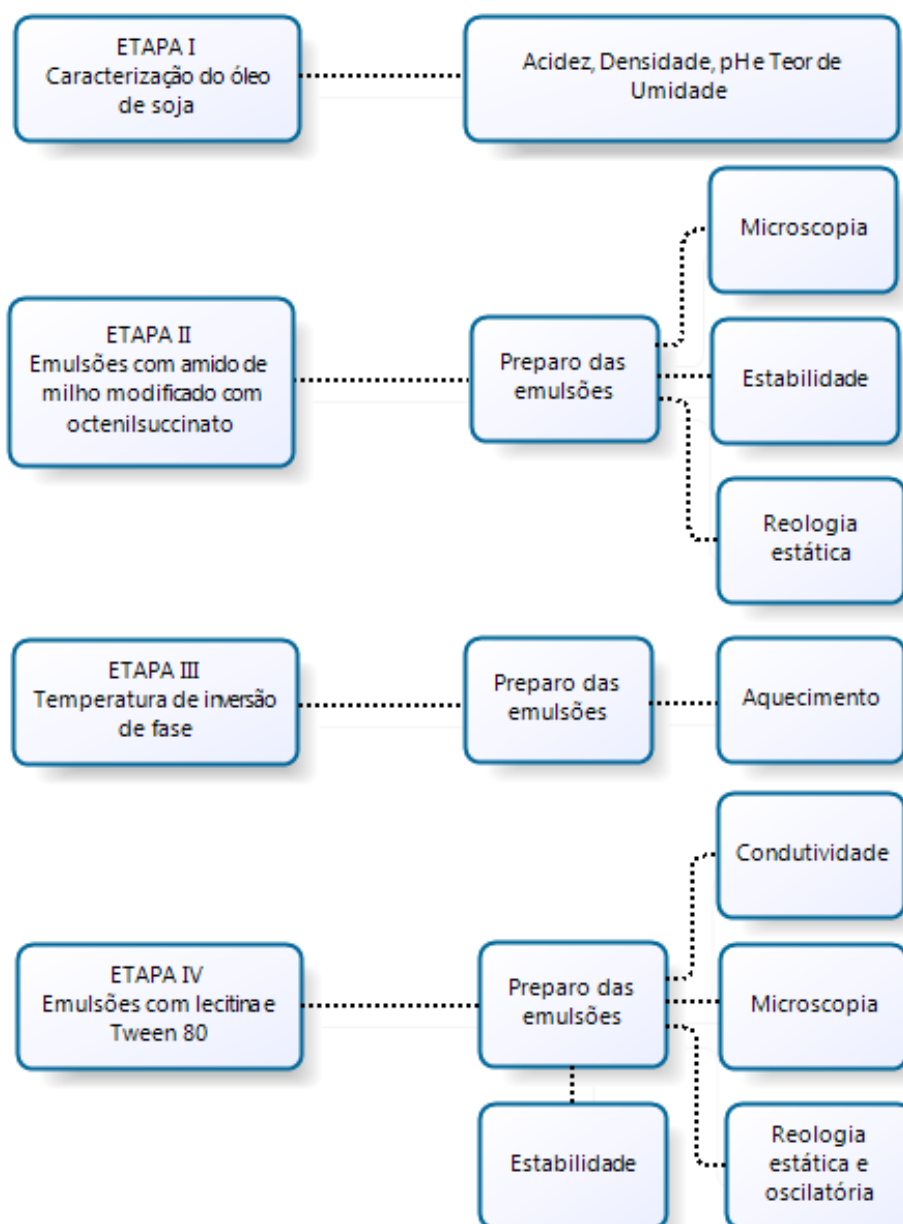


FIGURA 15 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS

3.1 MATERIAL

As emulsões foram preparadas com óleo de soja degomado e solução de água destilada com NaCl a 1,0 % (m/v). Os tensoativos utilizados foram lecitina de soja, Span 80 (Sigma-Aldrich), Tween 80 (Vetec) e amido de milho modificado com octenilsuccinato (National Starch). O óleo de soja e a lecitina de soja foram doados pela IMCOPA - S/A.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

3.2.1 Densidade

A determinação da densidade das amostras de óleo foi feita com o densímetro DMA 35N, Anton Paar. A análise foi realizada em triplicata, a temperatura de 20 °C.

3.2.2 Índice de acidez

Índice de acidez é a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralização dos ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra de óleo (VASCONCELOS; GODINHO, 2002). A acidez é expressa em mg de hidróxido de potássio por grama de amostra. A metodologia utilizada para determinação do índice de acidez foi realizada conforme Instituto Adolfo Lutz (2004). A análise foi realizada em triplicata.

3.2.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado utilizando um titulador volumétrico Karl Fischer V30, Mettler Toledo. A análise foi realizada em triplicata. Para solubilização do óleo de soja em metanol seco foi utilizado, como solvente, clorofórmio.

3.2.4 pH

A medida do pH do óleo de soja foi realizada em pHmetro digital de bancada PG1800, Gehaka. A análise foi realizada em triplicata.

3.3 EMULSÕES PREPARADAS COM AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO

Foram preparadas emulsões com adição de amido de milho modificado com octenilsuccinato (AMMO). Este amido foi acrescentado em porcentagens (m/v) em relação à fase aquosa na proporção de 1 a 10 %. A emulsão foi preparada com 50 % (v/v) de fase aquosa, com agitação de 9000 rpm, por 3 minutos, em homogeneizador Silverson L4RT. O AMMO possui um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico, não sendo necessária a adição de outros tensoativos. Cada emulsão preparada foi analisada através das metodologias citadas na seção 3.6, para as determinações de estabilidade, microscopia e comportamento reológico (viscosímetro de cilindros concêntricos, Brookfield).

3.4 TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS, SPAN 80 E TWEEN 80

A temperatura de inversão de fase (PIT) foi determinada pelo método da condutividade (IZQUIERDO *et al.*, 2002). As emulsões foram preparadas a temperatura ambiente em homogeneizador Silverson L4RT, durante 3 minutos a 9000 rpm. As composições utilizadas foram: 25 % (v/v) de solução aquosa de NaCl 1,0 % (m/v), 75 % (v/v) de fase oleosa, na qual há 2 % (m/v) de Span 80 ou Tween 80 em relação ao óleo. As emulsões foram aquecidas de 20 a 90 °C para o Span 80 e de 30 a 120°C para o Tween 80, com aumento de aproximadamente 1 °C por minuto, através de um banho de aquecimento com óleo.

Quando a PIT é atingida a condutividade diminui, pois a fase continua passará de água para óleo. A PIT foi determinada como a temperatura correspondente a média entre o menor e o maior valor de condutividade.

3.5 INVERSÃO CATASTRÓFICA PARA EMULSÕES PREPARADAS COM OS TENSOATIVOS LECITINA E TWEEN 80

Os experimentos para determinação da inversão catastrófica foram feitos com emulsões variando de 70 % a 90 % (v/v), preparadas a cada 5 % (v/v) de fase oleosa. Dentro do intervalo de inversão uma nova emulsão foi preparada para obter extremos mais delimitados.

Foi realizada a inversão estática, ou seja, utilizado o método de emulsificação direta. O intervalo de inversão foi determinado pela condutividade das emulsões. As emulsões foram preparadas de acordo com o delineamento experimental, variando: velocidade de agitação, concentração de tensoativo na fase oleosa e tipo de tensoativo. Foi verificada a influência destes três fatores com a realização de um planejamento fatorial 2³. A Tabela 4 apresenta os níveis para cada fator. O planejamento é apresentado na Tabela 5.

TABELA 4 - NIVEIS PARA CADA FATOR DO PLANEJAMENTO 2³

| Fatores | Níveis | |
|------------------------|----------|----------|
| | + | - |
| Velocidade de agitação | 4000 rpm | 9000 rpm |
| % Tensoativo (m/v) | 2 | 5 |
| Tensoativo | Lecitina | Tween 80 |

TABELA 5 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA INVERSÃO CATASTRÓFICA DE FASES

| Ensaio | Tipo Tensoativo | % Tensoativo | Agitação |
|--------|-----------------|--------------|----------|
| 1 | + | + | + |
| 2 | + | + | - |
| 3 | + | - | + |
| 4 | + | - | - |
| 5 | - | + | + |
| 6 | - | + | - |
| 7 | - | - | + |
| 8 | - | - | - |

Os ensaios foram realizados em duplicata. A resposta é a porcentagem de água no intervalo de inversão de fases. Além da condutividade, foram analisadas a viscosidade e a microscopia ótica para acompanhamento da inversão, e controlada a sua estabilidade até 24 horas.

3.6 DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES DA EMULSÃO

3.6.1 Condutividade

A análise de condutividade é realizada para determinar o tipo de emulsão, A/O ou O/A. Quando a emulsão apresenta condutividade baixa, em $\mu\text{S}/\text{cm}$, a emulsão é A/O, caso contrário, quando a condutividade é próxima ou superior a 1 mS/cm, a emulsão se apresenta como O/A.

As análises de condutividade foram realizadas em condutivímetro de bancada Shoot Lab 970.

3.6.2 Estabilidade

A estabilidade foi verificada por análise visual da separação de fases em tubos de centrífuga cônicos graduados, com 10 mL de emulsão. As emulsões foram mantidas em temperaturas controladas de 10 e 25 °C, por períodos de tempo de 1, 4 e 24 horas. Estas temperaturas foram escolhidas por representarem a temperatura de geladeira (10 °C) e temperatura ambiente (25 °C). Foram anotadas a aparência da emulsão, as indicações de coalescência e o volume de cada fase separada. Esta análise foi seguida pela caracterização microscópica (microscopia ótica) para emulsões estáveis. As análises de estabilidade foram realizadas em duplicata.

3.6.3 Determinação do comportamento reológico

A determinação do comportamento reológico foi realizada em duas partes. Inicialmente todas as emulsões preparadas durante a determinação do intervalo de inversão catastrófica foram analisadas com Viscosímetro Brookfield (modelo DV-II+Pro, acoplado ao *software* Rheocalc versão V3.1-1), utilizando os spindles SC4-18 para amostras com menor viscosidade e SC4-34 para amostras com maior viscosidade. As curvas de fluxo e curvas de viscosidade foram determinadas com variação da taxa de cisalhamento entre 10 e 50 s⁻¹, e aquisição de 9 pontos em triplicata. Esta análise foi realizada para verificar a influencia da relação óleo-água e da inversão de fases no comportamento reológico na inversão estática.

Para comparação entre os tratamentos do delineamento foram realizadas análises reológicas estática e dinâmica, utilizando um reômetro Mars II, cone-placa, com placa de 60 mm, e ângulo de 2 °. Para a obtenção das curvas de fluxo a taxa de cisalhamento variou entre 0,1 a 100 s⁻¹, com aquisição de 100 pontos, em duplicata. Para as análises dos espectros mecânicos (módulos G' e G'' em função da

frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0,1 a 100 Pa a frequência de 1 Hz com o objetivo de determinar a região viscoelástica. A tensão utilizada na varredura de frequência foi 1 % da região viscoelástica linear. Em seguida, realizou-se os ensaios de varredura de frequência em deformação oscilatória, na faixa de 0,1 a 10 Hz nas temperaturas de 10 e 25 °C.

3.6.4 Análise microscópica

A análise microscópica foi realizada utilizando um microscópio invertido Zeiss, Observer D1, com captura de imagem, utilizando o software AxioVision. Esta análise foi feita para acompanhamento do mecanismo de inversão de fases. As emulsões estáveis foram analisadas logo após preparo e em 1, 4 e 24 horas. Todas as análises foram realizadas com aproximação de 1008 X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja foi analisado e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE, TEOR DE UMIDADE, ACIDEZ E pH, REALIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

| Análise | Resultado | Unidade |
|------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Densidade ¹ | 0,9205 ± 0,0001 | g/cm ³ |
| Teor de umidade ² | 0,057 ± 0,006 | g água/ 100g de amostra |
| Acidez ³ | 1,36 ± 0,05 | g ác. oléico/ 100 g de amostra |
| pH ⁴ | 4,68 ± 0,31 | - |

Nota: Análises feitas com/por: ¹Densímetro Anton Paar. ²Método de Karl Fischer. ³Método titulométrico. ⁴pHmetro Gehaka.

De acordo com a Resolução 482, de 23 de setembro de 1999, a densidade do óleo a 20°C está dentro do estipulado (0,919-0,925 g/cm³). A umidade encontrada também está de acordo com o especificado pela Normativa 49, de 22 de dezembro de 2006, a qual deve ser igual ou inferior a 0,1 % (m/m), e não influenciou na razão óleo-água das emulsões que foram preparadas.

O óleo de soja tem alta acidez e baixo pH, o que pode ser consequência da presença de ácidos graxos livres (AGL) na amostra, pois este óleo passou apenas pelos processos de degomagem e clarificação, porém não pela neutralização e branqueamento, assim ele possui além da alta acidez, coloração amarelo escura. A acidez está acima do valor encontrado na Resolução 482, de 23 de setembro de 1999 para o óleo de soja degomado (máximo 1,0 g ác. oléico/ 100 g de amostra), porém está dentro do valor para o óleo de soja bruto, que é o máximo de 2,0 g ác. oléico/ 100 g de amostra.

Segundo McClements (1999) a acidez e o baixo pH do óleo influenciam na formação e nas características da emulsão. A presença de AGL causa odores e sabores desagradáveis no óleo, além destes ácidos terem preferência pela

superfície óleo-água ou água-óleo, aumentando assim a susceptibilidade a oxidação e a tendência à coalescência das gotas.

No presente trabalho, foi observado também que as emulsões formadas apresentaram características visuais amareladas, provenientes da coloração do óleo.

4.2 EMULSÕES PREPARADAS COM AMIDO DE MILHO MODIFICADO COM OCTENILSUCCINATO

As emulsões foram preparadas com 50 % (v/v) de fase aquosa, formando emulsões O/A, para as concentrações de AMMO variando de 1 a 10 % (m/v) em relação ao volume total de emulsão. Nas emulsões com 1 e 2 % (m/v) de AMMO, ocorreu a separação de fases logo após o preparo, por este motivo não foi possível realizar as análises de microscopia e comportamento reológico. Os dados apresentados de microscopia e comportamento reológico das Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 e da Tabela 7, são apenas para as emulsões com concentração de AMMO entre 3 e 10 % (m/v). Com o aumento da concentração de AMMO ocorreu um aumento na estabilidade e na viscosidade da emulsão.

Na Figura 16 são apresentados os gráficos de estabilidade para as emulsões de amido armazenadas a 10 e 25 °C.

