

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE HOMOGENEIZAÇÃO NA ESTABILIDADE FÍSICA DE EMULSÃO

LUCAS DOS S. **VARGETTE**¹; JORGE M. **HASHIMOTO**²; ALFREDO A. **VITALI**³

Nº 11222

RESUMO

O estudo convencional da estabilidade física de emulsão pode ser substituído por um método que demande menos tempo para sua avaliação, sendo isso de grande interesse, dado o dinamismo existente entre as diferentes áreas de conhecimento, tanto na ciência pura, quanto na ciência aplicada à engenharia. Almejou-se neste trabalho, através da utilização de uma centrífuga com um disco acoplado ao eixo do motor, simular diferentes valores de força da aceleração da gravidade "(g)" e submeter às emulsões distintas condições de forças gravitacionais "(g)", de maneira a obter em um curto espaço de tempo resultados da avaliação de estabilidade física de emulsões. Em paralelo trabalhou-se em uma metodologia pioneira de medição de desestabilização física por microscopia, utilizando-se o diâmetro de micelas de gordura fotografadas, como parâmetro de comparação entre diferentes amostras, buscando-se a obtenção de níveis ótimos de composição que resultassem em emulsões com boa estabilidade física, utilizando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR).

ABSTRACT

The conventional study of the physical stability of emulsion can be replaced by a method that requires less time for their evaluation. This is of great interest to the industries that work with emulsions, given the dynamism between the different areas of knowledge, both in pure science, applied science and engineering. One hopes this work, through the use of a centrifuge with a disc attached to the motor shaft, simulating different strength values of the acceleration of gravity "(g)" and submit to the emulsions

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Química, UNICAMP, Campinas-SP, lucasvargette@gmail.com.

² Orientador: Pesquisador, GEPC/ITAL, Campinas-SP.

³ Colaborador: Pesquisador, GEPC/ITAL, Campinas-SP.

different conditions of gravitational forces "(g)" in order to obtain in a short time of the assessment of physical stability of emulsions. The work was to develop different formulations of emulsions, to obtain optimal levels of composition that resulted in emulsions with good physical stability, using the Response Surface Methodology (RSM). Then the method was subjected to validation.

INTRODUÇÃO

As emulsões podem ser encontradas em produtos industrializados, sejam de gênero alimentício, como margarinas, manteigas, leites, molhos entre outros, ou da indústria de limpeza e cosmética, como cremes em geral, sabonetes, detergentes e sabões. O que é comum em ambos é a estreita relação existente entre a vida útil de um produto e a estabilidade de sua fase dispersa. Dessa forma, percebe-se que há um grande interesse no estudo desses sistemas coloidais particulares, que são as emulsões, tanto pela ciência, quanto pela engenharia aplicada, em um estudo voltado mais especificamente sobre a estabilidade desses sistemas, sendo complementar a esses estudos o desenvolvimento de métodos rápidos, versáteis e de alta correlação com o armazenamento sob condições normais, ou comerciais de pressão, temperatura e força de aceleração gravitacional. As emulsões são misturas contendo água e óleo que de alguma forma conseguem se manter em fase única, devido a diversos fatores, como a natureza dos compostos em emulsão, a natureza dos compostos que colaboram para uma maior estabilidade da fase dispersa da emulsão (denominados emulsificantes), a temperatura e a pressão. A estabilidade das emulsões pode variar enormemente e é de grande interesse controlar esses fatores de modo que se maximize a estabilidade física de um sistema coloidal em estudo.

MATERIAL E MÉTODOS

As metodologias utilizadas sofreram várias modificações durante a pesquisa, sendo que os métodos descritos a seguir se referem à última fase do projeto de pesquisa.

Primeiramente foram preparados 19 ensaios, conduzidos conforme o delineamento central composto rotacional com três fatores ou variáveis independentes: a porcentagem de óleo na amostra e a concentração dos emulsificantes Alkest TW 60 e Alkest TW 80 K.

