

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GERSON LOPES TEIXEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE EMULSÕES  
DE GORDURA DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) COM DIFERENTES  
TENSOATIVOS

CURITIBA

2014

GERSON LOPES TEIXEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE E DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE  
EMULSÕES DE GORDURA DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) COM  
DIFERENTES TENSOATIVOS

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em Engenharia  
de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia,  
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosemary Hoffmann  
Ribani.

CURITIBA

2014

À minha mãe Francisca por todo o amor e carinho e por sempre me apoiar e guiar em todas as minhas decisões.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por iluminar meus caminhos onde quer que eu vá, e por me guiar durante todas as jornadas às quais escolhi enfrentar.

Aos meus pais Antonio e Francisca Teixeira, que mesmo distantes sempre me apoiaram em minhas decisões e acreditaram em meu potencial.

À Doutoranda e amiga Luana Bosmuler Züge pelo auxílio em todo o desenvolvimento do projeto do mestrado e em tudo o que precisei.

Aos meus amigos de turma Rafael Ferreira, Caroline Goltz, Cíntia Misugi, Leomara Ribeiro, Daniela de Araújo, Lizandra Savi e Aline da Rosa pela força, apoio, amizade e por suportar minhas reclamações.

Às minhas amigas Tâmara Amorim, Camila Aringhieri, Taliane Alves e Nathália da Silva, que à distância sempre acreditaram em mim, às vezes mais do que eu mesmo, me incentivando sempre.

Ao Emultec (Laboratório de Emulsões) na pessoa da Profa. Dra. Agnes de Paula Scheer pela estrutura laboratorial sem a qual não teria sido possível a realização desta pesquisa.

À minha orientadora Profa. Dra. Rosemary Hoffmann Ribani pela paciência e por estar sempre à disposição para sanar dúvidas além de me guiar na trilha feita durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Fernando Voll e à Dra. Lilian Cocco pelas contribuições durante o exame de qualificação, às quais ajudaram a engrandecer o trabalho.

À Profa. Dra. Joana Léa Meira Silveira por ter cedido seu laboratório e o reômetro para realização das análises, além da imensa contribuição no tratamento dos dados.

Ao LACAUT, em nome do Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e à técnica de laboratório Márcia Regina Stofela Hamerski pelo auxílio com o Rancimat.

Aos servidores Paulo, Patrícia, Andréia, Marcelo e Sheila, pela disposição em ajudar sempre que possível.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À FECAT pela doação da matéria-prima.

“O sábio procura aprender sempre  
mais. O tolo já está satisfeito com  
sua própria ignorância.”  
Provérbio de Salomão

## RESUMO

Um dos grandes objetivos no estudo de emulsões é encontrar novas alternativas para melhorar sua estabilidade e propriedades físicas. A gordura de cupuaçu tem sido utilizada ao longo dos últimos anos em diversos produtos inovadores devido às suas características físico-químicas e biológicas serem muito similares às da manteiga de cacau, porém a grande maioria das pesquisas com essa matriz é focada na área cosmética, deixando a indústria alimentícia defasada nos quesitos de processos de produção e transformação. Sabe-se que as emulsões são amplamente utilizadas nos mais diversos campos da indústria de alimentos como insumo para produção de gêneros alimentícios, sendo largamente aceita como matriz de produtos como maioneses, sorvetes, produtos de panificação entre outros. Deste modo, este trabalho desenvolveu sete tipos de emulsões utilizando a gordura de cupuaçu como matriz graxa principal de suas composições, sendo seis com a utilização de tensoativos (Tween 60, Tween 80 e Tween 85, com proporção de 0,5 e 1,5% m/v) e uma sem tensoativo, a fim de investigar a influência dos surfactantes nas propriedades reológicas e na estabilidade das emulsões, bem como a capacidade emulsificante da própria gordura. Os testes de condutividade, estabilidade, microscopia ótica, reologia e Rancimat foram utilizados na caracterização das emulsões. As emulsões contendo tensoativos alcançaram maiores níveis de estabilidade, menores tamanhos de gotas e maior consistência. A amostra contendo 0,5% m/v de Tween 60 obteve melhor desempenho geral nos ensaios. As análises reológicas mostraram que é possível obter formulações consistentes com menores quantidades de tensoativo e que o comportamento reológico das emulsões foi adequadamente descrito pelos modelos de Ostwal-de Waelle, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi-Berk, porém nem todas as emulsões tiveram comportamento adequadamente representado pelo modelo de Bingham, tendo exibido caráter pseudoplástico. Estas emulsões também apresentaram o módulo de armazenamento superior ao de perda, tendo, portanto comportamento de gel forte.

Palavras-chave: *Theobroma grandiflorum*, Gordura de Cupuaçu, Reologia, Tween 60, Tween 80, Tween 85.

## ABSTRACT

One of the biggest objectives in emulsion study is to find new alternatives to improve their stability and physical properties. The cupuassu fat has been used over the past few years in various innovative products because of its physicochemical and biological characteristics are very similar to those of cocoa butter, but the vast majority of research in this array is focused in the cosmetics area, leaving food industry lagged in the requirements of processes of production and processing. It is known that emulsions are widely used in various fields of the food industry as a feedstock for producing foodstuffs and is widely accepted as a matrix of products such as mayonnaise, ice cream, bakery products and other. Thus, in this study seven types of emulsions were developed using cupuassu fat as their main matrix grease, six of them using surfactants (Tween 60, Tween 80 and Tween 85 with a ratio of 0.5 and 1.5 wt %) and one with no surfactant, in order to investigate the influence of the surfactants on the rheological properties and stability of the emulsions, as well as the emulsifying capacity of its own fat. Tests for conductivity, stability, optical microscopy, rheology and Rancimat were used for the emulsions characterization. The emulsions containing higher levels of surfactants achieved higher stability, smaller droplet size and greater consistency. The sample containing 0.5 wt % of Tween 60 showed the best overall performance in the tests. Rheological analysis showed that it is possible to obtain consistent formulations with lower amounts of surfactant and that the rheological behavior of the emulsions were adequately described by the Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley, Casson and Mizrahi-Berk models, but not all emulsions had behavior adequately represented by the Bingham model, having exhibited pseudoplastic character. These emulsions also showed the storage modulus higher than its loss modulus and therefore exhibited strong gel behavior.

Keywords: *Theobroma grandiflorum*, Cupuassu Fat, Rheology, *Tween 60*, *Tween 80*, *Tween 85*.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA DE CUPUAÇU .....	22
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DE CUPUAÇU E CACAU .....	23
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS DA GORDURA DE CUPUAÇU E MANTEIGA DE CACAU .....	24
TABELA 4 – VALORES DE BALANÇO HIDROFÍLICO/LIPOFÍLICO (BHL) RELACIONADOS À SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL.....	29
TABELA 5 – MODELOS REOLÓGICOS UTILIZADOS NO AJUSTE DE CURVAS DE FLUXO .....	36
TABELA 6 – TAXA DE SEDIMENTAÇÃO (v) COMO FUNÇÃO DO DIÂMETRO DA GOTÍCULA (d).....	38
TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS DOS TENSOATIVOS .....	42
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DA FASE OLEOSA DAS DIFERENTES AMOSTRAS PREPARADAS CONSIDERANDO CONCENTRAÇÕES DE FASE OLEOSA DE 80% (v/v) EM 200 mL DE VOLUME TOTAL.....	45
TABELA 9 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE, TEOR DE UMIDADE, ACIDEZ E pH REALIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA DE CUPUAÇU.....	49
TABELA 10 – pH APARENTE DA GORDURA DE CUPUAÇU E DAS EMULSÕES COM 80% v/v DE FASE OLEOSA CONTENDO 0,5 E 1,5 % m/v DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85. ....	51
TABELA 11 - VALORES DE PERÍODO DE INDUÇÃO PARA GORDURA DE CUPUAÇU E EMULSÕES CONTENDO 80% v/v DE FASE OLEOSA E ADIÇÃO DE 0,5 E 1,5% m/v DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85 .....	55
TABELA 12 - VALORES DE PERÍODO DE INDUÇÃO PARA MANTEIGA DE CACAU, MARGARINA E MAIONESE .....	56
TABELA 13 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES COM 80% DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm SEM ADIÇÃO DE TENSOATIVO (C80), E COM 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 80, TWEEN 60 E TWEEN 85 .....	60
TABELA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE APARENTE NAS TAXAS DE CISALHAMENTO DE 1, 10, 50 E 100 s <sup>-1</sup> NA GORDURA DE CUPUAÇU E EM EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm,	