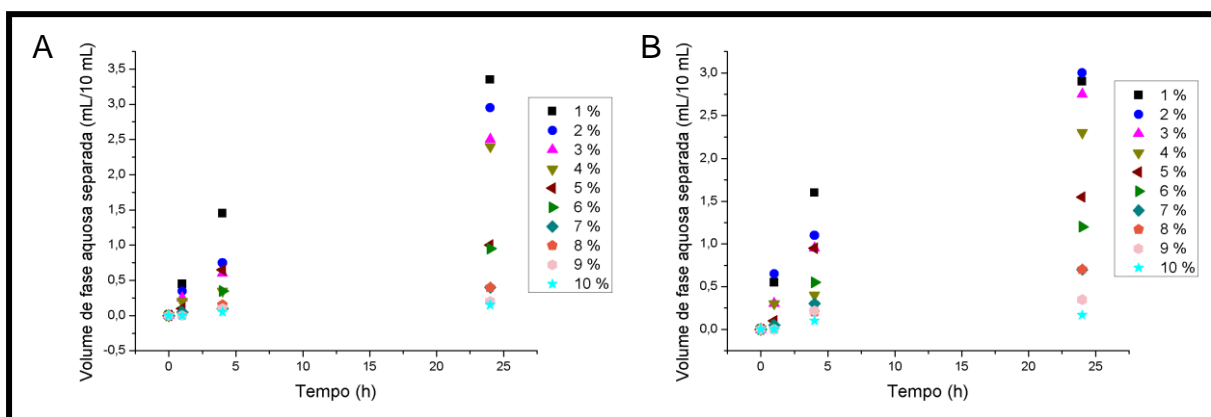


FIGURA 16 – ESTABILIDADE DE EMULSÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm. (A) ARMAZENADAS A 10 °C; (B) ARMAZENADAS A 25 °C

O AMMO, por ser modificado, atua como um emulsificante, tendo regiões hidrofílicas e regiões hidrofóbicas. Assim, ele diminuiu a tensão interfacial entre a fase oleosa e a fase aquosa e evitou a separação de fases com o aumento de sua concentração nas emulsões, como era esperado. Devido ao fato do AMMO utilizado ser solúvel em água a 20 °C, teve-se o cuidado de não aquecer a emulsão, evitando assim a gelificação do sistema, que causaria alterações drásticas no comportamento e em características do sistema, como estabilidade e comportamento reológico.

Pelos gráficos presentes na Figura 16 é possível perceber que a medida que aumenta a concentração de AMMO nas emulsões, aumenta a estabilidade. A temperatura também tem influencia na estabilidade. As armazenadas a 10 °C têm, em geral, menor separação que as armazenadas a 25 °C. Com a diminuição da temperatura diminui a movimentação molecular e, como consequência, diminui os mecanismos de instabilidade que ocorrem nas emulsões, como coalescência, floculação e *creaming*, assim, diminui a separação de fases. Portanto emulsões alimentícias que possuem em sua composição AMMO têm maior estabilidade quando armazenadas sob refrigeração.

Na Figura 17 são apresentadas micrografias para as emulsões preparadas com 3 % (m/v) de AMMO, logo após preparo e em 1, 4 e 24 horas.

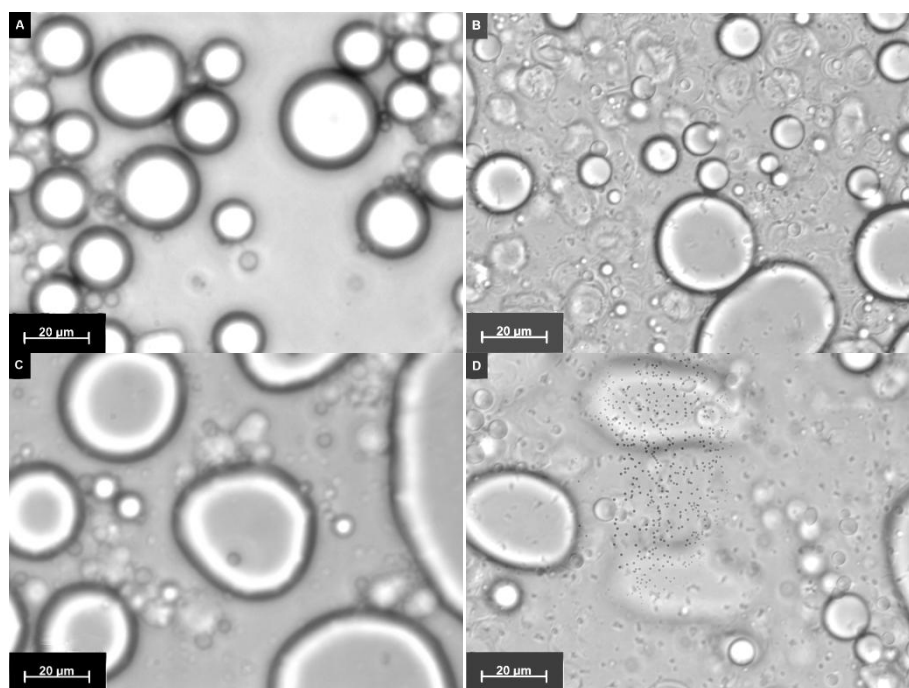


FIGURA 17 - MICROGRAFIAS DAS EMULSÕES COM 3 % (m/v) DE AMMO, PREPARADAS A 9000 rpm POR TRÊS MINUTOS, ARMAZENADA A 25 °C. (A) EMULSÃO LOGO APÓS PREPARO; (B) APÓS 1 HORA; (C) APÓS 4 HORAS; (D) APÓS 24 HORAS. AUMENTO DE 1008 X

Pelas micrografias é possível perceber que com o aumento do tempo de armazenamento, as gotas de óleo da emulsão coalescem, formando gotas maiores. Na Figura 17D observa-se que a quantidade de fase dispersa na emulsão é muito menor que logo após preparo e em 1 e 4 horas (Figuras 17B e 17C, respectivamente). Pode-se ver também nesta figura que as gotas de fase interna são irregulares, portanto, elas continuam coalescendo. Outro aspecto importante é o tamanho das gotas formadas nesta emulsão. O AMMO pode não estar diminuindo tão significativamente a tensão interfacial. Deste modo as gotas formadas apresentam tamanhos relativamente grandes, logo após preparo já são visíveis gotas com diâmetro próximo a 20 μm . O tamanho das gotas tem grande interferência na estabilidade das emulsões. Quanto maiores e menos homogêneas as gotas, menor a estabilidade de uma emulsão. As emulsões preparadas com AMMO apresentam pouca estabilidade, o que também é influenciado pelo tamanho das gotas presentes, vistas nas micrografias.

As emulsões com concentrações crescentes de 4 a 10 % (m/v) de AMMO apresentam o mesmo comportamento em relação ao tamanho de gotas, por isso não foram apresentadas as micrografias para todas as concentrações de amido.

A Figura 18 apresenta as curvas de fluxo das emulsões preparadas com concentração de AMMO variando entre 3 e 10 % (m/v).

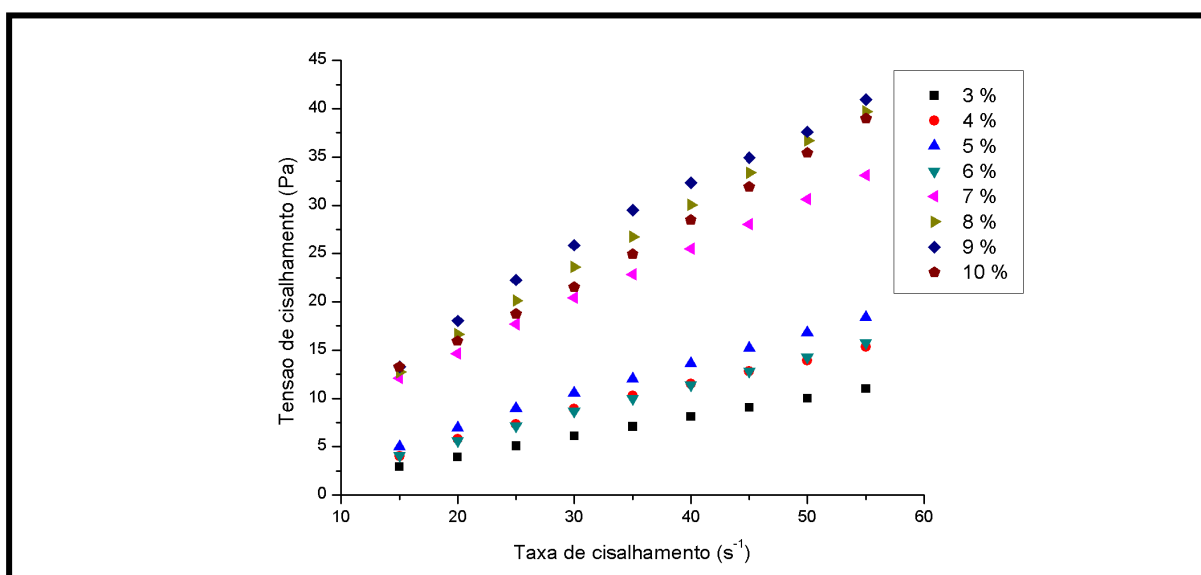


FIGURA 18 - CURVAS DE FLUXO DE EMULSÕES PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO, UTILIZANDO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD COM SPINDLE SC4-18

Com as curvas de fluxo e aplicando a lei da potência, foi possível observar o comportamento linear, com o coeficiente do índice de comportamento (n) próximo a 1, para as emulsões com 3, 4, 5 e 6 (m/v) % de AMMO, portanto comportamento Newtoniano. As amostras 7, 8, 9 e 10 (m/v) % de AMMO apresentaram comportamento pseudoplástico, pois o índice de comportamento foi $0 < n < 1$, como pode ser visto na Tabela 7.

TABELA 7 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTÊNCIA, PARA EMULSÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO

| Condição | K (mPa.s ⁿ) | n | SQR | R ² | χ^2 |
|----------|----------------------------|-------------|-------|----------------|----------|
| 3 % | 0,202±0,009 | 0,999±0,011 | 0,040 | 0,999 | 0,006 |
| 4 % | 0,336±0,031 | 0,956±0,025 | 0,399 | 0,996 | 0,057 |
| 5 % | 0,408±0,024 | 0,950±0,016 | 0,225 | 0,998 | 0,032 |
| 6 % | 0,273±0,009 | 1,012±0,009 | 0,048 | 0,999 | 0,007 |
| 7 % | 1,387±0,040 | 0,790±0,008 | 0,224 | 0,999 | 0,032 |
| 8 % | 1,230±0,022 | 0,867±0,005 | 0,105 | 0,999 | 0,015 |
| 9 % | 1,645±0,148 | 0,804±0,024 | 3,285 | 0,994 | 0,469 |
| 10 % | 1,075±0,115 | 0,892±0,029 | 3,502 | 0,994 | 0,500 |

Nota: K: índice de consistência; n: índice de comportamento; SQR: soma dos quadrados dos resíduos; χ^2 : qui-quadrado.

Para comparar o ajuste do modelo da lei da Potência, são apresentados os gráficos de valor predito *versus* valor observado para tensão de cisalhamento, como mostra a Figura 19, para as emulsões preparadas com 3 e 10 % (m/v) de AMMO.

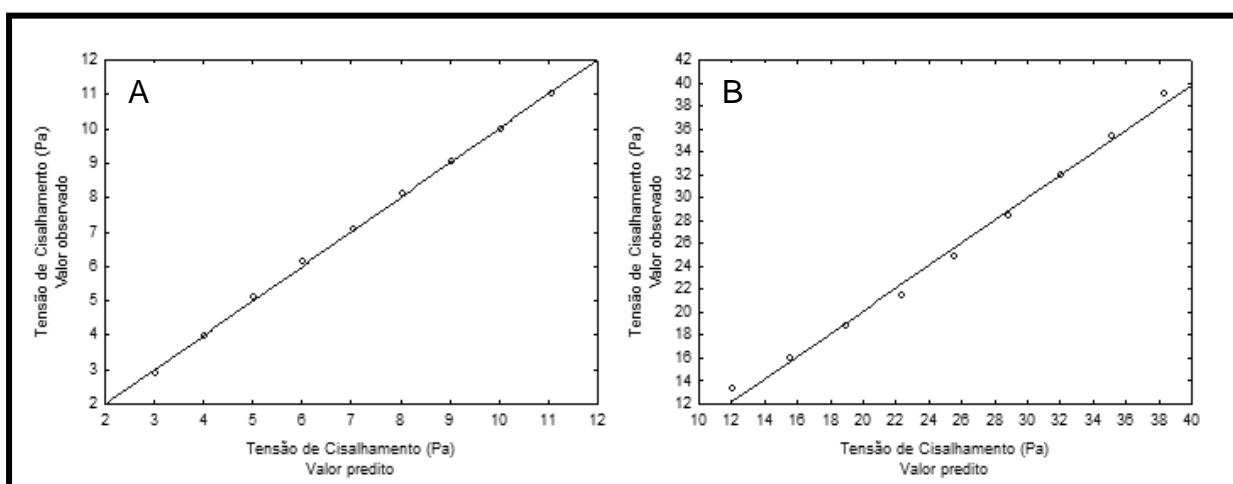


FIGURA 19 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO *VERSUS* VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO EM EMULSÕES PREPARADAS COM AMMO. (A) 3 % (m/v); (B) 10 % (m/v)

Para as curvas de fluxo do AMMO foi utilizado apenas o modelo da lei da potência pelo ajuste com R^2 obtido acima de 0,994, além dos valores de χ^2 terem sido baixos, menores ou iguais a 0,500. Também pelos gráficos presentes na Figura 19 observa-se a linearidade entre os valores predito e observado, com inclinação muito próxima a 45 °, sendo, portanto, o modelo utilizado adequado para as emulsões com concentrações variadas de AMMO. Outro aspecto que pode ser observado na Figura 18 é a separação em dois grupos distintos. As emulsões que possuem comportamento Newtoniano (com 3, 4, 5 e 6 % m/v de AMMO) apresentaram índice de consistência, k , menor que as emulsões com comportamento pseudoplástico (7 a 10 % m/v de AMMO). O índice de consistência indica o grau de resistência do fluido ao escoamento. A concentração do AMMO influenciou no escoamento das emulsões, sendo grande a diferença nos valores de tensão de cisalhamento entre os dois grupos.

Estas emulsões possuem o mesmo volume das duas fases. A água é a fase externa e o óleo é a fase interna ou dispersa. Ambas as fases possuem comportamento Newtoniano e a interação entre as gotas da fase interna é menor que em emulsões concentradas. A característica da emulsão é próxima a da fase com maior quantidade (DALTIM, 2011). Porém neste caso onde a quantidade das duas fases nas emulsões é igual, o comportamento é influenciado principalmente pela interação entre as gotas e pela interação do emulsificante na emulsão. Na Figura 20 é possível ver as curvas de viscosidade para as emulsões com AMMO.