Tabela 1. Variáveis independentes codificadas

Variáveis	Níveis				
	- α	-1	0	1	+ α
X ₁ = óleo (%)	1	4,65	10	15,35	19
X ₂ = Alkest TW 60	0,050	0,111	0,200	0,289	0,350
X ₃ = Alkest TW 80 K	0,050	0,111	0,200	0,289	0,350

Tabela 2. Delineamento Experimental

Tratamento	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Óleo (%)	TW 60	TW 80 K
1	-1	-1	-1	4,65	0,111	0,111
2	1	-1	-1	15,35	0,111	0,111
3	-1	1	-1	4,65	0,289	0,111
4	1	1	-1	15,35	0,289	0,111
5	-1	-1	1	4,65	0,111	0,289
6	1	-1	1	15,35	0,111	0,289
7	-1	1	1	4,65	0,289	0,289
8	1	1	1	15,35	0,289	0,289
9	-1,682	0	0	1,00	0,200	0,200
10	1,682	0	0	19,00	0,200	0,200
11	0	-1,682	0	10,00	0,050	0,200
12	0	1,682	0	10,00	0,350	0,200
13	0	0	-1,682	10,00	0,200	0,050
14	0	0	1,682	10,00	0,200	0,350
15	0	0	0	10,00	0,200	0,200
16	0	0	0	10,00	0,200	0,200
17	0	0	0	10,00	0,200	0,200
18	0	0	0	10,00	0,200	0,200
19	0	0	0	10,00	0,200	0,200

A preparação das amostras se consistiu do processo de pesagem, seguido do processo de mistura, realizado pelo agitador mecânico (IKA RW 20 DIGITAL), do processo de homogeneização realizado pelo equipamento (St Regis - Modelo 3 DDL Stainless Multi-flo).

Após o preparo os ensaios foram subdivididos em quatro lotes. Os lotes A e B foram armazenados na câmara à temperatura ambiente de 25±1°C, em provetas de 250 mL e frascos pré-formas de PET e lotes C e D na câmara de germinação (ADAMO, temperatura de 37±1°C) apenas em frascos pré-formas.

Método convencional de avaliação de estabilidade física: Decantação Simples

Optou-se pela avaliação da estabilidade física nas provetas de 250 mL, devido a formação de três diferentes fases de separação em algumas amostras analisadas. Na parte superior das provetas ocorreu o acúmulo de óleo na superfície das emulsões, sendo possível em alguns casos, observar uma pequena diferença existente na tonalidade entre a parte superficial (mais opaca), e o restante da amostra (mais translúcida), sendo essa diferença tão sutil que tornava impossível sua visualização em fotos digitais. Na parte inferior das provetas ocorreu o acúmulo de água e foi possível observar na maioria das amostras a diferença de tonalidade existente entre o fundo da proveta (mais translúcida) e o restante da amostra (mais opaca), sendo que essa diferença era mais nítida e foi possível visualizá-la nas fotografias.

A comparação entre a estabilidade física dos ensaios ocorreu com a medição da altura da fase na superfície (em mm) e do volume fase inferior (em mL).

Análise da estabilidade física de emulsões por microscopia:

O armazenamento em pré-formas de garrafas PET, seguido de avaliações da estabilidade física por microscopia foi realizado em paralelo com a avaliação da estabilidade física em provetas, devido à dificuldade na comparação da estabilidade física por decantação simples.

Uma alíquota de cada tratamento das emulsões armazenadas em pré-formas foi coletada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, em seguida uma gota foi depositada sobre uma lâmina e cuidadosamente foi sobreposta uma lamínula à gota, evitando a formação e o acúmulo de bolhas.

Utilizou-se o microscópio eletrônico Zeiss Axiolab, com a objetiva com aumento de 40 vezes, acoplado à câmera Leica DFC 280, juntamente com o software gerenciador de imagens Leica IM50, para se realizar a visualização das dimensões e distribuição das micelas de gorduras, seguida da captura e edição dessas imagens.