UTILIZANDO 0,5 E 1,5 % (m/v) DE TWEEN 80, TWEEN 60 E TWEEN 85 E MEDIDAS A 45 °C.....61

TABELA 15 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA OS MODELOS OSTWALD-DE WAELE (LEI DA POTÊNCIA), HERSCHEL-BULKLEY, CASSON, BINGHAM E MIZRAHI-BERK, PARA A GORDURA DE CUPUAÇU E AS EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85 E ANALISADAS A 45 °C. ....64

TABELA 16 – PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS: MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO ( $G'$ ), DE PERDA ( $G''$ ) E COMPLEXO ( $G^*$ ) A 45 °C E 1 Hz (6,28 rad/s) DE GORDURA DE CUPUAÇU E EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5 % (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85. ....73

TABELA 17 – VALORES DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $G' = a\omega^b$ ) E MÓDULO DE PERDA ( $G'' = c\omega^d$ ) PARA MATERIAIS TÍPICOS: SOLUÇÃO DILUÍDA, SOLUÇÃO CONCENTRADA E GEL.....73

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FRUTO DO CUPUAÇU .....	19
FIGURA 2 – SEMENTES DE CUPUAÇU SECAS E FERMENTADAS .....	20
FIGURA 3 – GORDURA DE CUPUAÇU SÓLIDA A 20 °C (A) E FUNDIDA A 43 °C (B) .....	20
FIGURA 4 – FOTOMICROGRAFIA DE EMULSÃO A/O (A) E O/A (B) .....	25
FIGURA 5 – MECANISMOS DE INSTABILIDADE QUE PODEM OCORRER NAS EMULSÕES .....	26
FIGURA 6 - ESQUEMA DE UM EMULSIFICANTE REPRESENTADO PELAS PARTES HIDROFÍLICA (CABEÇA) E HIDROFÓBICA (CAUDA) .....	28
FIGURA 7 - CURVA DE FLUXO DE UM LÍQUIDO NEWTONIANO.....	31
FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE ACORDO COM O COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	32
FIGURA 9 - VÁRIOS TIPOS DE COMPORTAMENTOS DE FLUXO POSSÍVEIS PARA DIFERENTES MATERIAIS.....	33
FIGURA 10 – GRÁFICO DE ESTABILIDADE x TEMPO MOSTRANDO O ÍNDICE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA PARA ÓLEO DE OLIVA.....	40
FIGURA 11 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS TENSOATIVOS TWEEN 60 (A), TWEEN 80 (B) E TWEEN 85 (C) .....	43
FIGURA 12 – ORGANOGRAMA DAS ETAPAS DA PESQUISA .....	44
FIGURA 13 – (A) TESTE DE ESTABILIDADE EM CENTRÍFUGA E (B) PRESSÃO OSMÓTICA CRÍTICA EM EMULSÕES COM 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60 (T60A E T60B RESPECTIVAMENTE), TWEEN 80 (T80A E T80B RESPECTIVAMENTE), E TWEEN 85 (T85A E T85B RESPECTIVAMENTE). $g_K$ = ACELERAÇÃO GRAVITACIONAL .....	53
FIGURA 14 – (A) AMPLIAÇÃO PARA MAIOR PRECISÃO NA MENSURAÇÃO DO TAMANHO DA GOTA; (B) DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIÇÕES NA IMAGEM COM MÉDIA DE DTG ~10 $\mu$ m; (C) DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIÇÕES NA IMAGEM COM MÉDIA DE DTG ~4 $\mu$ m. ....	57
FIGURA 15 – MICROGRAFIAS DAS EMULSÕES PRODUZIDAS COM GORDURA DE CUPUAÇU CONTENDO 80% DE FASE OLEOSA, SEM ADIÇÃO DE TENSOATIVO (A), E COM TWEEN 60 (B e C), TWEEN 80 (D e E) E TWEEN 85 (F e G) NAS PROPORÇÕES DE 0,5% (IMAGENS DA ESQUERDA) E 1,5% m/v	

(IMAGENS DA DIREITA) DE TENSOATIVO. APROXIMAÇÃO DE 640x; A BARRA DE REFERÊNCIA CORRESPONDE A 20  $\mu\text{m}$ . .....58

FIGURA 16 – CURVAS DE VISCOSIDADE REPRESENTANDO A TAXA DE CISALHAMENTO  $\dot{\gamma}$ , E A DEPENDÊNCIA DA VISCOSIDADE APARENTE  $\eta$ , GRAVADAS A 45 °C NA GORDURA DE CUPUAÇU (GC), EM EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80), E EMULSÕES COM 0,5% (T60A, T80A E T85A) E 1,5% m/v (T60B, T80B E T85B) DE TENSOATIVOS, PRODUZIDAS A 43  $\pm$  2 °C E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 9000 rpm. ....62

FIGURA 17 – CURVAS DE FLUXO AJUSTADAS PELOS MODELOS DE OSTWALD-DE WAELE (A), HERSCHEL-BULKLEY (B), MIZRAHI-BERK (C), CASSON (D) E BINGHAM (E) REPRESENTANDO A TAXA DE CISALHAMENTO E A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO DE CISALHAMENTO, OBTIDAS A 45°C GORDURA DE CUPUAÇU E NAS EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85. ....68

FIGURA 18 – VARREDURAS DE FREQUÊNCIA MOSTRANDO A DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE G' E G" A 45 °C ( $\tau = 1,0 \text{ Pa}$ ) PARA AS EMULSÕES CONTENDO TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85, PREPARADAS COM 0,5 (A) E 1,5% (B) m/v DE TENSOATIVO, A 43  $\pm$  2 °C E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 9000 rpm, EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80) .....70

FIGURA 19 – RAMPAS DE TEMPERATURA EM CICLO DE AQUECIMENTO-RESFRIAMENTO (A = 0,5% m/v TENSOATIVO; B = 1,5% m/v TENSOATIVO; C = GORDURA DE CUPUAÇU) COM TAXA DE INCREMENTO DE 2 °C/min, MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (G') DAS EMULSÕES CONTENDO TWEEN 60 (T60A E T60B), TWEEN 80 (T80A E T80B) E TWEEN 85 (T85A E T85B) EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80). .....71

FIGURA 20 – VISCOSIDADE APARENTE  $\eta_{ap}$  (SÍMBOLOS FECHADOS) E VISCOSIDADE COMPLEXA  $\eta^*$  (SÍMBOLOS ABERTOS) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA  $\omega$  E TAXA DE CISALHAMENTO  $\dot{\gamma}$  PARA A GORDURA DE CUPUAÇU (GC) E EMULSÕES CONTENDO 0,5 E 1,5% m/v DE TWEEN 60 (T60A E T60B), TWEEN 80 (T80A E T80B) E TWEEN 85 (T85A E T85B) EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80). ....74

## LISTA DE SIGLAS

<b>A/O</b>	Água em óleo
<b>BHL</b>	Balanço Hidrofílico Lipofílico
<b>C80</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu sem adição de tensoativo
<b>DTG</b>	Distribuição do Tamanho de Gotas
<b>O/A</b>	Óleo em água
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de Determinação
<b>SQR</b>	Soma dos Quadrados dos Resíduos
<b>T60A</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 60 ( - )
<b>T60B</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 60 ( + )
<b>T80A</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 80 ( - )
<b>T80B</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 80 ( + )
<b>T85A</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 85 ( - )
<b>T85B</b>	Emulsão de gordura de cupuaçu com Tween 85 ( + )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\eta$	viscosidade aparente
$\eta^*$	viscosidade dinâmica complexa
$\tau$	tensão de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
$g_k$	Aceleração gravitacional
$k$	índice de consistência para lei da Potência
$n$	índice de comportamento
$\tau_0$	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
$K_B$	índice de consistência para o modelo de Bingham
$K_{MB}$	índice de consistência para o modelo de Mizrahi-Berki
$k_{0M}$	constante para o modelo de Mizrahi-Berki
$k_{0C}$	constante para o modelo de Casson
$\omega$	frequência
$G'$	módulo de armazenamento
$G''$	módulo de perda
$G^*$	módulo de cisalhamento complexo
$\delta$	ângulo de fase