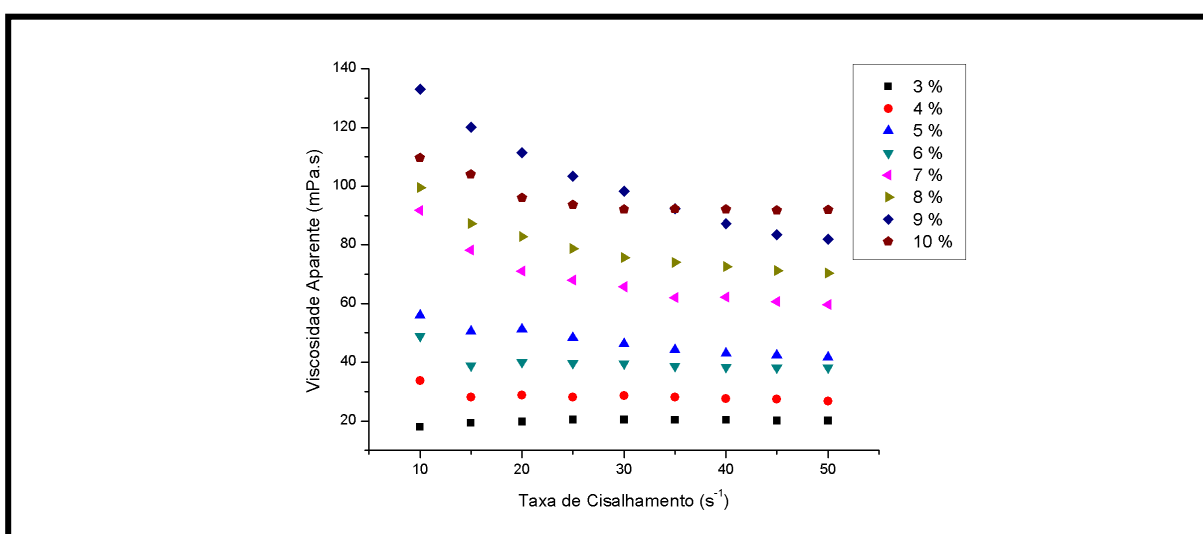


FIGURA 20 - CURVAS DE VISCOSIDADE PARA EMULSÕES POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm COM AMMO EM CONCENTRAÇÕES VARIANDO ENTRE 3 E 10 % (M/V)

Na Figura 20, pode-se ver que a medida que foi acrescentado o AMMO houve um aumento na viscosidade aparente das emulsões. O comportamento nas curvas de viscosidade confirma o apresentado nas curvas de fluxo e ajustado pela lei da potência. A quantidade de AMMO diminui a tensão entre as duas fases, facilitando a formação de gotas menores e mais homogêneas. A distribuição do tamanho de gotas irá influenciar na viscosidade da emulsão. Emulsões com tamanho de gotas mais homogêneo apresentam maior viscosidade. Assim, conforme a Figura 20, é possível observar que com o aumento da concentração de AMMO as gotas ficam menores e mais homogêneas, aumentando assim a viscosidade e a estabilidade.

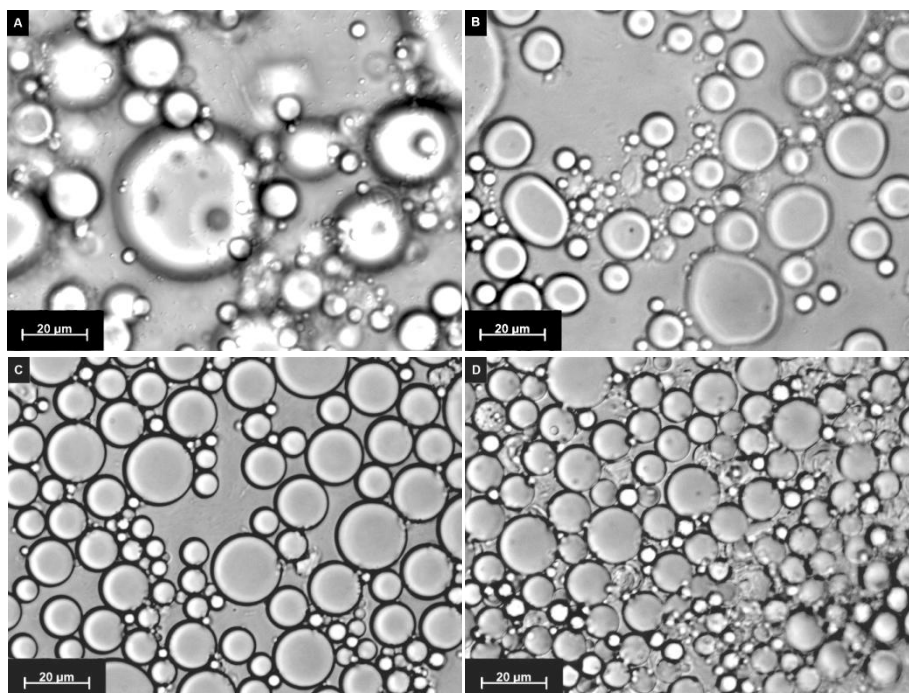


FIGURA 21 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES O/A PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS A 9000 rpm COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMMO: (A) 4 % (m/v); (B) 6 % (m/v); (C) 8 % (m/v); (D) 10 % (m/v). APROXIMAÇÃO 1008 X

O AMMO é utilizado há muitos anos em bebidas emulsionadas (TESCH; GERHADS; SCHUBER, 2002). Uma vantagem é que estes amidos são quase incolores e insípidos, não alterando as características do produto. Quando usado em processos de encapsulamento os ingredientes mais sensíveis são protegidos contra a oxidação. O uso de AMMO em emulsões oferece vantagens como, por exemplo, não possuir colesterol, ao contrário da gema de ovo, muito utilizada como tensoativo. Além disso, os AMMOs aumentam a viscosidade da fase contínua e

podem atuar em conjunto com outros tensoativos, contribuindo com características do produto final.

Com a realização destes ensaios observou-se que o AMMO não ocasiona a inversão da emulsão, com o aumento de sua concentração. Devido a isto, optou-se por não continuar os experimentos com este tensoativo.

4.3 TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS, SPAN 80 E TWEEN 80

A temperatura de inversão de fases é estudada apenas para tensoativos não-iônicos, por isto nesta seção serão estudados apenas o Span 80 e Tween 80.

Na Figura 22 pode-se observar o comportamento distinto na variação da condutividade das emulsões com Span 80 e Tween 80 com o aumento da temperatura.

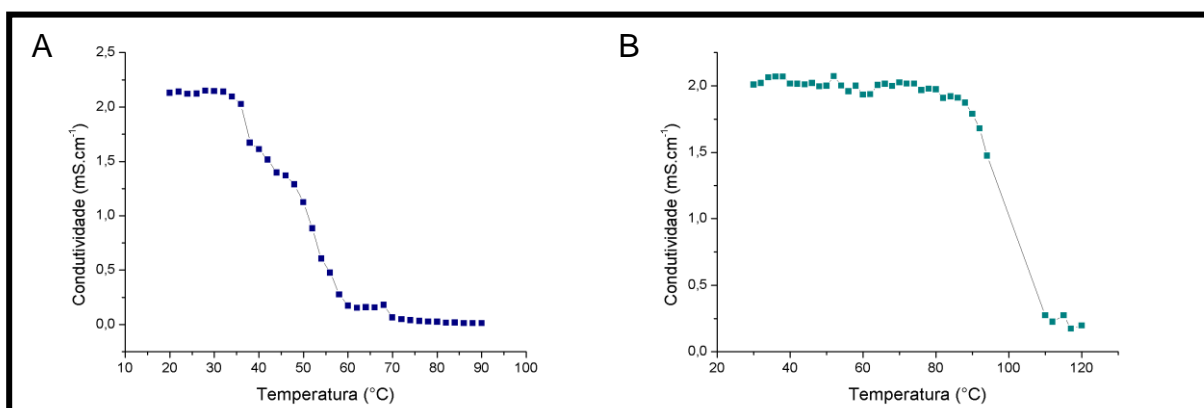


FIGURA 22 - MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES DE O/A PARA A/O PARA TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS: (A) SPAN 80 (HIDROFÓBICO); (B) TWEEN 80 (HIDROFÍLICO)

O comportamento apresentado para os dois tensoativos condiz com o apresentado por Morrison e Ross (2002) com emulsões de ciclohexano e água. A PIT varia com o BHL do tensoativo, para tensoativo não-iônicos, pois quanto maior o BHL, em geral maior será a PIT. A PIT para o Span 80 foi igual a $49 \pm 1,41$ °C, este tensoativo possui BHL de 4,3, então sua PIT foi baixa. A PIT encontrada para o Tween 80 foi igual a $98,5 \pm 0,71$ °C. Esta temperatura é superior a do Span 80,

como era esperado pois o Tween 80 tem BHL igual a 15,0 e portanto a inversão da emulsão ocorre em temperaturas mais elevadas.

De acordo com as estruturas químicas do Span 80 e Tween 80, apresentadas na seção 2.3.3, é possível perceber o caráter predominantemente polar do Tween 80, e apolar do Span 80. As interações das cadeias dos tensoativos com o óleo ou a água, são alteradas com a temperatura. As forças de hidratação entre o tensoativo não-iônico e a água são maiores em temperaturas mais baixas. Quando aumentada a temperatura estas forças vão diminuindo. Desta forma, as moléculas de tensoativo que apresentam maior afinidade com a água apresentam a PIT mais elevada, pois como possuem maior número de interações, demoram mais para igualar as afinidades entre as duas fases. Moléculas com pouca afinidade com a água, como é o caso do Span 80, com um pequeno aumento da temperatura já apresentam afinidade igual entre os dois constituintes da emulsão, resultando na inversão de fases.

Outra característica que pode ser observada na Figura 22, é o intervalo de inversão, onde o comportamento dos dois emulsificantes é diferente. Para o Span 80, a inversão inicia-se em aproximadamente 38 °C, estendendo-se até 60 °C, enquanto que para o Tween 80 a queda de condutividade é mais brusca, variando em torno de 94 a 106 °C. Esta é uma característica que influenciará no uso do emulsificante. Com o Span 80, tem-se uma variação de temperatura maior durante a inversão. Nesta região a tensão interfacial diminui significativamente, deste modo, para o preparo de nanoemulsões é possível utilizar uma faixa de temperatura maior, facilitando o preparo. As nanoemulsões são preparadas na temperatura onde a tensão interfacial é menor para se obter gotas com menores diâmetros.

As diferenças nas características de cada um dos tensoativos são importantes na determinação de suas utilizações em produtos na indústria de alimentos. Por exemplo, em produtos que são submetidos a temperaturas acima de 50 °C, não pode ser utilizado o Span 80, pois acarretaria na inversão ou quebra da emulsão. Já o Tween 80 pode ser aquecido até próximo a 100 °C. Nesta temperatura não ocorre apenas o problema da separação de fases, mas também a evaporação da água presente na emulsão. Portanto, o aquecimento das emulsões acima de 100 °C causa a concentração da fase oleosa (interna) e a separação das fases ou inversão.

A inversão de fases pode ter influencia também do componente utilizado como fase oleosa. O tamanho da cadeia de hidrocarbonetos tanto do composto da fase oleosa como do tensoativo, e a interação entre eles irá influenciar a PIT (SHINODA; ARAI, 1964).

4.4 INVERSÃO CATASTRÓFICA PARA EMULSÕES PREPARADAS COM OS TENSOATIVOS LECITINA E TWEEN 80

Nos experimentos de inversão catastrófica foram utilizados os tensoativos lecitina e Tween 80. O Span 80 não foi mais utilizado, pois, em testes preliminares, apresentou estabilidade baixa, não sendo possível a realização de análises como condutividade, comportamento reológico e microscopia. Sendo assim foi escolhida a lecitina, um tensoativo natural, para realização dos experimentos e comparação com o Tween 80.

4.4.1 Determinação do intervalo de inversão catastrófica

A Figura 23A apresenta os valores de condutividade para as emulsões preparadas com lecitina e a Figura 23B para as com Tween 80.

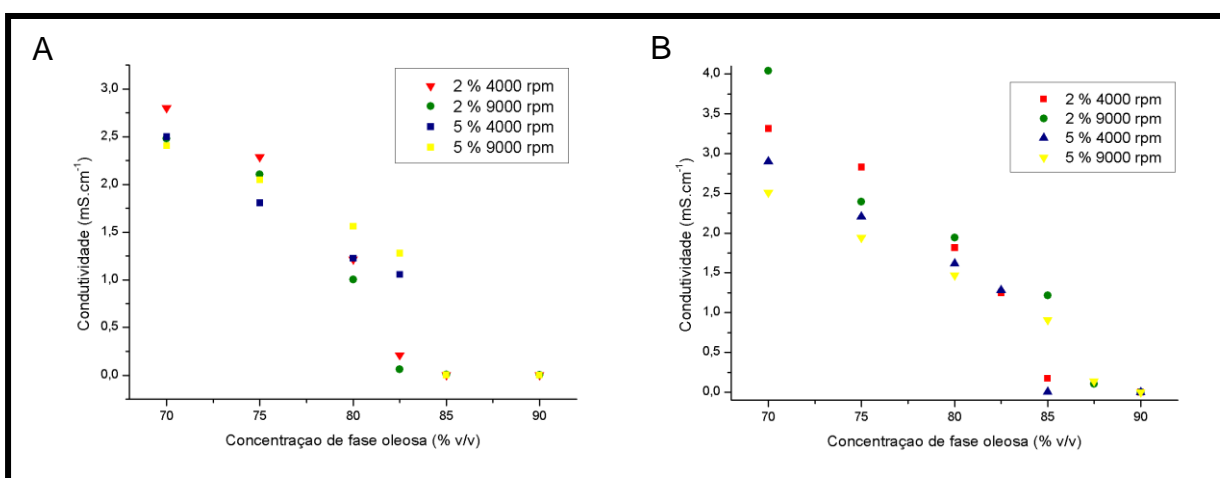


FIGURA 23 - CONDUTIVIDADE DAS EMULSÕES PREPARADAS ENTRE 70 E 90 % DE FASE OLEOSA, COM 2 E 5 % (m/v) E AGITAÇÃO DE 4000 E 9000 rpm, POR TRÊS MINUTOS: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80.

As emulsões preparadas com 2 % (m/v) de lecitina inverteram no intervalo de 80 a 82,5 % (v/v) de fase oleosa, enquanto que as emulsões preparadas com 5 % (m/v) tiveram seu intervalo de inversão entre 82,5 e 85 % (v/v), como apresentado na Figura 25A. É possível perceber que a quantidade de tensoativo influenciou no intervalo de inversão. Porém, a agitação não causou influencia significativa, pois não alterou este intervalo. A quantidade adicionada de tensoativo ajuda a manter a estabilidade da emulsão fazendo com que a emulsão continue O/A até uma maior quantidade de fase dispersa.

As emulsões preparadas com Tween 80 tiveram seu intervalo de inversão influenciado principalmente pela agitação. Quando preparadas a 4000 rpm foram do tipo O/A até 82,5 % (v/v) de fase oleosa, a partir de 85 % de óleo, a água passou a ser a fase dispersa, tendo portando emulsões A/O. Para 9000 rpm, o intervalo de inversão variou entre 85 e 87,5 % (v/v) de fase oleosa. A maior agitação proporciona menor tamanho de gotas, tornando as emulsões mais estáveis quando preparadas com maior velocidade de agitação. Assim, as emulsões mais estáveis têm maior resistência a inversão, permanecendo O/A até um maior volume de fase dispersa.

Quando comparado os intervalos de inversão das emulsões preparada com lecitina e Tween 80, observa-se que este último forma emulsão O/A, com maior quantidade de fase interna. Este tensoativo, por ter seu BHL igual a 15,0, forma preferencialmente emulsões O/A. Isto influencia no fato das emulsões apresentarem intervalos de inversão com maior quantidade de fase interna. Devido a grande variedade de compostos que são chamados de lecitina, seu BHL estimado pode variar muito, sendo encontrado principalmente 2,0 e 7,0, porém podendo chegar a 9,0. A lecitina, portanto, pode formar preferencialmente emulsões A/O (WHITEHURST, 2004). Isto torna as emulsões preparadas com lecitina menos estáveis, invertendo com menores concentrações de fase dispersa.

McClements (1999, 2007) propôs que a inversão pode ser considerada um mecanismo de instabilidade para emulsões. Assim, é natural que os fatores que influenciam a estabilidade de uma emulsão, irão influenciar também na sua fronteira de inversão. Portanto, como apresentado, a agitação, a concentração e o tipo de tensoativo, alteram a fronteira de inversão das emulsões.