Avaliação de estabilidade física por método acelerado de avaliação

O aparato para a realização do teste acelerado, no interior da centrífuga, consiste na instalação de um fotodiodo a 71,5 mm do centro de um disco de policarbonato, cuja raio interno livre é de 80 mm, fixo em um suporte próximo a parte inferior do disco e um fotorresistor, fixo no mesmo suporte, mas na parte superior do

disco, com os pares alinhados. Os feixes de luz emitidos pelos fotodiodos atravessam o disco atingindo os fotorresistores, que os convertem em resistência elétrica.

Como a resistência elétrica é inversamente proporcional à luminosidade que atinge o fotorresistor, no início do teste já com emulsão no interior do disco a resistência elétrica é alta, assim ao se conectar o Multímetro digital Minipa ET-2615A, para coletar os dados, obtêm-se a curva de desestabilização da amostra, à medida que ocorre a separação.

A avaliação de estabilidade física por método acelerado foi realizada baseada nas respostas obtidas pela análise por microscopia, optando pelo tratamento com resultado estatístico significativos.

Estabeleceu-se como padrão de duração dos testes o período de 60 minutos, pois ao se realizar o teste em 30 minutos não ocorreu uma estabilização na leitura e ao se realizar um ensaio com o período de 120 minutos, observou-se que no período de 60 minutos obteve-se uma estabilização na leitura.

Ao acionar a centrífuga diretamente a rede elétrica, com a frequência de 60 Hz, o disco atinge a rotação de aproximadamente 3600 RPM, o que equivalente a uma força de 1195,31 g, na extremidade da cavidade interna do disco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de estabilidade física por decantação simples

Ocorreu grande dificuldade na avaliação visual da separação física nas provetas, devido à grande estabilidade que as emulsões apresentaram e em alguns casos a grande semelhança entre a tonalidade das duas diferentes fases, tanto na parte superior quanto na inferior da proveta. Observou-se que ocorreram nas amostras 5, 8 e 9 a evaporação de água da emulsão, apesar das provetas serem fechadas com rolhas.

Devido a essa dificuldade na avaliação da estabilidade física nas provetas e também por possível evaporação da água, optou-se pelo uso de pré-formas para armazenamento, seguido de avaliações da estabilidade física por microscopia, em paralelo com a avaliação da estabilidade física em provetas, buscou-se métodos mais precisos de avaliação.

Análise da estabilidade física por microscopia:

Na análise por microscopia, foi obtidos dados estatisticamente significativos em todos os quatro lotes (A, B, C e D), possibilitando a análise estatística desses resultados através da análise de regressão.

O modelo matemático definido pela regressão linear do tratamento que apresentou valores de resposta estatisticamente significativos (Lote A) apontou as formulações 10 e 15 como as que apresentaram o menor e o maior diâmetro dos glóbulos de gordura, respectivamente. Considera-se a emulsão com maior estabilidade aquelas que mantiveram durante o armazenamento menores diâmetros dos glóbulos de gordura.

$$\text{Trat A} = 2,20 + 1,78X_1 + 0,81X_1^2 + 1,25X_2^2 - 1,18X_3 + 1,11X_3^2 + 0,42X_1.X_2 - 1,44X_1.X_3$$