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1 OBJETIVOS .....	18
1.1.2 Objetivo Geral .....	18
1.1.3 Objetivos Específicos .....	18
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
2.1 CUPUAÇU – POLPA, SEMENTE E GORDURA .....	19
2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DE CUPUAÇU .....	21
2.3 EMULSÕES .....	25
2.4 EMULSIFICANTES, SURFACTANTES OU AGENTES TENSOATIVOS .....	27
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES .....	30
2.5.1 Estabilidade .....	30
2.5.2 Reologia, viscosidade e comportamento de fluidos .....	31
2.5.3 Modelos Reológicos .....	35
2.5.4 Comportamento Viscoelástico .....	36
2.5.5 Microscopia .....	37
2.5.6 Tamanho de gotas .....	37
2.5.7 Condutividade .....	39
2.5.8 Centrifugação .....	39
2.5.9 Índice de Estabilidade Oxidativa por Rancimat .....	40
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	42
3.1 MATERIAL .....	42
3.1.1 Fase aquosa .....	42
3.1.2 Fase Oleosa .....	42
3.1.3 Agentes Tensoativos .....	42
3.2 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO .....	43
3.3 MÉTODOS .....	44
3.3.1 Caracterização da gordura .....	44
a) pH .....	44
b) Acidez .....	44
c) Umidade .....	44
d) Densidade .....	45
e) Viscosidade .....	45
3.3.2 Desenvolvimento das emulsões .....	45

3.3.3 Análises preliminares das emulsões .....	46
I. Reologia Estática .....	46
II. Condutividade .....	46
III. Estabilidade Intrínseca e Estresse Térmico .....	46
3.3.4 Ensaio Finais .....	47
I. Reologia Oscilatória .....	47
II. Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI) – Rancimat .....	47
III. Estabilidade em Centrífuga .....	48
IV. pH aparente .....	48
V. Microscopia .....	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA DE CUPUAÇU .....	49
4.2 TIPO DE EMULSÃO .....	50
4.3 ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES .....	50
4.4 pH APARENTE DAS EMULSÕES .....	50
4.5 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES .....	51
4.5.1 Estabilidade Intrínseca .....	51
4.5.2 Estabilidade em Centrífuga .....	52
4.5.3 Índice de Estabilidade Oxidativa - OSI .....	55
4.6 MICROSCOPIA .....	56
4.7 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....	61
4.7.1 Reologia em Estado Estacionário .....	61
4.7.2 Análise de dados dinâmicos das emulsões .....	69
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O *Theobroma grandiflorum* (cupuaçu) é uma das mais importantes árvores frutíferas da Amazônia brasileira e que concentra sua maior produção nos Estados do Pará e Maranhão. A gordura extraída das suas sementes vem despertando nos últimos anos grande interesse industrial por ter sido evidenciada como um produto de alto valor agregado e com grande potencial de mercado para produtos similares ao chocolate. Esta gordura possui características físico-químicas semelhantes às da manteiga de cacau, porém diferem-se principalmente pelos pontos de fusão (cupuaçu 19-34 °C; cacau 25-35 °C).

As emulsões são produtos que fazem parte de uma ampla gama de alimentos industrializados, quer seja como base ou produto final e o seu desenvolvimento possui como principais agentes lipídicos da fase oleosa os óleos e gorduras vegetais. Estudos envolvendo emulsões são importantes para avaliar o desempenho das formulações propostas e adequar o produto desenvolvido às melhores condições possíveis tanto para a produção industrial, mas também que atendam os requisitos de qualidade que o consumidor exige. Para tal avaliação existem diversos métodos científicos que são capazes de fornecer resultados palpáveis e concretos acerca do comportamento do material produzido.

No desenvolvimento de produtos a estabilidade da emulsão é um dos aspectos principais, pois sua estrutura é termodinamicamente instável, entretanto a estabilidade pode ser melhorada com a utilização de tensoativos. Os métodos mais utilizados para avaliar a estabilidade de emulsões são técnicas reológicas (estática e oscilatória), testes de centrifugação e estresse térmico e este trabalho também fez a utilização do teste Rancimat, para avaliação da resistência à oxidação da gordura e das emulsões.

Tendo em vista a não existência da utilização desta matéria-prima na produção de emulsões alimentícias, este trabalho teve o objetivo de desenvolver emulsões utilizando-a como matéria graxa principal, com a adição de tensoativos Tween 60, Tween 80 e Tween 85, além de uma sem tensoativo a fim de investigar a influência dos surfactantes nas propriedades reológicas e estabilidade das formulações propostas, bem como a capacidade emulsificante da própria gordura.



Desta forma, este estudo se faz importante por estimular o aproveitamento desta matéria-prima que, ainda é pouco utilizada na indústria de alimentos, por meio da produção de emulsões semissólidas, com altos níveis de viscosidade a temperaturas próximas de 43 °C e com textura sólida a temperatura ambiente, similares ao chocolate branco, que podem ser aprimoradas para aplicação em produtos das indústrias de chocolates, confeitos, sorvetes, coberturas de bolo e outros produtos similares.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.2 Objetivo Geral

Utilizar a gordura de cupuaçu no desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões, contendo ou não agentes tensoativos, através da utilização de técnicas sensoriais (textura e cor), ensaios físico-químicos convencionais e reológicos.

### 1.1.3 Objetivos Específicos

Avaliar a estabilidade, comportamento reológico e estrutura microscópica de emulsão de gordura de cupuaçu nas seguintes condições:

- a) sem tensoativo;*
- b) com Tween 60;*
- c) com Tween 80;*
- d) com Tween 85.*

Estudar a influência do tipo de tensoativo empregado no tipo de emulsão formada – água em óleo ou óleo em água (A/O ou O/A) –, no pH aparente, na distribuição do tamanho de gotas, na resistência à oxidação através do teste de Rancimat, no comportamento reológico através de ensaios oscilatórios.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CUPUAÇU – POLPA, SEMENTE E GORDURA

O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) é uma das árvores frutíferas mais populares da Amazônia (AZEVEDO, KOPCAK & MOHAMED, 2003; ALVES, *et al.*, 2006; ALVES, *et al.*, 2007) e seu fruto, o cupuaçu (Figura 1) com dimensões de 12 a 15 cm de comprimento e 10 a 12 cm de diâmetro, peso médio de 1 kg, 30% de polpa e em torno de 35 sementes (LANNES & MEDEIROS, 2003), apresenta vários compostos importantes como ácidos graxos insaturados, aminoácidos e vitaminas (COLOMÉ, *et al.*, 2010). É uma fruta reconhecida por sua polpa cremosa e seu sabor exótico, muito utilizado no Brasil e no Peru para fabricação de sucos, sorvetes, compotas e geleias (GIRALDO-ZUNIGA *et al.*, 2010).



FIGURA 1 - FRUTO DO CUPUAÇU. FONTE: [HTTP://WWW.FRUTOSDOBRASIL.COM.BR](http://www.frutosdobrasil.com.br) (2013)

As sementes (Figura 2) têm um teor de gordura elevado (62%), com características que se assemelham ao da manteiga de cacau e com potenciais aplicações nas indústrias de cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentares (AZEVEDO, KOPCAK & MOHAMED, 2003), porém apesar de constituírem cerca de 20% do peso do fruto e apresentarem alto valor nutritivo, constituem-se em resíduo, sendo praticamente descartadas durante o beneficiamento do fruto (CARVALHO, 2004).