Em geral, espera-se que o ponto de inversão seja próximo a 74 % de fase interna, que é o empacotamento crítico de esferas mono-dispersas. Os intervalos de

inversão determinados tanto para a lecitina como para o Tween 80 apresentam quantidade superior de fase interna do que o proposto por Schramm (1992), o qual aponta que uma emulsão inverte entre 60 e 70 % de volume de fase interna, em estudo realizado com emulsão de petróleo. Para Thakur e seus colaboradores (2008), o ponto de inversão encontrado para emulsões preparadas com óleo de girassol e lecitina de ovo, por inversão dinâmica, foi com 71,5 % de fase interna, também diferente do encontrado neste trabalho. A emulsificação direta, portanto, propicia que as emulsões invertam com quantidades superiores de fase interna do que pelo processo de inversão dinâmica.

Além de modificações de viscosidade, estabilidade, tamanho de gotas, entre outros, o aspecto visual das emulsões muda significativamente após a inversão.

A Figura 24 apresenta emulsões O/A e A/O preparadas com 5 % de Tween 80, a 4000 rpm.

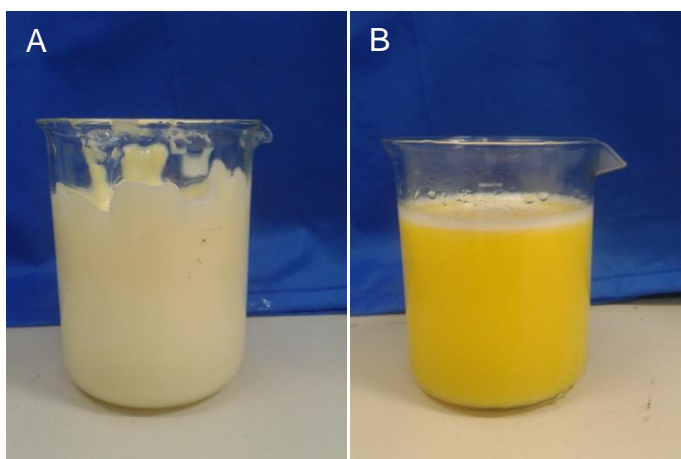


FIGURA 24 - EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80, A 4000 rpm. (A) EMULSÃO O/A, 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA (INTERNA); (B) EMULSÃO A/O, 90 % (v/v) DE FASE OLEOSA (EXTERNA)

O tipo da emulsão altera seu aspecto, como por exemplo, a coloração. As emulsões em que o óleo é a fase externa tem coloração amarelo vivo, enquanto que as que o óleo é a fase interna tendem a amarelo bem claro. A coloração do óleo também interfere diretamente na cor da emulsão, principalmente em emulsões A/O, onde o óleo é a fase externa. O tensoativo utilizado também pode alterar a coloração da emulsão, dependendo da composição das fases, porém, por estar em quantidade normalmente muito pequena, a influência será pequena. Neste trabalho observou-se que as emulsões O/A preparadas com lecitina apresentaram coloração mais escura que as preparadas com Tween 80.

4.4.2 Estabilidade

A estabilidade foi avaliada para as emulsões antes e após a inversão catastrófica, com os tensoativos lecitina e Tween 80, até 24 horas. As médias de todos os valores obtidos neste teste, para os oito tratamentos, a 10 e 25 °C, são apresentadas no Apêndice.

Dentro de um mesmo tratamento observou-se os seguintes comportamentos em relação à estabilidade das emulsões, para todas as formulações:

- Aumenta a medida que se aumenta o volume de fase dispersa até a inversão;
- Após a inversão (emulsões A/O) diminui drasticamente, com separação de fases em poucos minutos;
- É maior em emulsões armazenadas em temperaturas mais baixas (10 °C) às armazenadas em temperaturas mais elevadas (25 °C).

Os dois primeiros aspectos apresentados podem ser visualizados na Tabela 8.

TABELA 8 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % (m/v) DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % (v/v) DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % (v/v) DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0,1 | 0,3 | 1,0 | 0 | 0* | 0,1* |
| 4 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 0* | 0,1* | 0,4* |
| 24 | 0,9 | 1,2 | 3,0 | 0,3* | 0,5* | 1,4* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

Quando uma emulsão é deixada em repouso, como ocorre no teste de estabilidade, pode ocorrer sua separação em três ou mais fases. Normalmente ocorre a separação em três fases, sendo uma superior contendo alta concentração da fase menos densa, uma intermediária, com a composição similar a da emulsão original e uma inferior, com alta concentração da fase mais densa, neste exemplo, fase contínua (CHANAMAI; McCLEMENTS, 2000; McCLEMENTS, 2007). Nas emulsões preparadas observou-se principalmente a separação da fase mais densa

(água) na parte inferior dos tubos graduados. Em alguns casos ocorreu a formação de gotas de óleo na superfície da emulsão, resultantes da coalescência das gotas da fase dispersa.

A medida que é adicionada maior quantidade de fase interna no sistema, aumenta a estabilidade da emulsão até a sua inversão. Com maior quantidade da fase aquosa a emulsão apresenta maior separação desta fase. Este comportamento foi estudado também por Salager (1999c), o qual apresenta que uma emulsão quando (O/A) rica em óleo com SAD negativo (surfatante hidrofílico), tem grande estabilidade, aumentando perto da fronteira de inversão. Quando esta emulsão inverte (A/O) ela se torna bastante instável. Neste trabalho, ocorreu a inversão de uma emulsão normal para abnormal.

A baixa estabilidade apresentada pelas emulsões após a inversão pode ser causada principalmente por dois fatores: primeiro, alta concentração de fase externa, e segundo, o tensoativo utilizado durante a preparação não é o ideal para emulsões A/O, as quais são formadas após a inversão.

O terceiro aspecto apresentado é a variação da estabilidade com a temperatura para emulsões de um mesmo tratamento, ou seja, preparadas nas mesmas condições: concentração, tipo de tensoativo e velocidade de agitação. Neste caso, a estabilidade aumenta com a diminuição de temperatura. A Figura 25 apresenta a estabilidade para emulsões preparadas com 2 % de lecitina a 4000 rpm, com 70 % (v/v) de fase oleosa, armazenadas em diferentes temperaturas (10 e 25 °C). Este caso foi escolhido por representar o comportamento encontrado para as emulsões em que houve a separação de fases em 24 horas.

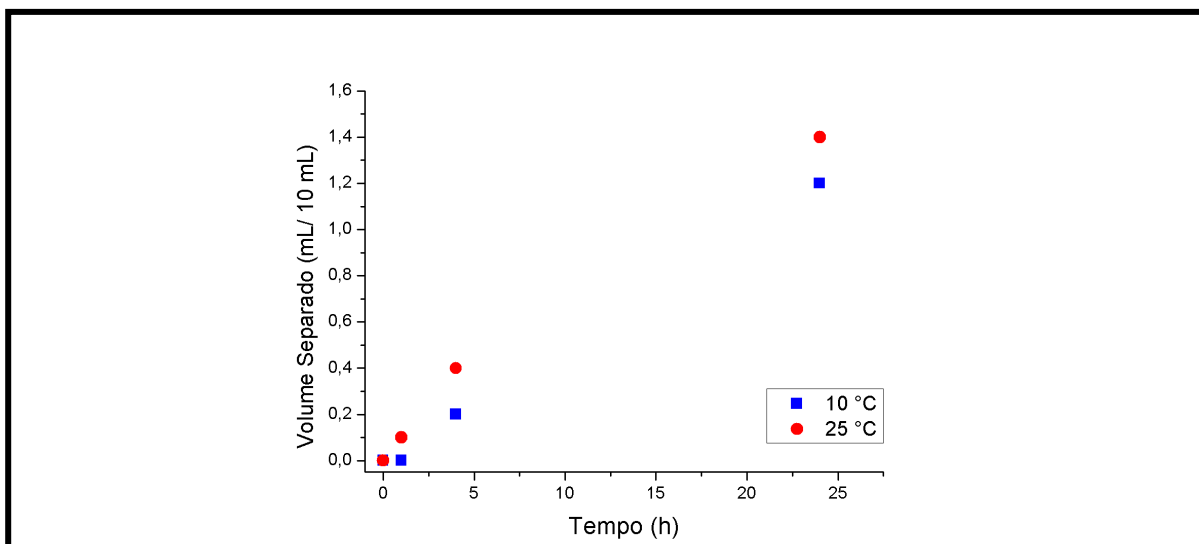


FIGURA 25 - VOLUME DE FASES SEPARADO NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % (m/v) DE LECITINA DE SOJA, A 4000 rpm, 70 % (v/v) DE FASE OLEOSA, ARMAZENADAS A 10 E 25 °C

Em temperaturas mais baixas a movimentação molecular é menor. Nas emulsões onde ocorre a separação de fases é possível perceber diferença de estabilidade nas duas temperaturas de armazenamento. Nas emulsões mais estáveis não há diferença significativa entre a estabilidade a 10 e 25 °C.

Em relação aos tratamentos, várias condições também influenciaram na estabilidade. A Figura 26 apresenta a estabilidade de emulsões óleo em água preparadas com 25 % (v/v) de fase aquosa nos diferentes tratamentos, armazenadas a 25 °C por 24 horas.

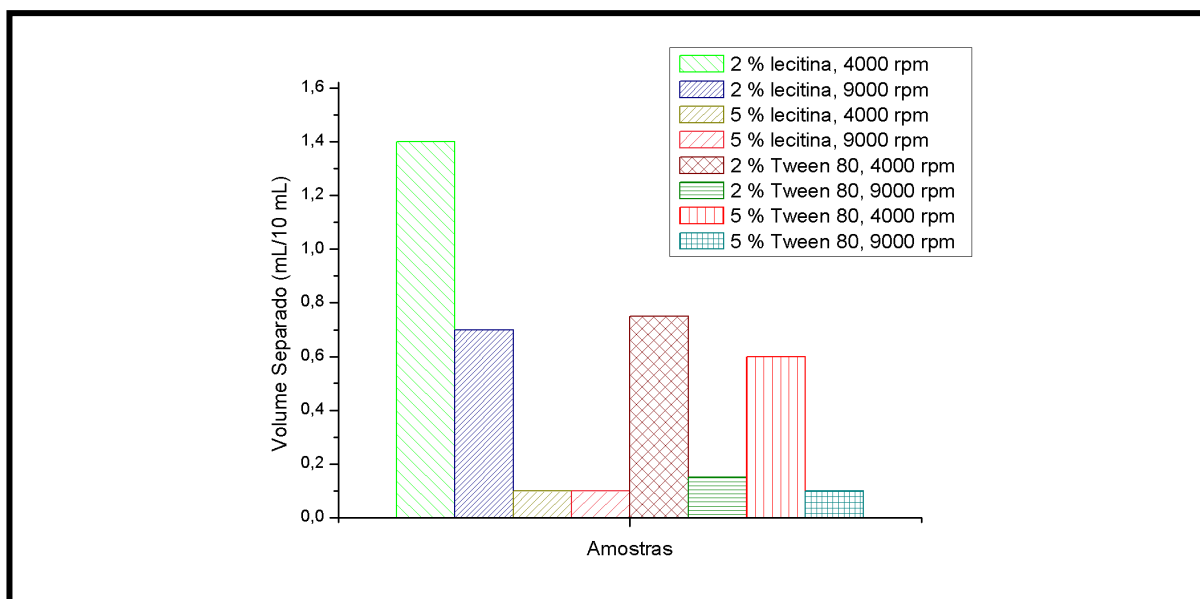


FIGURA 26 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES O/A PREPARADAS COM 30 % (v/v) DE FASE AQUOSA EM TODOS OS TRATAMENTOS, ARMAZENADAS A 25 °C, POR 24 HORAS

Podemos observar inicialmente a diferença entre os dois tensoativos utilizados, lecitina e Tween 80:

- com 2 % de tensoativo e agitação de 4000 rpm, observamos que o Tween 80 apresenta maior estabilidade;
- com 2 % de tensoativo e agitação de 9000 rpm, o Tween 80 também apresenta maior estabilidade;
- com 5 % de tensoativo e agitação de 4000 rpm, a lecitina apresenta maior estabilidade;
- com 5 % de tensoativo e agitação de 9000 rpm, ambos os emulsificantes apresentaram o mesmo volume de fase aquosa separado.

Podemos concluir que a estabilidade das emulsões preparadas com Tween 80 é influenciada principalmente pela agitação, enquanto que as emulsões com lecitina têm sua estabilidade influenciada principalmente pela concentração do tensoativo. Em produtos formulados com Tween 80, talvez não seja interessante a adição de grandes concentrações de tensoativo, pois o aumento da estabilidade será pequeno.

O fato do Tween 80 apresentar grande influencia da agitação pode ser explicado pela ação do tensoativo na interface entre as gotas de uma emulsão em conjunto com a energia fornecida durante a agitação. O tensoativo diminui a tensão interfacial entre as duas fases, assim é possível que ocorra a formação de gotas e estas sejam estáveis por um determinado período de tempo. A agitação influencia no tamanho das gotas formadas e conseqüentemente na estabilidade. Quanto mais energia é fornecida durante a agitação, menores serão as gotas formadas, pois uma maior área superficial total poderá ser criada. Assim quanto menores e mais uniformes as gotas, maior a estabilidade da emulsão (SCHRAMM, 1992; McCLEMENTS, 2007).

Para a lecitina, a concentração teve maior influencia na estabilidade, portanto, para produtos que precisam ter maior estabilidade é necessário uma grande quantidade deste tensoativo. Neste caso o principal mecanismo que ocorre é a diminuição da tensão interfacial com o aumento da concentração de surfatante, diminuindo assim os fenômenos de coalescência entre outros mecanismos de instabilidade.

4.4.3 Análise microscópica

Na Figura 27 são apresentadas as microscopias para as emulsões preparadas de acordo com o tratamento 5 do planejamento fatorial (p.40) (2% de Tween 80, com agitação de 4000 rpm), variando a concentração de fase oleosa entre 70 e 85 % (v/v), sendo as três primeiras emulsões óleo em água e a última água em óleo. O comportamento de todos os tratamentos do planejamento fatorial foi similar, mudando apenas a razão óleo água na inversão, por este motivo foi apresentado apenas as microscopias do tratamento 5.