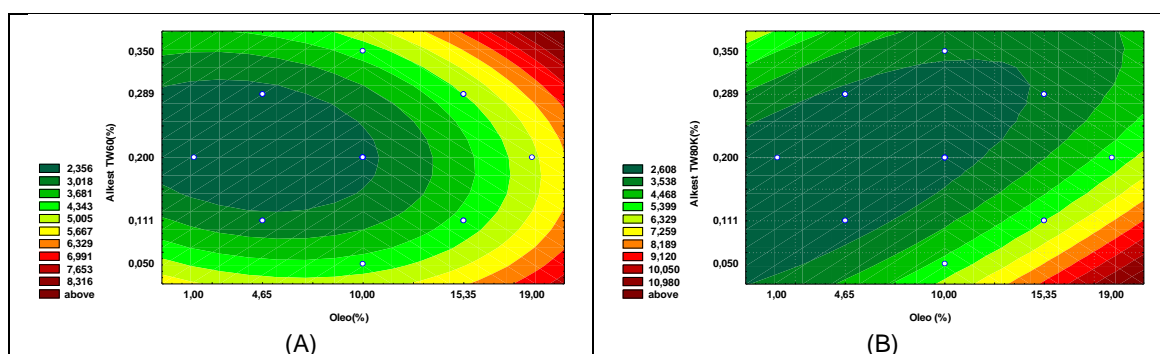


Figura 1. Gráficos da curva de nível da superfície de resposta obtida pela interação das variáveis (a) X1 (óleo) e X2 (Alkest TW 60) e (b) X1 (óleo) X3 (Alkest TW 80K) no tratamento A.

Análise da estabilidade física por método acelerado de avaliação:

Baseado nas análises por microscopia foram escolhidas as amostras mais e menos estável para se comparar suas curvas de desestabilização no método acelerado de separação através da simulação de valores de força gravitacional superior a gravidade normal. O gráfico abaixo ilustra a maior estabilidade física existente na amostra 15, em comparação a amostra 10. Observa-se que a resistência proporcionada pela amostra 15 é superior durante toda a análise, o que indica que uma menor intensidade luminosa atingiu o fotorresistor durante todo o monitoramento, devido ao seu menor acúmulo de água na cavidade interna do disco provocado pela força “g”.

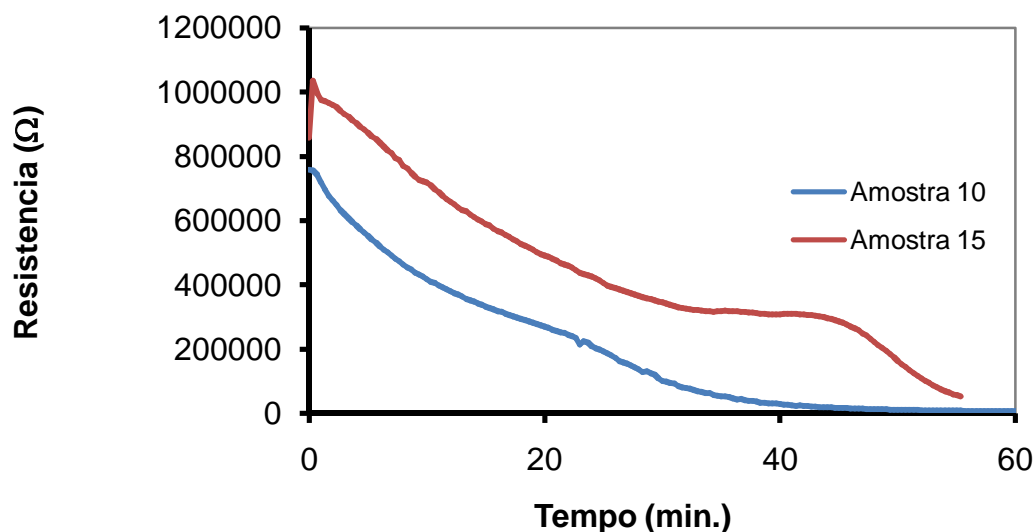


Figura 2. Gráfico da comparação da desestabilização física das emulsões das amostras 10 e 15 pelo método acelerado de avaliação.

CONCLUSÃO

A análise de avaliação de estabilidade física por decantação à gravidade normal não é um método eficiente para avaliar a estabilidade de emulsões para a concentração, tipos de emulsificantes e óleo estudados.

A metodologia desenvolvida para a avaliação de estabilidade física por microscopia, apresentou resultados significativos estatisticamente, ao ser aplicada em conjunto com o delineamento central composto rotacional (DCCR), sendo capaz de fornecer os níveis ótimos das variáveis estudadas para a estabilidade física de emulsão.