Em função de suas propriedades, a semente é considerada valiosa, pois possui semelhança botânica e química com a semente de cacau, desenvolve um fino e agradável aroma, similar ao do chocolate, quando fermentada, seca e torrada

(LUCCAS, 2001; MARCHESE, 2002; CARVALHO, 2004), possibilitando a sua utilização na fabricação de produtos que são similares ao chocolate (COHEN & JACKIX, 2005). Lopes (2000), estudando amêndoas de cupuaçu e cacau, encontrou que o valor biológico das amêndoas de cupuaçu é significativamente superior ao do cacau, sugerindo que produtos à base de suas sementes sejam testados visando, principalmente o consumidor infantil.



FIGURA 2 – SEMENTES DE CUPUAÇU SECAS E FERMENTADAS. FONTE: [HTTP://COME-SE.BLOGSPOT.COM.BR](http://come-se.blogspot.com.br) (2012)

A extração da gordura da semente de cupuaçu (Figura 3) é feita através processos físicos com a utilização de prensa hidráulica (COHEN & JACKIX, 2009). Não há o uso de solventes orgânicos e nenhum processo químico é utilizado ou, em outros casos, pode-se recorrer ao uso de solventes que maximizam a extração da gordura, entretanto, este é um meio oneroso de se obter as gorduras, além de trazer consigo o risco de contaminar o produto final, caso não seja removido todo o excesso de solvente ao término da extração.

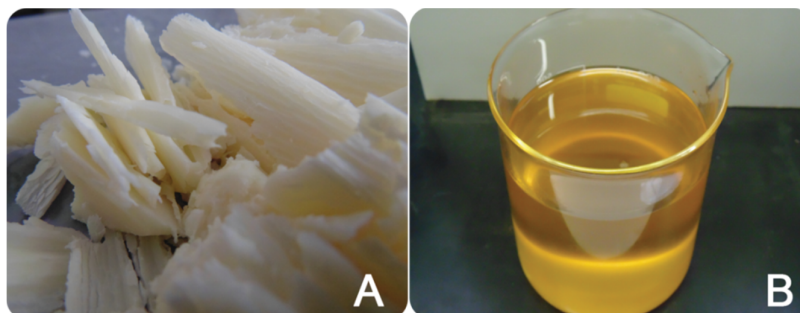


FIGURA 3 – GORDURA DE CUPUAÇU SÓLIDA A 20 °C (A) E FUNDIDA A 43 °C (B)

Nas etapas de obtenção da gordura de cupuaçu ocorre um processo natural de alta refinação (*High Refined*), sem o uso de substâncias químicas e solventes, resultando em produto de coloração clara e odor agradável, semelhante à manteiga de cacau. Neste processo de purificação, as impurezas são eliminadas, principalmente substâncias oxidantes e peróxidos orgânicos (BOOCK, 2007).

Os maiores impedimentos para a substituição da manteiga de cacau pela de cupuaçu são a faixa de fusão (19 a 34 °C para cupuaçu e de 25 a 35 °C para o cacau) e a fração de ácidos graxos saturados. Os ácidos graxos insaturados diminuem o ponto de fusão dos triglicerídeos, enquanto os ácidos graxos saturados elevam (AZEVEDO, 2001). Silva (1988) afirma que a manteiga de cupuaçu não pode ser utilizada como sucedâneo direto à manteiga de cacau, pois é necessário realizar alterações em suas propriedades físico-químicas.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DE CUPUAÇU

A gordura de cupuaçu é um triacilglicerol que apresenta uma composição equilibrada de ácidos graxos saturados e insaturados, o que confere ao produto um baixo ponto de fusão e aspecto de um sólido macio que se funde rapidamente ao entrar em contato com a pele (MORAIS & GUTJAHR, 2009). A semente que dá origem a esta gordura tem sido alvo de diversas pesquisas nos últimos anos em virtude de sua semelhança entre características físico-químicas como seus pontos de fusão da gordura, conteúdo de gordura sólida, composição em ácidos graxos, viscosidade, (AZEVEDO, KOPCAK, & MOHAMED, 2003; MEDEIROS, *et al.*, 2006; COHEN & JACKIX, 2009; QUAST, LUCCAS, & KIECKBUSCH, 2011) e semelhanças biológicas com as sementes da manteiga de cacau, já que suas plantas de origem pertencem ao mesmo gênero (*Theobroma*) (HAASE, & FISCHER, 2007; DANTAS, & GUERRA, 2010).

Possui alta capacidade de absorção de água, aproximadamente 240%, superior à da lanolina e de alguns esteróis de origem animal e vegetal o que lhe confere a propriedade de auxiliar na estabilidade de emulsões (BOOCK, 2007; MORAIS & GUTJAHR, 2009). Seu alto poder de absorção da água pode ser

atribuído às ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e os fitoesteróis (MORAIS & GUTJAHR, 2009; AMAZON OIL, 2013) que estão contidos dentro da fração insaponificável em uma faixa de 2%, sendo o  $\beta$ -sitosterol o fitoesterol com a maior concentração (78,56%) (CRODA, 2014).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA DE CUPUAÇU

<b>Índices</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores de Referência</b>
Ácidos Graxos Livres	%	4
Índice de Refração (40 °C)	-	1,45 – 1,47
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> /100g	30 - 50
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	2 - 3
Acidez	mg KOH/g	10 máx
Índice de Peróxido	meq/kg	3 - 5
Ponto de Fusão	°C	25 - 35
Absorção de água	%	200 min

FONTE: MORAIS & GUTJAHR (2009).

Esta gordura, apesar de possuir as constantes físico-químicas similares a da gordura de cacau, não possui o mesmo comportamento durante a sua fusão devido às diferenças encontradas na proporção de ácidos graxos. O estudo de Silva (1988) afirma que uma adição de 10% de gordura de cupuaçu à gordura de cacau não modificaria de forma significativa o padrão de fusão estabelecido para a gordura de cacau, que é essencial para as características de fusão na boca em produtos como o chocolate.

A composição em ácidos graxos da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau foi estudada por diversos autores e estes dados são exibidos na Tabela 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DE CUPUAÇU E CACAU

Ácido graxo	Pesquisador								
	(1*)	(2*)	(3*)	(4*)	(5**)	(6***)	(7)	(8)	(9*CACAU)
Mirístico (C14:0)	Traços	-	-	Traços	-	0,08	Traços	-	0,1-0,3
Palmítico (C16:0)	7,2	6,7	5,8	11,5	9,26	11,25	8,5	6,7	25-28
Palmitoleico (C16:1)	0,1	-	-	-	0,33	0,40	0,20	ND	0,4-0,7
Heptadecanóico (C17:0)	0,2	-	-	-	0,20	-	-	-	-
Estearico (C18:0)	30,8	35,5	38,3	31,8	35,68	38,09	34,6	35,2	33-37
Oleico (C18:1)	43,9	45,0	42,8	40,3	42,95	38,79	42,0	41,6	31-35
Linoleico (C18:2)	4,6	3,3	8,3	5,6	1,74	2,39	3,4	3,4	2-3,5
Linolênico (C18:3)	Traços	-	-	1,0	-	7,97	Traços	0,4	0,2
Araquídico (C20:0)	11,0	9,1	4,8	9,8	7,1	0,22	9,9	11,0	0,6-1
Galadoleico (C20:1)	0,4	-	-	-	0,4	-	-	-	-
Beênico (C22:0)	1,8	-	-	-	1,8	0,74	1,3	1,5	0-0,1
Saturados (%)	-	-	-	-	-	58,13	-	-	-
Monoinsaturados (%)	-	-	-	-	-	39,19	-	-	-
Poliinsaturados (%)	-	-	-	-	-	2,61	-	-	-

(1) SILVA, 1988; (2) CHAAR, 1980; (3) VASCONCELOS, *et al.*, 1975; (4) BERBERT, 1981; VENTURIERI, 1998; (5) AMAZON OIL, 2013; (6) COHEN & JACKIX, 2009; (7) GILBERT-ESCRIVA *et al.*, 2002; (8) CARPENTER *et al.*, 1994. FONTE: \*Adaptado de AZEVEDO, 2001, \*\*AMAZON OIL, 2013, e \*\*\*COHEN & JACKIX, 2009.