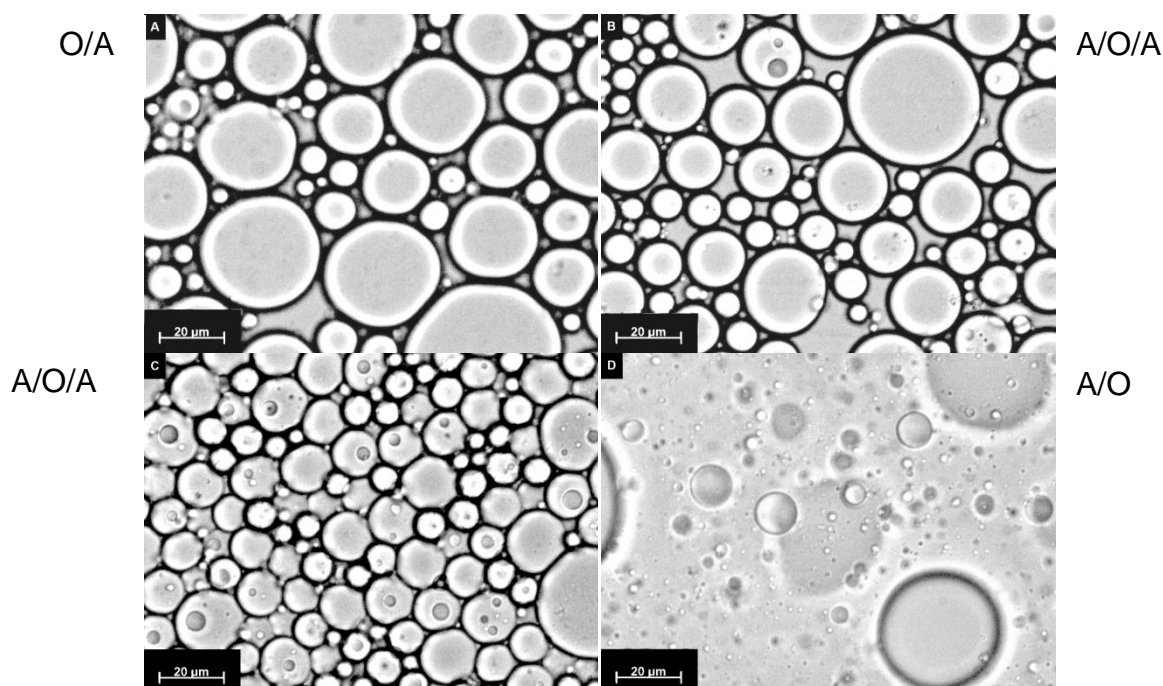


FIGURA 27 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES COM 2 % (m/v) DE TWEEN 80, AGITAÇÃO DE 4000 RPM, APROXIMAÇÃO DE 1008X. (A) EMULSÃO O/A COM 70 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); (B) EMULSÃO O/A COM 75 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); (C) EMULSÃO O/A COM 80 % (v/v) DE FASE OLEOSA (DISPERSA); E (D) EMULSÃO A/O COM 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA (CONTÍNUA).

Na figura acima pode-se acompanhar o que ocorre com as emulsões quando é diminuída a porcentagem de água até que ela se torne A/O. Inicialmente, Figura 27A, as gotas da emulsão apresentam tamanho grande, em seguida, Figura 27B, vão diminuindo seu tamanho e ocorre a formação de emulsão múltipla (A/O/A). Devido a pequena quantidade de fase interna, as gotas de óleo vão ocupando um volume maior, e as gotas de água aumentam na fase interna da emulsão múltipla, Figura 27C. Quando o volume de fase aquosa diminui ainda mais, a água torna-se a

fase dispersa, Figura 27D. Após a inversão as gotas de água apresentam tamanho bastante reduzido (até 5 μm), porém baixa estabilidade, coalescendo rapidamente.

O tamanho de gotas é influenciado por diversos fatores, como agitação, tipo e concentração de tensoativo, composição das fases, relação óleo água, entre outros. Na Figura 27, também é possível perceber que nas mesmas condições de preparo, a emulsões com 80 % (v/v) (Figura 27C) de fase interna possui diâmetro de gota menor que as com menor quantidade de fase interna (Figura 27A e 27B). Quando esta emulsão é formada como A/O, as gotas de água são bem menores, porém elas rapidamente coalescem, formando gotas com diâmetro superior a 20 μm , resultando na separação das fases.

Quanto maior a taxa de cisalhamento fornecida para a formação das emulsões menor o tamanho de gota formado, pois a energia fornecida ao sistema faz com que possa ser formada uma área interfacial maior entre as gotas. A Figura 28 mostra emulsões nas mesmas condições de preparo 2 % (m/v) de Tween 80, com 25 % (v/v) de fase oleosa, logo após preparo, variando apenas a velocidade de agitação em 4000 e 9000 rpm, onde é possível perceber a diminuição do tamanho de gota com o aumento da agitação. Na Figura 28A, observa-se a presença de gotas com diâmetro superior a 20 μm , já na Figura 28B, todas as gotas são menores que 20 μm .

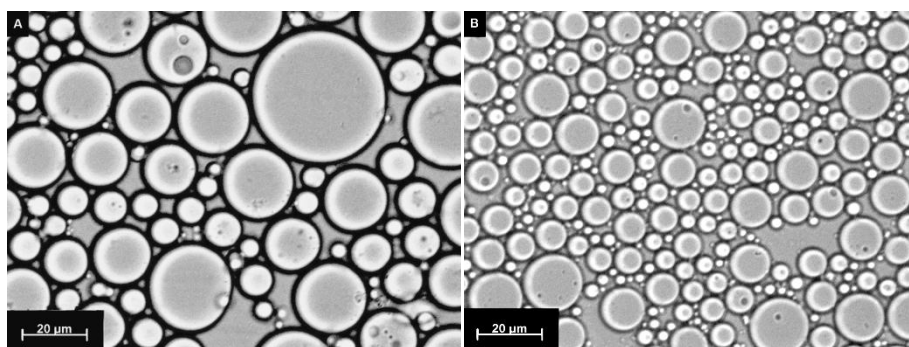


FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DE EMULSÕES O/A PREPARADAS POR TRÊS MINUTOS, COM 2 % (m/v) DE TWEEN 80, COM 75 % (v/v) DE FASE OLEOSA LOGO APÓS PREPARO. (A) AGITAÇÃO DE 4000 rpm; (B) AGITAÇÃO DE 9000 rpm

4.4.4 Comportamento reológico durante a inversão

Na Figura 29 podem ser observadas as curvas de viscosidade para emulsões com 70, 75, 80, 85 e 90 % (v/v) de fase oleosa, para o tratamento 8 do planejamento fatorial (p. 40) (5 % de Tween 80, a 9000 rpm). As emulsões com 70, 75, 80 e 85 % (v/v) de fase oleosa são O/A, enquanto que a com 90 % (v/v) de fase oleosa é A/O.

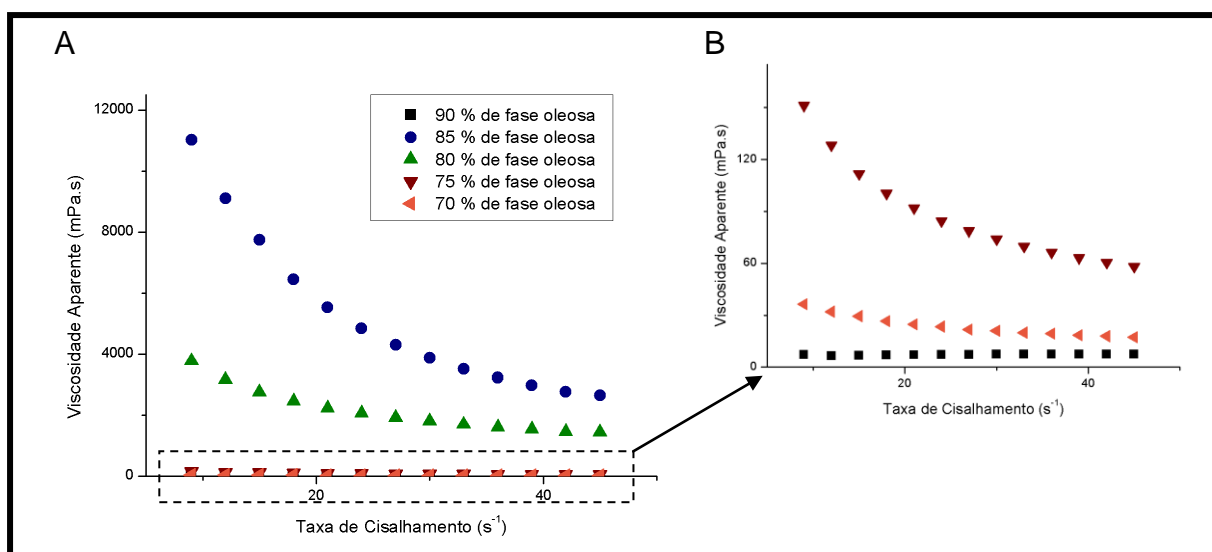


FIGURA 29 - CURVAS DE VISCOSIDADE PARA EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80 A 9000 rpm, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FASE OLEOSA, SENDO AS EMULSÕES COM 70, 75, 80 E 85 % (v/v) DE FASE OLEOSA O/A E A COM 90 % (v/v) A/O

Neste trabalho, a emulsão passa de O/A para A/O, com tensoativo hidrofílico (Tween 80), ou seja, passa de A⁻ para B⁻. Antes da inversão ela possui uma viscosidade média, próximo a fronteira de inversão esta viscosidade fica muito alta, assim que a emulsão inverte para A/O sua viscosidade fica baixa. As emulsões em A⁻ são consideradas normais e em B⁻ são consideradas anormais. Salager (1999c) confirma o comportamento apresentado pelas emulsões, através de um mapa formulação-composição em relação a viscosidade.

Em processos como o transporte de emulsões por tubulações, pode ser importante que ela esteja com a viscosidade baixa, porém estável. Neste caso é interessante ter emulsões A/O. Neste trabalho, as emulsões A/O por apresentarem pequena quantidade de fase dispersa, apresentam baixa viscosidade, porém baixa estabilidade também. Para o transporte, portanto, deve-se ter emulsões com baixa

viscosidade e estáveis. Já em produtos finais, é interessante, muitas vezes, que as emulsões apresentem viscosidades mais altas, como é o caso da maionese, para que esta seja aceita pelo consumidor.

4.4.5 Comportamento reológico entre os tratamentos

A seguir nas Figuras 30 e 31 são apresentados os gráficos de curva de fluxo para as emulsões preparadas com lecitina e Tween 80, analisados a 10 e 25 °C.

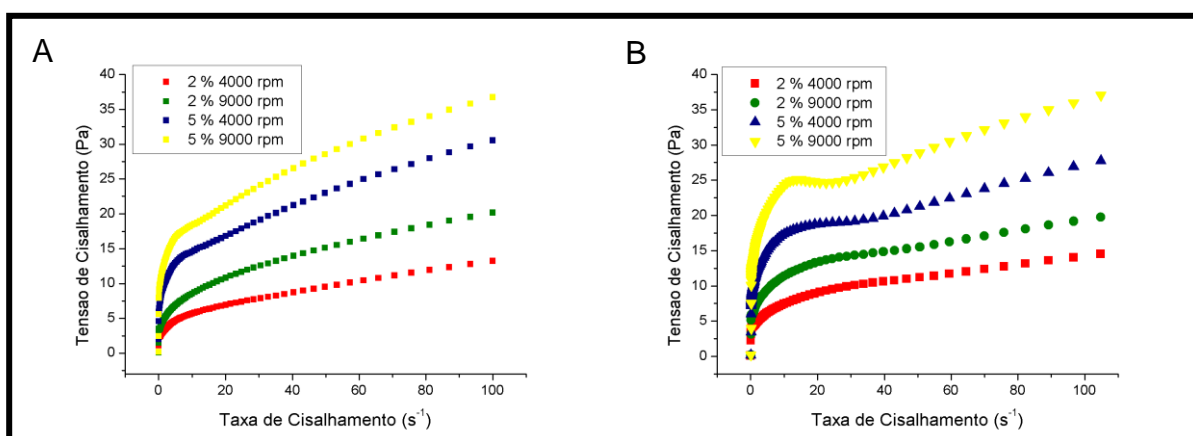


FIGURA 30 - CURVA DE FLUXO PARA EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS NO REÔMETRO MARS II, CONE PLACA COM ÂNGULO DE 2°, A: (A) 10 °C; (B) 25 °C

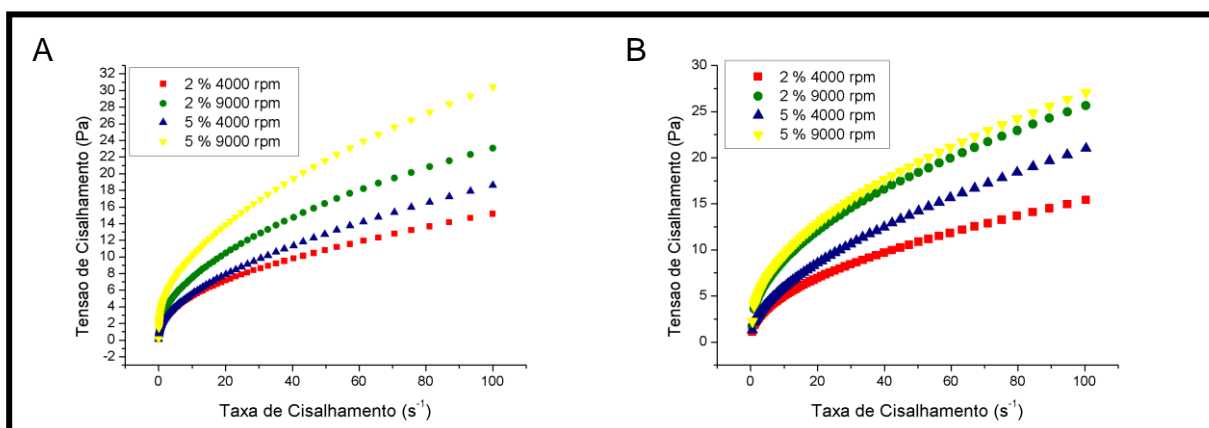


FIGURA 31 - CURVA DE FLUXO PARA EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS NO REÔMETRO MARS II, CONE PLACA COM ÂNGULO DE 2°, A: (A) 10 °C; (B) 25 °C

Os resultados obtidos com as curvas de fluxo foram ajustados pela lei da Potência e pelo modelo de Herschel-Bulkley. Os resultados do índice de consistência (k), índice de comportamento (n), R^2 , chi quadrado (χ^2) e soma do quadrado dos resíduos (SQR) para a lei da Potência são apresentadas na Tabela 9 para a temperatura de 10 °C e na Tabela 10 para a temperatura de 25 °C. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores de tensão inicial (τ_0), índice de consistência (k), índice de comportamento (n), R^2 , chi-quadrado (χ^2) para as temperaturas de 10 e 25 °C respectivamente, para o modelo de Herschel-Bulkley.

TABELA 9 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTENCIA, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 10 °C

| Condição | K (mPa.s ⁿ) | n | SQR | R ² | χ^2 |
|-----------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------|----------|
| Lecitina 2 % 4000 rpm | 2,876±0,048 | 0,311±0,004 | 14,868 | 0,983 | 0,152 |
| Lecitina 2 % 9000 rpm | 4,255±0,063 | 0,325±0,004 | 26,649 | 0,988 | 0,272 |
| Lecitina 5 % 4000 rpm | 8,513±0,117 | 0,255±0,004 | 86,269 | 0,979 | 0,880 |
| Lecitina 5 % 9000 rpm | 11,894±0,153 | 0,234±0,004 | 145,503 | 0,975 | 1,485 |
| Tween 80 2 % 4000 rpm | 1,804±0,012 | 0,460±0,002 | 1,295 | 0,999 | 0,013 |
| Tween 80 2 % 9000 rpm | 2,556±0,016 | 0,476±0,002 | 2,285 | 0,999 | 0,023 |
| Tween 80 5 % 4000 rpm | 1,785±0,016 | 0,504±0,002 | 2,670 | 0,999 | 0,027 |
| Tween 80 5 % 9000 rpm | 3,757±0,044 | 0,448±0,003 | 16,078 | 0,997 | 0,164 |

Nota: K: índice de consistência; n: índice de comportamento; SQR: soma dos quadrados dos resíduos; χ^2 : qui-quadrado.