O método acelerado de avaliação de estabilidade física apresentou várias mudanças desde o início da pesquisa, aprimorando a sensibilidade da medição da desestabilização das emulsões, permitindo avaliar diferenças entre emulsões de boa estabilidade física.

Dessa forma, o método de avaliação por microscopia e o método acelerado de avaliação de estabilidade física apresentaram resultados satisfatórios, existindo a possibilidade do aprimoramento dessas metodologias para o estudo da influência de diferentes variáveis na estabilidade física de emulsões.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida.

Ao GEPC – ITAL, pela oportunidade de estágio.

REFERÊNCIAS

- ACTON, J. C. & Saffle, R. L. Stability of oil in water emulsions. **Journal of Food Science**, 5: 852 – 859p. 1970.
- ARTEAGA, G.E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M.C. et al. Systematic experimental designs for product formula optimization. **Trends in Food Science and Technology**, v.5, n.8, p. 243-254, 1994.
- EERIKAINEN, T.; LINKO, P. Extrusion, cooking modeling, control, and optimization. In: MERCIER, et al. (Ed.) **Extruding cooking**. Saint Paul: AACC, 1989. p. 157-204.
- FOX, Robert W. Introdução a Mecânica dos Fluidos. Trad. de Koury R. N.N. 5. ed. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos**, 2001. 505p.
- GIOVANNI, M. Response surface methodology and product optimization. **Food Technology**. 1983. v. 37.
- GREGORY, J. Crit. Rev. Environ. Control 19:185. 1989.
- GRUPO ULTRA, Divisão Química. O sistema HLB: Um guia para economizar tempo na seleção de emulsionantes. [s.n.t.].
- HALLIDAY, D. Física. Trad. de Pacheco P. M. C. L. [et al]. 5. ed. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos**, c2003. 4 v.
- HARPER, J.M. Extrusion of Foods. Boca Raton: **CRC Press**, 1981. 2v.
- HASHIMOTO, J. M. Utilização da Tecnologia dos Métodos Combinados na Conservação do Leite de Coco. **Campinas: [s.n.]**, 2005. 2005. 134-145p.
- JOGLEKAR, A.M.; MAY, A.T. Product excellence through design of experiments. **Cereal Foods World**, v.32, n.12, p.857-868, 1987.
- KISSEL, L.T. Optimization of white layer cake formulations by a multiple-factor experimental design. **Cereal Chemistry**, v.44, n.3, p.253-268, 1967.
- MIRANDA, M.Z. Efeito do tempo de germinação do trigo e das variáveis de extrusão na qualidade tecnológica e nutricional de farinha integral. **Campinas: [s.n.]**, 1998 p.38-39.
- OLKKU, J., HAGQUIST, A., LINKO, P. Steady-state modeling of extrusion cooking by RSM. In: JOWITT, R. (Edit) **Extrusion cooking technology**. London: Elsevier, 1984. p.27.
- PFEILSTICKER, N.C. Algumas Considerações Sobre Relés Fotoelétricos. **CENTRAIS ELÉTRICAS DE MINS GERAIS S.A. - CEMIG - Trabalho para o Tema III do VI Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica - Manaus**, 1973.
- RODRIGUEZ, M. I.; IEMMA A. F. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS: Uma estratégia sequencial de planejamentos. 1. ed. Campinas: **Casa do Pão**, 2005. 326 p.
- SCHIOZER, D. Mecânica dos Fluidos. 2. ed. Rio de Janeiro : **LTC**, 1996. 2v.
- SHAMES, I.H. Mecânica dos Fluidos. Trad. de Amorelli M. O. C. São Paulo: **E. Blucher**, 1991. 2v.
- SHERMAN, P. Accelerated tests of emulsion stability. **Soap Perfumery Cosmetics**. 44: 693 - 699, 1971.
- SJÖBLOM J. Emulsions and emulsions stability. 2.ed. Boca Raton: **Taylor & Francis**, 2006. v.132