Pesquisas indicam ainda que a gordura de cupuaçu possui maiores teores de ácidos graxos monoinsaturados em relação à manteiga de cacau (COHEN & JACKIX, 2009). De acordo com Luccas (2001), esse alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, principalmente o oleico, pode ser a causa de sua maior maciez.

Alguns pesquisadores identificaram a composição de triacilgliceróis da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau que são exibidos na Tabela 3.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS DA GORDURA DE CUPUAÇU E MANTEIGA DE CACAU

Triacilglicerol	CUPUAÇU			CACAU
	(1)	(2)	(3)	(1)
PLiP	-	1,56	0,41	1,88
OOO	2,58	3,63	2,77	-
POO	3,98	7,40	4,66	2,30
PLiSt	0,80	-	1,23	-
POP	0,95	2,29	1,42	19,65
StOO	16,38	18,09	13,87	2,44
POSt	11,87	13,19	13,15	42,60
OOA	9,01	8,63	6,55	-
StOSt	30,18	27,48	33,37	28,97
PStSt	1,50	1,33	0,77	-
StOA	18,24	12,43	18,06	0,99
OAA	3,86	-	-	-
Outros	0,65	12,60	-	1,17
SUS	62,04	56,95	-	97,09
SSS	1,50	1,33	-	-
SUU	20,36	25,49	-	4,74
UUU	2,58	3,63	-	-
UUS	9,01	-	-	-
USS	3,86	-	-	-

**P** = Palmítico; **St** = Esteárico; **O** = Oleico; **Li** = Linoleico; **A** = Araquídico; **S** = Saturado; **U** = Insaturado; (1) = COHEN & JACKIX (2009); (2) = SILVA, *et al.* (2009); (3) = AZEVEDO (2001).

Há diferenças significativas entre a gordura de cupuaçu e a manteiga de cacau quanto à composição em triacilgliceróis, pois a maior quantidade de triacilgliceróis presente na manteiga de cacau é de POP, POSt e StOSt, em um total de 91,22%, e no cupuaçu estes triacilgliceróis somam cerca de 43,0%, sendo eles os responsáveis pelas características peculiares da manteiga de cacau que dão ao chocolate as propriedades ideais para tal produto comercial (COHEN & JACKIX, 2009).

A gordura de cupuaçu apresenta um elevado teor de triacilgliceróis do tipo SUS (saturado, insaturado, saturado), que pode proporcionar padrões de cristalização semelhante ao da manteiga de cacau, enquanto os triacilgliceróis StOO, OOA e OOO podem ser responsáveis pela sua suavidade (GILABERT-ESCRIVÁ *et al.*, 2002).



Dependendo do tipo de aplicação que a gordura de cupuaçu sofra, como, por exemplo, na formulação de chocolates, ao utilizá-la em substituição parcial à manteiga de cacau, esta pode alterar as características físicas do produto devido a sua maior maciez, no entanto, existem processos tecnológicos que podem modificar essa gordura, como é o caso da hidrogenação, interesterificação e fracionamento, que o torna mais apropriada para essa aplicação (COHEN & JACKIX, 2009).

### 2.3 EMULSÕES

Uma emulsão consiste em dois ou mais líquidos parcialmente ou completamente imiscíveis, como a água e o óleo, onde um líquido (a fase dispersa) existe na forma de gotículas suspensas no outro (fase contínua). Como a superfície de cada gotícula é uma interface entre moléculas hidrofóbicas e hidrofílicas, isto a torna termodinamicamente instável (WEISS, 2002; BELITZ; GROSCH & SCHIEBERLE, 2009). Se o óleo está disperso na água, a emulsão é referida como uma emulsão óleo-em-água (O/A); caso contrário é uma emulsão água-em-óleo (A/O), conforme Figura 4 (MOLLET & GRUBENMANN, 2001; BELITZ; GROSCH & SCHIEBERLE, 2009).

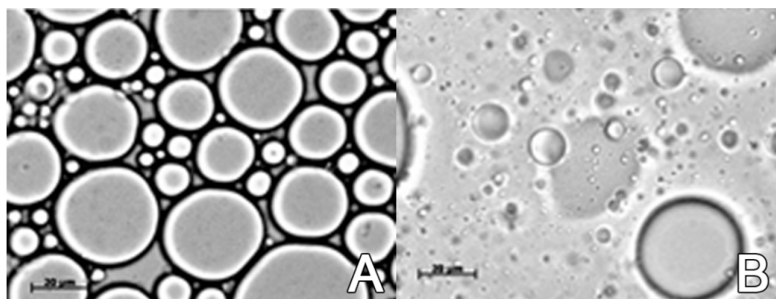


FIGURA 4 – FOTOMICROGRAFIA DE EMULSÃO A/O (A) E O/A (B). FONTE: ZÜGE *et al.* (2013).

Estes sistemas, quando expostos a influências físicas, químicas e microbiológicas durante a fabricação, transporte, armazenamento e utilização podem vir a produzir mudanças visíveis na emulsão, podendo ser causadas pela temperatura, exposição à luz, pressão externa, etc. (BRUMMER, 2006). Além disso, a estabilidade da emulsão pode ser afetada por uma série de condições externas (ambiente). Durante o armazenamento normal de uma emulsão alimentícia, uma

variedade de tensões microbiológicas, química, física, além da temperatura, farão com que ocorra a desestabilização da emulsão ao longo do tempo (WEISS, 2002).

Uma emulsão estável é aquela que conserva as devidas proporções entre seus constituintes e mantém o filme interfásico, mesmo após exposição a tensões decorrentes de fatores como temperatura, agitação e aceleração da gravidade (MORAIS, *et al.*, 2006). Elas são estabilizadas por emulsificantes - compostos que formam filmes interfaciais e, para assim, evitar que as fases dispersas possam fluir em conjunto.

Conforme representado na Figura 5, são vários os processos desestabilizadores de emulsões, também nomeados como “processos de degradação”:

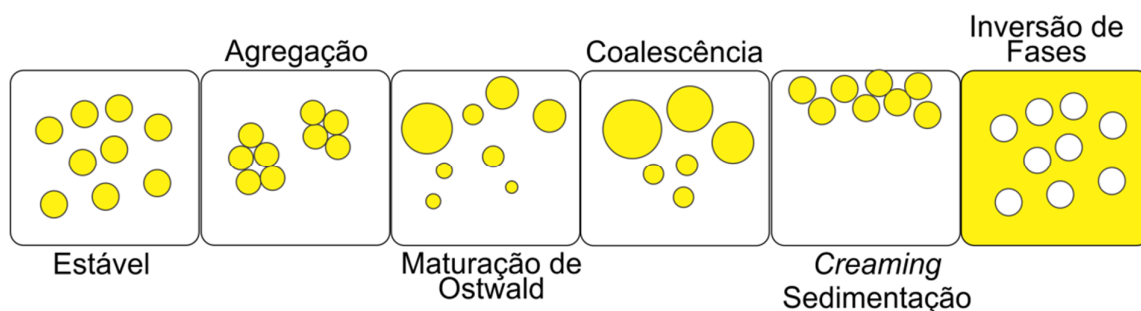


FIGURA 5 – MECANISMOS DE INSTABILIDADE QUE PODEM OCORRER NAS EMULSÕES. FONTE: ADAPTADO DE BADOLATO *et al.* (2008)

(i) **Agregação/Floculação** - causada por atração de van der Waals, quando a repulsão entre as gotículas não é suficiente;

(ii) **Maturação de Ostwald** - causada pela diferença na solubilidade entre as gotículas pequenas e grandes;

(iii) **Coalescência** - induzida pelo afinamento e ruptura da película líquida entre as gotículas;

(iv) **Creaming** ou **sedimentação** - causada por ação da gravidade

(v) **Inversão de fases** – onde ocorre intercâmbio entre a fase dispersa e o meio (TADROS, 2004).

Agregação, floculação e coagulação são termos utilizados para descrever o processo de desestabilização quando as forças de atração interagem entre as gotas apenas separadas por um filme fino da fase contínua. Para pequenos potenciais de interação, a floculação ou agregação pode ser revertida através da re-

homogeneização, semelhante ao *creaming* ou sedimentação (BADOLATO *et al.*, 2008).