TABELA 10 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DA LEI DA POTENCIA, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 25 °C

| Condição | K (mPa.s ⁿ) | n | SQR | R ² | χ^2 |
|-----------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------|----------|
| Lecitina 2 % 4000 rpm | 3,926±0,101 | 0,293±0,006 | 72,890 | 0,973 | 0,744 |
| Lecitina 2 % 9000 rpm | 6,506±0,131 | 0,260±0,005 | 115,601 | 0,976 | 1,179 |
| Lecitina 5 % 4000 rpm | 9,848±0,254 | 0,247±0,006 | 420,852 | 0,956 | 4,284 |
| Lecitina 5 % 9000 rpm | 13,718±0,298 | 0,221±0,005 | 535,941 | 0,957 | 5,583 |
| Tween 80 2 % 4000 rpm | 1,538±0,013 | 0,503±0,002 | 3,366 | 0,999 | 0,034 |
| Tween 80 2 % 9000 rpm | 2,983±0,023 | 0,469±0,002 | 8,643 | 0,999 | 0,088 |
| Tween 80 5 % 4000 rpm | 1,603±0,016 | 0,561±0,002 | 7,638 | 0,999 | 0,078 |
| Tween 80 5 % 9000 rpm | 2,976±0,497 | 0,488±0,003 | 45,847 | 0,997 | 0,468 |

Nota: K: índice de consistência; n: índice de comportamento; SQR: soma dos quadrados dos resíduos; χ^2 : qui-quadrado.

TABELA 11 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 10 °C

| Condição | τ_0 (mPa) | K (mPa.s ⁿ) | n | SQR | R ² | χ^2 |
|-----------------------|-------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------|----------|
| Lecitina 2 % 4000 rpm | 1,422±0,084 | 1,516±0,076 | 0,436±0,011 | 5,587 | 0,993 | 0,058 |
| Lecitina 2 % 9000 rpm | 1,932±0,100 | 2,430±0,091 | 0,435±0,008 | 7,805 | 0,996 | 0,080 |
| Lecitina 5 % 4000 rpm | 3,488±0,382 | 5,012±0,373 | 0,352±0,015 | 60,339 | 0,986 | 0,622 |
| Lecitina 5 % 9000 rpm | 4,852±0,553 | 6,479±0,545 | 0,334±0,016 | 106,752 | 0,982 | 1,101 |
| Tween 80 2 % 4000 rpm | -0,284±0,023 | 2,041±0,027 | 0,436±0,003 | 0,648 | 0,999 | 0,007 |
| Tween 80 2 % 9000 rpm | 0,207±0,042 | 2,392±0,036 | 0,489±0,003 | 1,859 | 0,999 | 0,019 |
| Tween 80 5 % 4000 rpm | 0,364±0,028 | 1,514±0,022 | 0,538±0,003 | 1,046 | 0,999 | 0,011 |
| Tween 80 5 % 9000 rpm | 1,080±0,068 | 2,873±0,056 | 0,503±0,004 | 5,093 | 0,999 | 0,052 |

Nota: τ_0 : tensão inicial; K: índice de consistência; n: índice de comportamento; SQR: soma dos quadrados dos resíduos; χ^2 : qui-quadrado.

TABELA 12 - PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA O MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY, PARA AS EMULSÕES ANALISADAS A 25 °C

| Condição | τ_0 (mPa) | K (mPa.s ⁿ) | n | SQR | R ² | χ^2 |
|------------------------|-------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------|----------|
| Lecitina, 2 % 4000 rpm | 2,848±0,132 | 1,495±0,096 | 0,453±0,011 | 21,933 | 0,992 | 0,226 |
| Lecitina, 2 % 9000 rpm | 3,920±0,258 | 2,945±0,213 | 0,386±0,012 | 53,579 | 0,989 | 0,552 |
| Lecitina, 5 % 4000 rpm | 6,823±0,518 | 3,576±0,410 | 0,410±0,020 | 255,141 | 0,973 | 2,630 |
| Lecitina, 5 % 9000 rpm | 7,609±0,987 | 6,525±0,868 | 0,333±0,022 | 428,802 | 0,966 | 4,514 |
| Tween 80, 2 % 4000 rpm | 0,625±0,027 | 1,243±0,013 | 0,538±0,002 | 0,586 | 0,999 | 0,006 |
| Tween 80, 2 % 9000 rpm | 1,106±0,049 | 2,409±0,025 | 0,504±0,002 | 1,525 | 0,999 | 0,016 |
| Tween 80, 5 % 4000 rpm | 0,860±0,017 | 1,266±0,007 | 0,601±0,001 | 0,293 | 0,999 | 0,003 |
| Tween 80, 5 % 9000 rpm | 2,212±0,113 | 1,926±0,051 | 0,560±0,004 | 11,132 | 0,999 | 0,115 |

Nota: τ_0 : tensão inicial; K: índice de consistência; n: índice de comportamento; SQR: soma dos quadrados dos resíduos; χ^2 : qui-quadrado.

Para comparação dos ajustes dos modelos de lei da Potência e Herschel-Bulkley também são apresentados gráficos de valor predito *versus* valor observado para a tensão de cisalhamento, na Figura 32 para a lecitina analisada a 25 °C, preparado na condição de agitação a 9000 rpm a 5 % (m/v), escolhido por apresentar o menor valor de R² pelo modelo de Herschel-Bulkley, e na Figura 33 para o Tween 80, em condições iguais a lecitina.

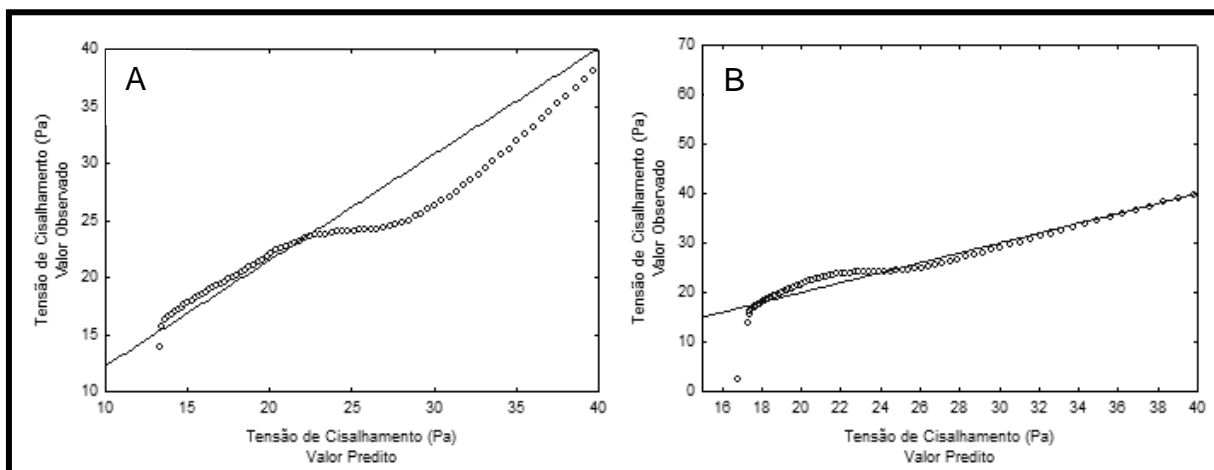


FIGURA 32 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO *VERSUS* VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE LECITINA A 9000 rpm, ANALISADAS A 25 °C. (A) LEI DA POTÊNCIA; (B) MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

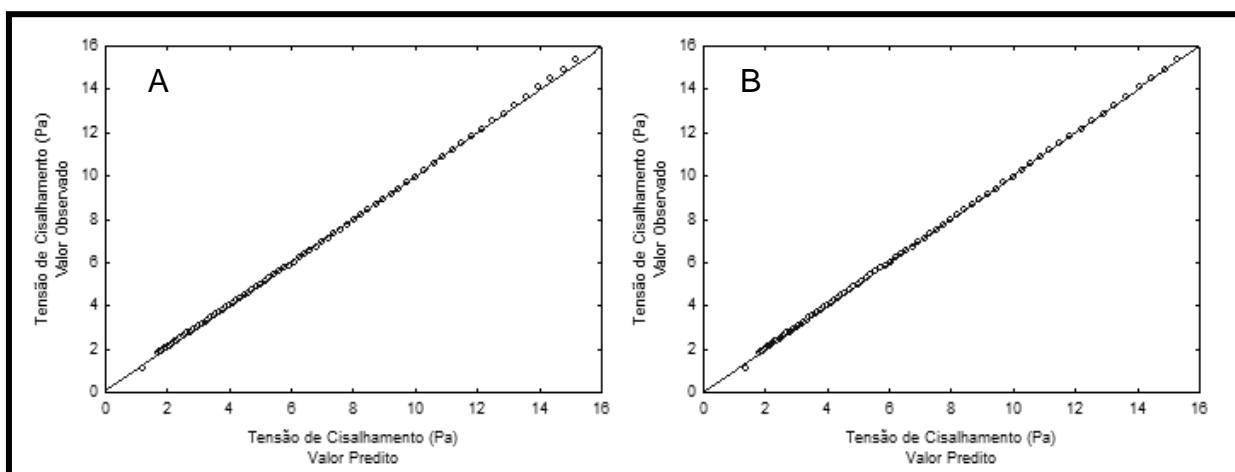


FIGURA 33 - GRÁFICO DE VALOR PREDITO *VERSUS* VALOR OBSERVADO PARA TENSÃO DE CISALHAMENTO DAS EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % (m/v) DE TWEEN 80 A 9000 rpm, ANALISADAS A 25 °C. (A) LEI DA POTÊNCIA; (B) MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

De acordo com as tabelas anteriores e as Figuras 32 e 33 observa-se que o modelo de Herchel-Bulkley teve maior ajuste que o modelo da lei da Potência, principalmente quando comparada as emulsões contendo lecitina. Porém para os dois modelos o ajuste teve R^2 superior a 0,95 para todas as amostras.

O modelo de Herchel-Bulkley por considerar o valor de da tensão inicial (τ_0), teve melhor ajuste nas curvas de fluxo. Todas as emulsões apresentaram comportamento não-Newtoniano, com índice de comportamento $0 < n < 1$.

As emulsões com lecitina tiveram sua tensões iniciais variando de 1,422 a 7,609 Pa, superiores aquelas encontradas quando usado Tween 80. Também é possível perceber, no caso da lecitina que tanto o aumento da concentração do tensoativo quanto o aumento da agitação, ocasionam um aumento na tensão inicial.

Portanto as emulsões com maior tensão inicial foram as preparadas com 5 % de lecitina a 9000 rpm. A temperatura também influenciou na tensão inicial. Com o aumento da temperatura a tensão inicial também aumentou.

As curvas de viscosidade são apresentadas a seguir, nas Figuras 34 e 35 para as emulsões preparadas com lecitina e Tween 80.

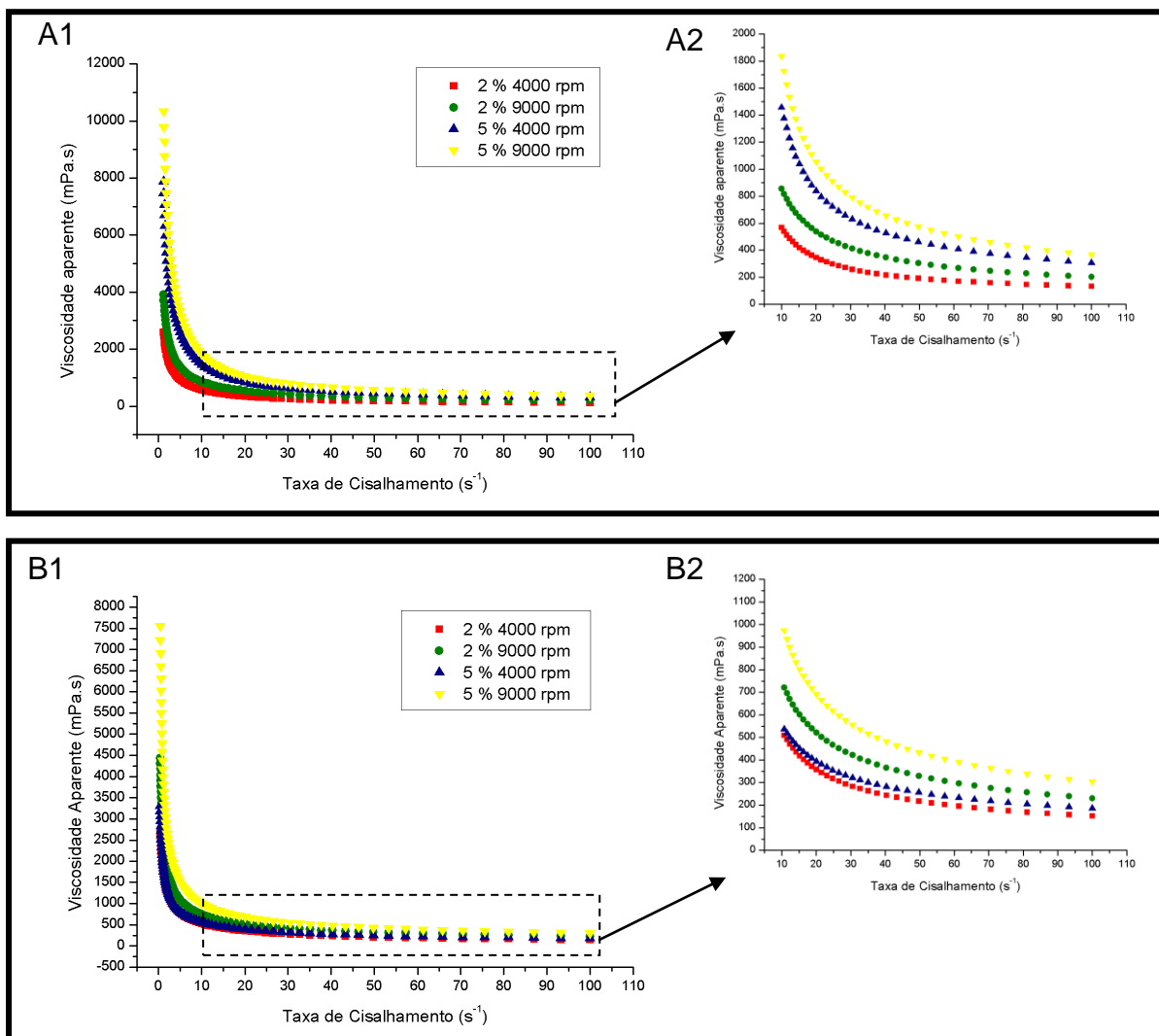


FIGURA 34 - CURVA DE VISCOSIDADE OBTIDA EM REÔMETRO MARS II CONE PLACA, A 10 °C, PARA EMULSOES COM: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80, SENDO: (A1) IMAGEM INTEIRA PARA LECITINA; (A2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA LECITINA; (B1) IMAGEM INTEIRA PARA O TWEEN 80; (B2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA O TWEEN 80

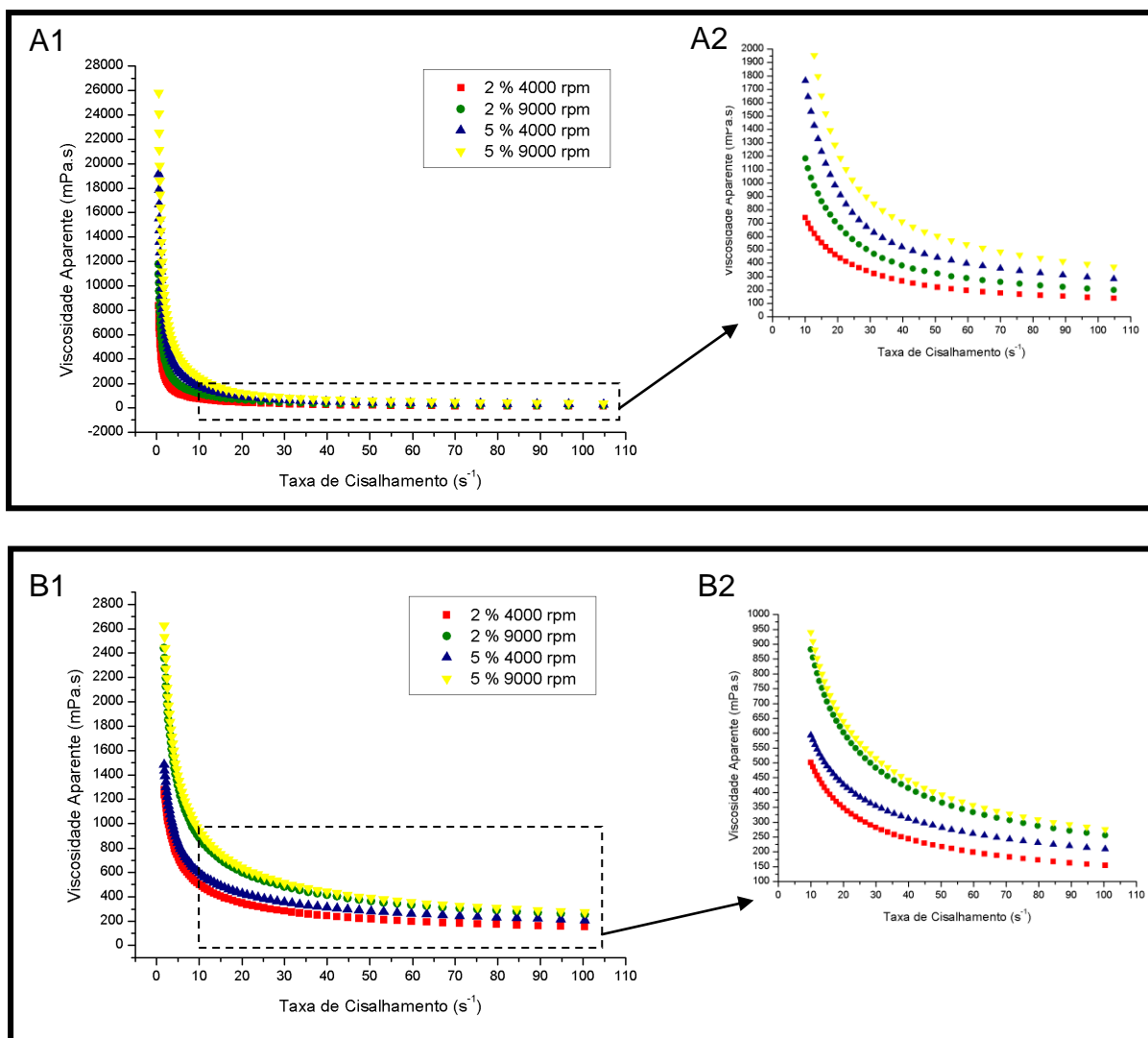


FIGURA 35 - CURVA DE VISCOSIDADE OBTIDA EM REÔMETRO MARS II CONE PLACA, A 25 °C, PARA EMULSOES COM: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80, SENDO: (A1) IMAGEM INTEIRA PARA LECITINA; (A2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA LECITINA; (B1) IMAGEM INTEIRA PARA O TWEEN 80; (B2) AUMENTO NA PARTE DESTACADA PARA O TWEEN 80

Assim, confirmando o que foi apresentado pelos modelos da Lei da Potência e Herschel Bulkley, as curvas de viscosidade são características de fluidos pseudoplásticos, pois a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Para McClements (1999), a explicação do comportamento encontrado é o fato de que as baixas taxas de cisalhamento não são suficientes para romper os agregados moleculares. Ao aumentar a taxa de cisalhamento as forças hidrodinâmicas irão causar a separação dos agregados diminuindo a viscosidade.

Nas Tabelas 13, 14, 15 e 16 é apresentada a comparação entre as viscosidades aparentes de as oito condições dos tratamentos, nas taxas de cisalhamento de 1, 10 e 100 s⁻¹, para 10 e 25 °C.

TABELA 13 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $10 \text{ }^\circ\text{C}$

| Condição | Viscosidade Aparente (mPa.s) | | |
|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 1 s^{-1} | 10 s^{-1} | 100 s^{-1} |
| 2 % 4000 rpm | 2880,05 | 567,16 | 132,43 |
| 2 % 9000 rpm | 4326,24 | 855,24 | 201,83 |
| 5 % 4000 rpm | 8804,01 | 1455,81 | 305,60 |
| 5 % 9000 rpm | 11541,05 | 1836,66 | 367,40 |

TABELA 14 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $10 \text{ }^\circ\text{C}$

| Condição | Viscosidade Aparente (mPa.s) | | |
|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 1 s^{-1} | 10 s^{-1} | 100 s^{-1} |
| 2 % 4000 rpm | 1832,93 | 529,46 | 151,72 |
| 2 % 9000 rpm | 2786,92 | 748,66 | 230,71 |
| 5 % 4000 rpm | 1985,70 | 555,90 | 186,18 |
| 5 % 9000 rpm | 4179,76 | 1012,95 | 304,16 |

TABELA 15 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM LECITINA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$

| Condição | Viscosidade Aparente (mPa.s) | | |
|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 1 s^{-1} | 10 s^{-1} | 100 s^{-1} |
| 2 % 4000 rpm | 4214,88 | 740,13 | 123,39 |
| 2 % 9000 rpm | 6466,76 | 1183,16 | 175,41 |
| 5 % 4000 rpm | 10486,88 | 1764,88 | 301,51 |
| 5 % 9000 rpm | 14482,01 | 2474,71 | 379,74 |

TABELA 16 - COMPARAÇÃO DAS VISCOSIDADES APARENTES A 1 s^{-1} , 10 s^{-1} E 100 s^{-1} DAS EMULSÕES PREPARADAS COM TWEEN 80, EM DIFERENTES CONDIÇÕES, ARMAZENADAS A $25 \text{ }^\circ\text{C}$

| Condição | Viscosidade Aparente (mPa.s) | | |
|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 1 s^{-1} | 10 s^{-1} | 100 s^{-1} |
| 2 % 4000 rpm | 1709,66 | 501,33 | 154,39 |
| 2 % 9000 rpm | 3359,51 | 882,80 | 255,42 |
| 5 % 4000 rpm | 2004,47 | 593,40 | 209,08 |
| 5 % 9000 rpm | 3706,21 | 939,82 | 276,21 |

Nas Tabelas 13, 14, 15 e 16 pode-se ver que cada tensoativo tem comportamento diferenciado com o aumento de sua concentração nas emulsões. A

viscosidade das emulsões com lecitina assim como a estabilidade, tem maior influencia da concentração, enquanto que as com Tween 80 tem maior influencia da velocidade de agitação em que são preparadas.

A variação na temperatura causou pequenas alterações, porém sem seguir uma relação, sendo mais significativa a variação da viscosidade frente às diferentes condições de preparo.

4.4.6 Comportamento reológico oscilatório

As varreduras de tensão foram realizadas a 1 Hz para obtenção da região viscolástica linear, da qual foi determinada a tensão de 0,2 Pa para realização das varreduras de frequência.

As varreduras de frequência são apresentadas a seguir, nas Figuras 36 e 37 para as emulsões preparadas com lecitina e Tween 80.

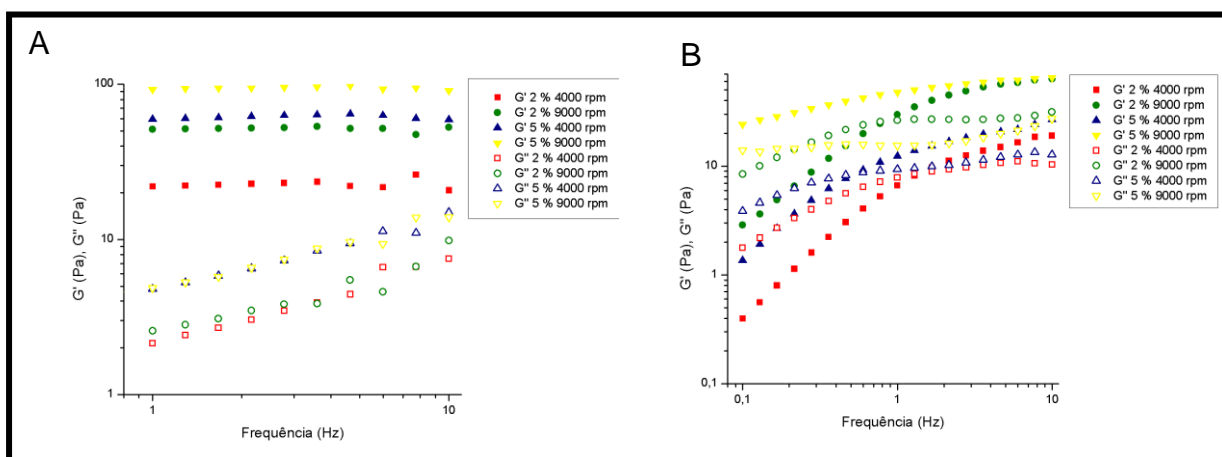


FIGURA 36 - VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA EMULSÕES PREPARADAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS A 10 °C: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80

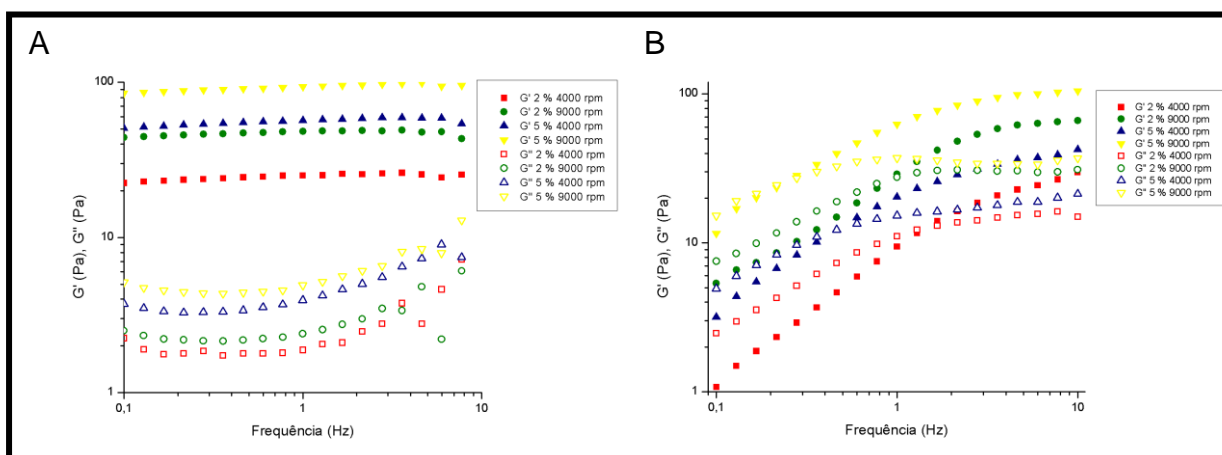


FIGURA 37 - VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA EMULSÕES PREPARADAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E AGITAÇÕES, ANALISADAS A 25 °C: (A) LECITINA; (B) TWEEN 80

O comportamento apresentado pelas emulsões a 10 e a 25 °C foi similar, de acordo com as Figuras 36 e 37. As emulsões com lecitina tiveram durante toda a varredura de frequência valores de G' (módulo elástico) superior ao módulo viscoso, em pelo menos uma ordem de grandeza. Isto indica que as emulsões com lecitina possuem características mais próximas a sólido, do que a líquido, em toda a faixa de frequência analisada. Este comportamento é correspondente ao comportamento de gel rígido.

As emulsões com Tween 80 apresentaram inicialmente o valor de G'' (módulo viscoso) superior a G' (módulo elástico), após determinada frequência, o módulo elástico apresentou valores superiores, apenas a emulsões preparada de acordo com o tratamento 8 do delineamento experimental não apresentou este comportamento na frequência analisada, sendo o valor de G' superior em toda a faixa. Portanto em frequências baixas estas emulsões apresentam caráter líquido, mais viscosas que elásticas, até uma determinada frequência, no qual os dois módulos se cruzam. A partir desta frequência as emulsões passam a ter o comportamento mais próximo a sólido, mais elástico. Este comportamento é encontrado para soluções concentradas.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho foram:

- O AMMO não ocasiona a inversão da emulsão, porém atua como tensoativo. A estabilidade das emulsões preparadas com AMMO aumenta com o aumento da sua concentração na emulsão. As emulsões com até 6 % (m/v) apresentaram comportamento reológico Newtoniano. As emulsões com 7, 8, 9 e 10 % (m/v) de AMMO apresentaram comportamento pseudoplástico; com a microscopia foi possível visualizar o aumento do tamanho de gotas devido a coalescência, após 24 horas do preparo das emulsões;
- A temperatura de inversão de fases para o Tween 80 foi igual a $98,5 \pm 0,71$ °C, enquanto que para o Span 80 foi igual a $49 \pm 1,41$ °C, portanto, a utilização do Tween 80 é preferível ao Span 80 em emulsões que passem pelo processo de aquecimento. Este fato, portanto, deve ser levado em conta na formulação de emulsões alimentícias que precisam ser aquecidas sem perda da estabilidade
- As emulsões com 2 % (m/v) de lecitina apresentaram intervalos de inversão de 80 a 82,5 % (v/v) de fase oleosa, enquanto que as preparadas com 5 % (m/v) apresentaram intervalo de inversão entre 82,5 e 85 % (v/v), a agitação não teve grande influencia para inversão, não alterando este intervalo;
- As emulsões com Tween 80 tiveram intervalo de inversão com menor quantidade de fase aquosa que as com lecitina. Para o Tween 80 a agitação teve maior influencia que a concentração de tensoativo. As emulsões preparadas a 4000 rpm inverteram no intervalo de 82,5 a 85 % (m/v) de fase oleosa, enquanto que as emulsões preparadas a 9000 rpm tiveram seu intervalo de inversão entre 85 e 87,5 % (m/v);
- As emulsões com 2 % (m/v) de Tween 80 apresentam maior estabilidade do que as emulsões com 2 % (m/v) de lecitina. As emulsões com 5 % (m/v) de lecitina apresentaram maior estabilidade que as com Tween 80 quando preparadas a 4000 rpm, e estabilidade igual quando preparadas a 9000 rpm. A medida que a quantidade de fase aquosa diminui, aumenta a estabilidade das emulsões até a inversão. Após a inversão, as emulsões apresentam pouca estabilidade;
- Com base nas micrografias obtidas nos experimentos de inversão catastrófica, observou-se que logo antes de inversão as emulsões apresentam tamanho de

gotas menores e mais uniformes que as com maior quantidade de fase aquosa, em todos os tratamentos do delineamento experimental. As emulsões preparadas logo antes do ponto de inversão também apresentaram maior viscosidade e estabilidade;

- Tanto as emulsões preparadas com Tween 80 quanto às preparadas com lecitina apresentaram comportamento pseudoplástico, tendo suas curvas de fluxo melhor ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley. Na reologia oscilatória as emulsões preparadas com lecitina apresentaram comportamento correspondente a gel rígido e as emulsões preparadas com Tween 80 comportamento de soluções concentradas.
- A escolha do tensoativo deve estar de acordo com as características desejadas no produto final. A lecitina é estável em altas concentrações (5 % m/v), e nessas concentrações fornece maior viscosidade que o Tween 80, e pode ser preferida por ser considerada um constituinte natural do óleo de soja, removido na etapa de degomagem. O Tween 80 proporciona que emulsões com menores concentrações de tensoativo sejam formadas, sendo apenas necessária maior agitação para produção. Em menores quantidades este tensoativo produz emulsões mais viscosas que a lecitina. Ambos os tensoativos podem ser utilizados para produção de emulsões.