A estabilidade e o desempenho das emulsões são ainda determinados pelo tipo de emulsão e a reologia das emulsões (SOBISCH & LERCHE, 2005b). As diferenças de densidade da fase dispersa e contínua resulta na formação *creaming* ou a sedimentação das gotículas. A concentração de gotas no interior do produto torna-se não homogênea, mas as gotas individuais preservam o seu tamanho. Em emulsões de baixa viscosidade e menor tamanho de gota ( $<0.7\mu\text{m}$ ), a separação sob a gravidade da terra será contrabalanceada por movimento browniano (BADOLATO, *et al.*, 2008).

Uma formulação considerada quimicamente estável é aquela que mantém, dentro dos limites estabelecidos, a integridade química dos componentes, ativos ou adjuvantes, considerado essencial para a eficácia e segurança do produto. Alterações químicas como oxidação e hidrólise podem resultar em perda da atividade, formação de compostos tóxicos, irritantes ou indesejáveis além de afetar a aparência do produto (BOODTS, 2003).

## 2.4 EMULSIFICANTES, SURFACTANTES OU AGENTES TENSOATIVOS

Agentes tensoativos são muitas vezes aplicados para estabilizar dispersões (emulsões, suspensões) e para modificar suas propriedades interfaciais. A seleção da concentração e composição do aditivo ideal é um passo crucial na formulação e no *design* de aplicações técnicas e para este fim, muitos métodos laboratoriais tem sido desenvolvidos, os quais são em parte muito sofisticados ou, por outro lado, podem ser simples, mas fundamentados na avaliação e experiência individual (SOBISCH & LERCHE, 2005a).

Os emulsificantes são moléculas constituídas por partes hidrofílicas/lipofóbico e lipofílicos/hidrofóbica, sendo classificados principalmente pelo Balanço Hidrófilo/Lipofílico (BHL) (WHITEHURST, 2004). São substâncias cujas moléculas contêm grupos tanto polares quanto não polares. Este caráter duplo, chamado anfipatia ou anfifilicidade, resulta em uma afinidade dupla que pode satisfazer ambas as interfaces polar/apolar (BECHER, 1988).

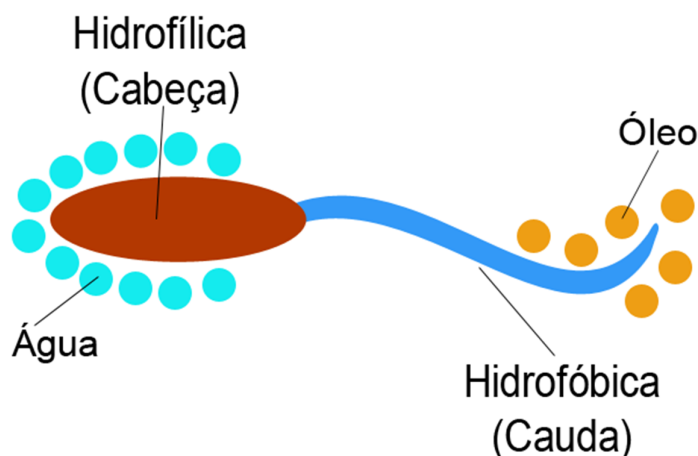


FIGURA 6 - ESQUEMA DE UM EMULSIFICANTE REPRESENTADO PELAS PARTES HIDROFÍLICA (CABEÇA) E HIDROFÓBICA (CAUDA)

Por possuir essa dupla afinidade, os emulsificantes apresentam-se com uma “cabeça” com características de hidrofiliicidade exibindo afinidade com as moléculas de água e uma “cauda” hidrofóbica que exibe afinidade com as moléculas de óleo (Figura 6).

Emulsificantes têm a capacidade de interagir na interface entre duas fases. Frequentemente estes são líquidos imiscíveis, mas também podem ser misturas de gás/líquido. É a sua atividade superficial que dá aos emulsificantes a capacidade para estabilizar misturas de óleo e água, que de outra forma separariam. (WHITEHURST, 2004).

Os polissorbatos, categoria muito utilizada na indústria alimentícia, são surfactantes não-iônicos consistindo de ésteres de ácidos graxos de sorbitano polioxietilados com um total de 20 equivalentes de óxido de etileno por molécula. Estes surfactantes são largamente utilizados para conferir certas características desejáveis ao produto alimentício, sendo o Tween 80 um dos mais utilizados. Em produtos como manteiga, chocolate e alimentos pré-cozidos, sua função é simplesmente a de um surfactante eficiente, que mantém a estabilidade da emulsão (POURREZA & RASTEGARZADEH, 2004; BORREGO, SICILIA, RUBIO, & PÉREZ-BENDITO, 2004).

Cada emulsificante pode dispersar uma quantidade limitada de uma fase interna, ou seja, ele tem uma capacidade fixa. Quando o limite for atingido, na sequência há a adição da fase externa e ocorre a quebra da emulsão. A capacidade

e outros parâmetros relativos diferem entre os emulsificantes e pode ser medida com precisão sob condições padronizadas (BELITZ; GROSCH & SCHIEBERLE, 2009).

O BHL é um indicador das características emulsionantes de um emulsificante, mas não da sua eficiência. Assim, enquanto todos os agentes emulsionantes que têm um BHL elevado tenderá a promover emulsões O/A (conforme Tabela 4), haverá uma variação considerável na eficiência com a qual os emulsionantes irão agir para qualquer determinado sistema. Muitas vezes, por exemplo, misturas de agentes emulsionantes são mais eficazes do que os componentes individuais, mesmo se o BHL final é o mesmo. Pensa-se que alguns agentes emulsionantes misturados formam um complexo na interface, obtendo-se assim a baixa tensão interfacial e uma película interfacial forte (SCHRAMM, *et al.*, 2003).

TABELA 4 – VALORES DE BALANÇO HIDROFÍLICO/LIPOFÍLICO (BHL) RELACIONADOS À SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

<b>Faixa de BHL</b>	<b>Aplicação</b>
3-6	Emulsão A/O
7-9	Umectantes
8-18	Emulsão O/A
15-18	Estabilização de turbidez

FONTE: BELITZ, GROSCH & SCHIEBERLE (2009)

A seleção do emulsificante e a avaliação da estabilidade da emulsão é uma tarefa frequente. Trata-se de questões práticas, como a formulação de emulsões, a otimização da produção, controle de qualidade, a previsão de vida útil e quebra de emulsões (SOBISCH & LERCHE, 2005a).

Emulsões com estruturas muito diferentes podem ser alcançadas dependendo dos emulsificantes utilizados e da sua concentração. Consequentemente, uma variedade ampla de aplicações é possível (BRUMMER, 2006).

Emulsificantes utilizados para fins alimentares são em sua maioria mono e diacilgliceróis e seus derivados. No entanto, outro grupo de compostos derivados a partir do sorbitol em vez do glicerol, são os emulsionantes conhecidos como ésteres

de sorbitano, os quais podem ainda ser modificados para polissorbatos. Os ésteres de sorbitano e polissorbatos na indústria não alimentar são frequentemente referidos como surfactantes não-iônicos, sendo emulsificante o termo preferido para estes mesmos compostos na indústria alimentícia. Embora talvez representando menos de 15% dos emulsificantes alimentícios utilizados, este grupo de emulsificantes exclusivos, desempenha um papel importante na produção de produtos alimentícios industrializados (WHITEHURST, 2004).

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

### 2.5.1 Estabilidade

A estabilidade de uma emulsão é fator principal a considerar quando se processam alimentos onde este tipo de estruturação está presente. Do ponto de vista industrial, a produção de emulsões deve ser otimizada a fim de aumentar a sua estabilidade pelo máximo período de tempo possível (CASTRO, 2003).

A estabilidade de uma emulsão descreve a capacidade que a emulsão apresenta de resistir às alterações das suas propriedades ao longo do tempo, ou seja, 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 (ZÜGE, 2012).

A estabilidade *shelf-life* é considerada o aspecto principal no desenvolvimento de produtos e processos pelo fato das estruturas de emulsões serem termodinamicamente instáveis (BADOLATO *et al.*, 2008) e pode mudar de acordo com os tensoativos utilizados, o processo de produção e condições de armazenamento (McCLEMENTS, 2007; ZÜGE, *et al.*, 2013).