REFERÊNCIAS

ANTON, N; VANDAMME, T. F. Nano-emulsions and Micro-emulsions: Clarifications of the Critical Differences. **Pharm. Res.** v. 28, p. 978-985, 2011.

ARAUJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática.** 3. ed. Viçosa: UFV, 2004.

ARIYAPRAKA, S; DUNGAN, S. R. Influence of surfactant structure on the contribution of micelles to Ostwald ripening in oil-in-water emulsion. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 343, p. 102-108, 2010.

BARNES, H. A; HUTTON, J. F; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology.** Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1989.

BARROS, A. C. F. *et al.* **Caracterização reológica de polpa de goiaba – aplicação de métodos inversos.** Trabalho apresentado no V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Salvador, 2008.

BINKS, B. P. **Modern aspects of emulsion science.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998.

BIRDS, R. B; STEWART, W. E; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena.** New York: Wiley, 1960.

BOUCHAMA, F. *et al.* On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v.231, p.11-17, 2003.

BRAUMER, N; ULLMANN, A. Modeling of phase inversion phenomenon in two-phase pipe-flows. **International Journal of Multiphase Flow.** v. 28, p. 1177-1204, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade para Óleos Vegetais Refinados. **Diário Oficial da União,** Brasília, Seção 1, p. 140.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução nº 492, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade para Óleos Vegetais Refinados. **Republicada no Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1, p. 82-87.

BRUMMER, R. **Rheology Essential of Cosmetics and Food Emulsions**. Berlim: Springer, 2006.

CASSON, N. **A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, in rheology of dispersions suspensions**. New York: Pergamon Press, 1959.

CHANAMAI, R; McCLEMENTS, D. J. Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, p. 53-58, 2004.

DALGLEISH, D. G. Food emulsions—their structures and structure-forming properties. **Food Hydrocolloids**. v. 20, n. 4, p. 415-422, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

FERNADEZ, P. *et al.* Nano-emulsion formation by phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, p. 53-58, 2004.

FERREIRA, G. M. **Estudos das propriedades reológicas do sistema polpa de cupuaçu – Biopolímeros**. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GOFF, H. D. Colloidal aspect of ice cream – a review. **International Dairy Journal**, v. 7, p.363-373, 1997.

GRIFFIN, W. C. Classification of surface-active agents by HLB. **J. Soc. Cosmet. Chem.** v. 1, p. 311–326, 1949.

GROENEWEG, F. *et al.* On the mechanism of the inversion of emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 76, p.55-63, 1998.

HAMINIUK, C. W. I. **Estudo do comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e sistemas pécticos de polpas de morango, amora-preta e**

framboesa. Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado. Curitiba – PR, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4 ed. São Paulo, 2004.

IZQUIERDO,P; *et al.* Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method. **Langmuir.** v. 18, 26-30, 2002.

JOSCELYNE, S. M; TRÄGÅRDH, G. Membrane emulsification - a literature review. **Journal of Membrane Science.** v. 169, p. 107-117, 2000.

JURADO, E. *et al.* Estimation of the distribution of droplet size, interfacial area and volume in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 295, p. 91-98, 2007.

LEAL-CALDERON, F; SCHMITT, V; BIBETTE J. **Emulsion Science:** Basics Principles. 2nd ed. New York: Springer, 2007.

LEAL-CALDERON, F; TRIVILLIERS, F; SCHMITT, V. Structured emulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science.** v. 12, p. 206-212, 2007.

MA, L; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Review: rheological properties of food gums and food gum mixtures. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos,** v.33, p.133-163, 1993.

McCLEMENTS, D. J; COUPLAND, J. N. Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 117, p. 161-170, 1996.

McCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions:** Principles, Practice and Techniques. New York: CRC Press, 1999.

_____. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** v. 47, p.611-649, 2007.

MELO; K. S; FIGUEIRÊDO, R. M. F; QUEIROZ, A. J. M. Comportamento reológico da polpa de buriti com leite. **Revista de Biologia e Ciência da Terra,** v. 8, p.197-206, 2008.

MERCK. **840123 Span® 80**. Germany, 2012a. (Informação do produto)

MERCK. **822187 Tween® 80**. Germany, 2012b. (Informação do produto)

MERRYWEATHER, L. M. *et al.* **Dictionary of Food Science and Technology**. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

MILLER, D. J; HENNING, T; GRÜNBEIN, W. Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant - a technique for making cosmetics products. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183-185, p. 681-688, 2001.

MIZRAHI, S., BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice e: mathematical treatment. **Journal of Texture**. v.1, p.69-79, 1972.

MORAIS, J. M. **Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O/A em etapa única empregando óleo de canola e tensoatino não-iônico derivado de óleo de rícino**. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

MORRISON, I. D; ROSS, S. **Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams**. New York: Wiley, 2002.

NAZIR, A; SCHROËN, K; BOOM, R. Premix emulsification: A review. **Journal of Membrane Science**. v. 362, p. 1-11, 2010

NGAN, K. H. *et al.* Effect of glycerol addition on phase inversion in horizontal dispersed oil–water pipe flows. **Experimental Thermal and Fluid Science**. v. 35, p. 628-635, 2011.

NI, X; ZANG, Y; MUSTAFA, I. An investigation of droplet size and size distribution in methylmethacrylate suspensions in a batch oscillatory-baffled reactor. **Chemical Engineering Science**. v. 53, p. 2903-2919, 1998.

NORTON, I. T; SPYROPOULOS, F; COX, P. W. Effect of emulsifiers and fat crystals on shear induced droplet break-up, coalescence and phase inversion. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 1521-1526, 2009.

OLIVEIRA, K. H; SOUZA, J. A. R; MONTEIRO, A. R. Caracterização reológica de sorvetes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, p.592-298, 2008.

PAL, R. Rheology of simple and multiple emulsion. **Current Opinion and Colloid and Interface Science**, v. 16, p.41-60, 2011.

PASQUALI, R. C; TAUROZZI, M. P; BREGNI, C. Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 356, p. 44–51, 2008.

PIANOVSKI, A. R. *et al.* Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões múltiplas O/A/O com óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*). **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, n. 2, p. 155-159, 2008.

PIELA, K, *et al.* On the phase inversion process in an oil–water pipe flow. **International Journal of Multiphase Flow**. v. 34, p. 665-677, 2008.

_____. Influence of a surfactant or salt on phase inversion in a water-oil pipe flow. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 87, p. 1466-1470, 2009.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. v. 29, p. 755-760, 2006.

RAO, M. A. **Handbook of Food Engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.

_____. **Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications**. 2nd ed. New York: Springer, 2007.

ROBINS, M. M; WATSON, A. D; WILDE, P. J. Emulsions – creaming and rheology. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 7, n. 5-6, p. 419-425, 2002.

RUCKEINSTEIN, E. Microemulsions, Macroemulsions, and the Bancroft Rule. **Langmuir**. v. 12, p. 6351-6353, 1996.

SALAGER, J. L. **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte: Introducción y Conceptos de Formulación Físicoquímica**. 2.ed. Universidade de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, (Cuaderno FIRP S747-A), 1999a.

SALAGER, J. L. **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte:** Propiedades de las Emulsiones y su Medición. 2.ed. Universidad de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, (Cuaderno FIRP S747-B), 1999b.

SALAGER, J. L. **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte:** Efectos de La Formulación. 2.ed. Universidad de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, (Cuaderno FIRP S747-C), 1999c.

SALAGER, J. L, *et al.* Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 39, p. 2665-2676, 2000.

SALAGER, J. L, *et al.* Using emulsion inversion in industrial processes. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 108-109, p. 259-272, 2004.

SALAGER, J. L. Emulsion Phase Inversion Phenomena. In: SJÖBLOM, J. **Emulsion and Emulsion Stability.** 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

SCHARMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry.** 2nd ed, Karlsruhe, Alemania, 2000.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions:** Fundamentals and applications in the petroleum industry. Washington: American Chemical Society, 1992.

_____. **Emulsions, Foams and Suspension:** Fundamentals and Application. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

SENZEL, A. J. Newburger's manual of cosmetic analysis. Washington: Association of Official Analytical Chemists, Cap.4, p.32, 1977.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S.J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering theory and laboratory experiments.** United States of America: Wiley-Interscience, 2000, 348p.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry.** 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SHINODA, K; ARAI, H. The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 68, p. 3485-3490, 1964.

SHINODA, K. The comparison between the PIT system and the HLB-value system to emulsifier selection. **Proceedings of the 5th International Congress of Surface Activity**, Barcelona, Spain. v. 2, p. 275-283, 1969.

SHINODA, K; SAITO, H. The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT- method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 30, p. 258-263, 1969.

SHOGREN, R. L. *et al.* Distribution of Octenyl Succinate Groups in Octenyl Succinic Anhydride Modified Waxy Maize Starch. **Starch/Stärke**, v.52, p. 196-204, 2000.

SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. Nova Iorque: CRC Press, 2001.

SOLANS, C. *et al.* Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 10, p. 102-110, 2005.

SOUZA, T. A. **Inversão de emulsão de petróleo usando partículas sólidas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, 2^a Ed. Freeman Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418p. 1996.

SUN, R; SHOOK, C. A. Inversion of heavy crude oil-in-brine emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 14, p. 169-182 1996.

TABILO-MUNIZAGA, G; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TADROS, T. F. **Rheology of Dispersions: Principles and Applications**. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.

TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 99, p.175-185, 1995.

TESCH, S; GERHADS, C; SCHUBER, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p.167-174, 2002.

THAKUR, R, K. *et al.* Spectrophotometric method associated with formulation scans for application of hydrophilic–lipophilic deviation concept in food emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, p. 469-474, 2007a.

_____. Formulation–composition map of a lecithin-based emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 310, p.55-61, 2007b.

_____. Dynamic emulsification and catastrophic phase inversion of lecithin-based emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, p.285-293, 2008.

TYRODE, E; *et al.*, Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 3. Conditions for Triggering the Dynamic Inversion and Application to Industrial Processes. **Ind Eng Chem Res**. v. 42, p. 4311-4318, 2003.

VAESSEN, G. E. J; STEIN, H. N. The Applicability of Catastrophe Theory to Emulsion Phase Inversion. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 178, p. 378-387, 1995.

VAN DER GRAF, S; SCHOËN, C. G. P. H; BOOM, R. M. Preparation of double emulsion by membrane emulsification – a review. **Journal of Membrane Science**. v. 251, p. 7-15, 2005.

VASCONCELOS, A. F. F; GODINHO, O. E. S. Uso de métodos analíticos convencionais no estudo da autenticidade do óleo de copaíba. **Química Nova**. v. 25, p. 1057-1060, 2002.

WHITEHURST, R. J. **Emulsifiers in Food Technology**. Northampton: Blackwell Publishing, 2004.

ZAMBRANO, N. *et al.* Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 1. Effect of the Water-to-Oil Ratio Rate of Change on the Dynamic Inversion Frontier. . **Ind Eng Chem Res**. v. 42, p. 57-61, 2003.

APÊNDICE

RESULTADOS DE ESTABILIDADE

TABELA 17 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0,1 | 0,3 | 1,0 | 0 | 0* | 0,1* |
| 4 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 0* | 0,1* | 0,4* |
| 24 | 0,9 | 1,2 | 3,0 | 0,3* | 0,5* | 1,4* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 18 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|-------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0* |
| 4 | ** | ** | ** | 0* | 0* | 0,1* |
| 24 | 1,5 | 1,5 | 3,0 | 0,25* | 0,4* | 0,7* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 19 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0* |
| 4 | ** | 1,5 | 1,8 | 0* | 0* | 0* |
| 24 | ** | 1,6 | 2,1 | 0* | 0* | 0,1* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 20 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0* |
| 4 | ** | ** | ** | 0* | 0* | 0* |
| 24 | ** | ** | ** | 0* | 0* | 0,1* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 21 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|-------------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | 0,6 | 0 | 0 | 0,1 |
| 24 | ** | ** | 1,0 A/0,1 O | 0 | 0,1 | 0,75 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 22 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | ** | ** | 0 | 0 | 0,1 | 0,15 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 23 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|-------------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 |
| 24 | ** | 0,6 A/0,5 O | 0* | 0 | 0 | 0,6 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 24 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 25 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|-------------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | 0,35 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | 0,45* | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | ** | 0,5 A/0,5 O | 0 | 0 | 0 | 0,1 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 25 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|-------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 0 | 0,1 | 0,2 |
| 24 | 0,9 | 1,2 | 3,0 | 0,1* | 0,55* | 1,2* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 26 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0,1 |
| 24 | ** | 1,5 | 1,8 | 0 | 0,4 | 0,3* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 27 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | ** | 0* | 0 | 0* |
| 24 | ** | 1,5 | 1,8 | 0* | 0* | 0* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 28 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE LECITINA DE SOJA, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | ** | 0* | 0* | 0* |
| 24 | ** | ** | ** | 0* | 0* | 0* |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 29 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | ** | 0 | 0 | 0 |
| 24 | ** | ** | ** | 0 | 0,1 | 0,5 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 30 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 2 % DE TWEEN 80, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | ** | ** | 0 | 0 | 0,05 | 0,1 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 31 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 4000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|--------------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | ** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | ** | 0* | 0 | 0 | 0,1 |
| 24 | ** | 0,45 A/0,5 O | 0* | 0 | 0,1 | 0,25 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.

TABELA 32 - VOLUME DE FASES SEPARADO LOGO APÓS PREPARO E NOS TEMPOS DE 1, 4 E 24 HORAS, EM EMULSÕES PREPARADAS COM 5 % DE TWEEN 80, A 9000 RPM, COM DIFERENTES VOLUMES DE FASE AQUOSA: COM 5, 10 E 15 % DO TIPO A/O E COM 20, 25 E 30 % DO TIPO O/A, ARMAZENADAS A 10 °C

| Tempo (horas) | Volume separado (mL/10 mL) | | | | | |
|------------------|----------------------------|--------------|------|------|------|------|
| | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | ** | 0,25 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | ** | 0,25* | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | ** | 0,25 A/0,5 O | 0 | 0 | 0 | 0,05 |

* Emulsões que apresentaram gotas de óleo na superfície, em quantidade inferior a 0,1 mL.

** Emulsões em que ocorreu a separação de fases, mas estas continuaram mescladas, impossibilitando quantificar o volume separado.