Há também outros fatores que podem influenciar a estabilidade de emulsões contendo cristais de gordura, como a molhabilidade dos cristais na interface, a reologia do filme interfacial e a microestrutura da partícula - polimorfismo e morfologia (ROUSSEAU, 2000).

## 2.5.2 Reologia, viscosidade e comportamento de fluidos

A reologia é a ciência que se preocupa com as propriedades mecânicas de diversos produtos e matérias-primas líquidas, sólidas e intermediárias de origem tecnológica ou natural (MALKIN, 1994). Ela estuda as propriedades de escoamento dos líquidos, ou simplesmente em termos de viscosidade e também em relação a várias propriedades viscoelásticas (BARNES, 2004). A reologia estabeleceu-se como a ciência da deformação e de fluxo de matéria, ou seja, trata-se do estudo da forma na qual os materiais respondem a um estresse ou tensão aplicada (STEFFE, 1996; SCHRAMM, 2000). Ela descreve essa deformação que o corpo sofre, e neste contexto, estes corpos podem ser sólidos, líquidos ou gases (SCHRAMM, 2000).

A primeira lei básica a despeito da viscosimetria foi expressa por Isaac Newton (1687), em que se relaciona a viscosidade ( $\eta$ ) com a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e à taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), (Equação 1), e aqui a viscosidade ( $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ ) tem como unidade  $\text{N/m}^2 \cdot \text{s}$ , que equivale à  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ , e cujo gráfico (Figura 7) seria uma reta, com início na origem da curva de fluxo e que subiria com uma inclinação constante (ALENCAR, 2008).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

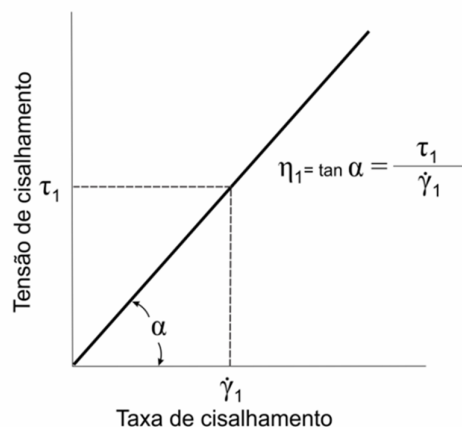


FIGURA 7 - CURVA DE FLUXO DE UM LÍQUIDO NEWTONIANO. FONTE: ALENCAR (2008)

A tensão de cisalhamento está relacionada com a força aplicada tangencialmente sobre uma área e sua unidade é o Pascal ( $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ ). Considerando-se o modelo onde um fluido é mantido entre duas placas paralelas,

em que a superior é móvel e a inferior estacionária, ao se aplicar paralelamente uma força  $F$  na placa superior, a velocidade do fluxo gerado é máxima na camada ligada diretamente à placa móvel e decresce paralelamente através das camadas adjacentes do fluido, até chegar a zero na camada ligada à placa estacionária. Isso ocorre devido à resistência interna do fluido, ou seja, sua viscosidade (SCHRAMM, 2000).

De acordo com o comportamento reológico os fluidos são classificados em Newtonianos e não-Newtonianos (Figura 8). Os fluidos newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento e do histórico anterior ao cisalhamento, e dependentes da composição e da temperatura (VIDAL, 2000). Por outro lado, os fluidos que não apresentam esse comportamento “ideal” são chamados de não-Newtonianos e podem ser dependentes ou independentes do tempo (SCHRAMM, 2000).

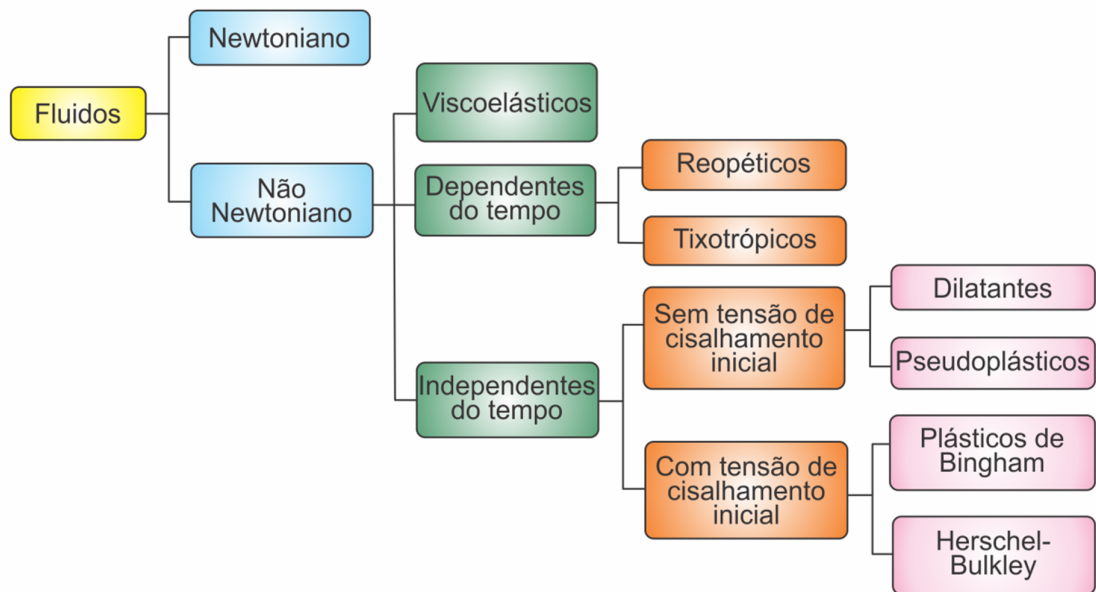


FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE ACORDO COM O COMPORTAMENTO REOLÓGICO. FONTE: STEFFE (1996)

Os líquidos não-Newtonianos, sob certas condições de tensão e taxa de cisalhamento, independentemente do tempo, podem ter um comportamento de fluxo pseudoplástico (*shear thinning*), dilatante (*shear thickening*) ou plástico (VRIESMANN, 2008).



A correlação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento define o comportamento reológico de um fluido que pode ser expresso graficamente em um diagrama com tensão de cisalhamento na ordenada e taxa de cisalhamento na abscissa. Este diagrama (Figura 9) é chamado de curva de fluxo.

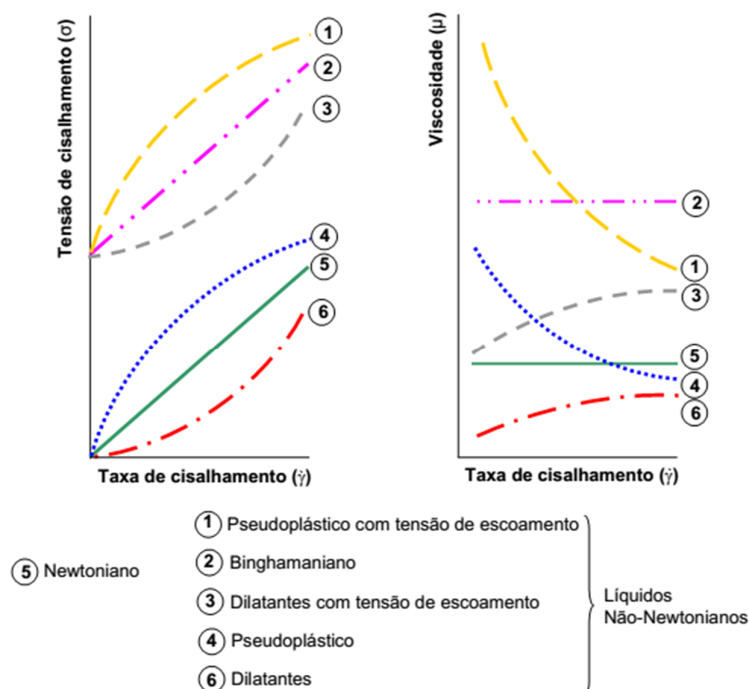


FIGURA 9 - VÁRIOS TIPOS DE COMPORTAMENTOS DE FLUXO POSSÍVEIS PARA DIFERENTES MATERIAIS. FONTE: ALENCAR (2008).

O conhecimento das propriedades reológicas das emulsões é de extrema importância, já que a maioria dos atributos sensoriais e o tempo de vida dos produtos estão muitas vezes relacionados com o seu comportamento reológico. Além disso, as operações unitárias envolvidas na emulsificação são estudadas e dimensionadas de acordo com a caracterização reológica dos produtos. As determinações reológicas permitem ainda obter informações acerca da organização estrutural e das interações entre os componentes que formam a emulsão (CASTRO, 2003). Também é importante para a realização do projeto e seleção dos equipamentos envolvidos. Ao mesmo tempo, a reologia é necessária na indústria de alimentos para determinação da vida de prateleira, interação de ingredientes durante o desenvolvimento de novos produtos e correlação com características sensoriais (PAL, 2011; STEFFE, 1996).

Os vários processos que ocorrem em sistemas de emulsões como a cremeação e sedimentação, floculação, coalescência, maturação de Ostwald e inversão de fases podem ser investigados utilizando várias técnicas reológicas (TADROS, 2004). A reologia de sistemas alimentícios também tem sido vista direta ou indiretamente como um determinante da liberação de aroma de emulsões alimentícias, seja no processamento ou no consumo (BARNES, 2004).

Medições reológicas podem ser realizadas por diversos tipos de viscosímetros com dispositivos de queda, esferas de rolamento, capilares ou de tubo, ou mesmo rotacionais. Os testes devem ser efetuados em emulsões frescas, a uma temperatura constante, visto que qualquer mudança no procedimento pode induzir grandes variações nos resultados (ROLAND, DELATTRE & EVRARD, 2003). Vários métodos podem ser aplicados, tais como medições da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (estado estacionário), tensão como uma função do tempo a uma tensão constante aplicada (fluência) e técnicas oscilatórias (TADROS, 1994).

Estas medidas (regime estacionário, tensão controlada e ensaios oscilatórios) fornecem informações sobre a estabilidade física da emulsão. A perspectiva desafiadora é relacionar as medidas reológicas à percepção do consumidor (TADROS, 2004). Nas mensurações reológicas os fenômenos de fluxo (deformação) e relaxamento dos sistemas fluidos e sólidos são estudados quando forças externas são aplicadas. Estas variáveis influenciam a solubilidade do produto e isto pode resultar na cristalização. Se a interação dos ingredientes uns com os outros ou com o material de embalagem ocorre, instabilidades podem ocorrer devido às reações químicas (BRUMMER, 2006).

A técnica utilizada na análise oscilatória consiste em testar a amostra de uma forma não destrutiva. À amostra em estudo aplica-se uma tensão (ou deformação), que é uma função senoidal do tempo e registra-se a deformação (ou tensão) resultante (CASTRO, 2003).

Os fluidos Newtonianos apresentam relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, conforme a Lei de Newton, expressa na Equação 1 (TADROS, 2010). 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 (SJÖBLOM, 2001).

Além de fornecer informações de estabilidade e microestrutura das emulsões, o conhecimento das propriedades reológicas também tem importância prática, pois ele se faz necessário nas etapas de formulação, processamento, produção, estocagem e transporte 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).

As propriedades de fluxo de uma emulsão estão, obviamente, entre alguns de seus atributos físicos mais importantes, tanto em termos técnicos quanto estéticos. Assim, a capacidade de medir, regular e, se possível, prever tais propriedades é muito importante (BARNES, 1994).

A consistência das emulsões variam de consistência "semi-fluida" a consistência "semi-sólida", o que gera a exigência de medidas sob várias deformações (ou tensões), sendo também essenciais para a realização de análises reológicas, como uma função da temperatura para se obter informação sobre a estabilidade física e a consistência do produto (TADROS, 2004).

### 2.5.3 Modelos Reológicos

Para descrever o comportamento dos fluidos utilizam-se modelos reológicos que são 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). Numerosos fatores influenciam a seleção do modelo reológico utilizado para descrever o comportamento do fluxo de um fluido em particular. Muitos modelos, para além da lei de potência, de plástico de Bingham e modelos de Herschel-Bulkley, têm sido utilizados para representar o comportamento do fluxo de fluidos não newtonianos (STEFFE, 1996).

Em estudos com alimentos os modelos reológicos utilizados são Lei da Potência (Ostwald-de Waele), Herschel-Bulkley, Casson, Bingham e Mizrahi-Berki, conforme representados na Tabela 5.

TABELA 5 – MODELOS REOLÓGICOS UTILIZADOS NO AJUSTE DE CURVAS DE FLUXO

<b>Modelos</b>	<b>Equação</b>	<b>Parâmetros</b>
Ostwald-de Waele	$\tau = k_{lp}(\dot{\gamma})^n$	$k_{lp}, n$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k_{hb}(\dot{\gamma})^n$	$k_{hb}, n, \tau_0$
Casson	$\tau^{0,5} = k_{oc} + k_c(\dot{\gamma})^{0,5}$	$k_{oc}, k_c$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_b \dot{\gamma}$	$\mu_b, \tau_0$
Mizrahi-Berki	$\tau^{0,5} = k_{om} + k_{mb}(\dot{\gamma})^n$	$k_{om}, k_{mb}, n$

Onde:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$  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,  $k_{oc}, k_{om}$  são constantes e  $n$  são os índices de comportamento dos modelos.

O modelo de Ostwald-de Waele é usualmente aplicado para em fluidos não-Newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes, por sua simplicidade (STEFFE, 1996).

Os modelos de Herschel-Bulkley e Bingham consideram a tensão inicial, ou em outras palavras, 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 (TADROS, 2010).

Os modelos de Casson e plástico de Bingham são semelhantes, pois ambos têm uma tensão de escoamento. Cada um deles, no entanto, dará diferentes valores dos parâmetros do fluido em função do intervalo de dados usado na análise matemática (STEFFE, 1996).

#### 2.5.4 Comportamento Viscoelástico

Um material que possui características de sólido elástico e de líquido viscoso é considerado viscoelástico e a reologia estuda sua deformação e recuperação. Uma amostra viscoelástica apresenta inicialmente comportamento sólido e posteriormente líquido (GUEDES, 2012).

Em testes dinâmicos oscilatórios, o material é submetido à variação de tensão ou deformação harmonicamente com o tempo. Os resultados são influenciados pela composição química e a estrutura física do material (STEFFE, 1996).

A resposta dinâmica de materiais viscoelásticos pode ser usada para informação sobre o aspecto estrutural de um sistema a nível molecular ou prever o comportamento macroscópico, desde que o ensaio seja feito dentro do intervalo de viscoelasticidade linear (GUEDES, 2012).

Análises oscilatórias permitem determinar a energia elástica armazenada e a energia perdida pelo fluxo viscoso. São determinados através do cálculo dos módulos elástico, viscoso, complexo e outros parâmetros, utilizados para estudo da viscoelasticidade de sistemas complexos (DOLZM; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008).

#### 2.5.5 Microscopia

A análise de microscopia ótica deve ser realizada a fim de estudar o efeito da taxa de cisalhamento sobre a microestrutura interna final das amostras. Mesmo que a distribuição de tamanho de cristais não possa ser analisada, uma inspeção qualitativa de imagens permite uma interpretação razoável dos dados reológicos obtidos (LUPI, *et al.*, 2011).

#### 2.5.6 Tamanho de gotas

As gotículas que se formam na emulsão possuem variações em seus tamanhos, gerando uma distribuição de tamanhos de gotas. O tamanho de gota interfere diretamente nas propriedades da emulsão, alterando tanto a viscosidade como a estabilidade da emulsão (OLIVEIRA, 2010). Os diâmetros de gota são tipicamente da ordem de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , mas podem ser tão pequenos como poucos nanômetros ou tão grandes quanto várias centenas de micrômetros (SCHRAMM, *et al.*, 2003).

A aparência visual de uma emulsão depende do diâmetro das gotas. Se o diâmetro está na faixa de 0,15-100  $\mu\text{m}$ , a emulsão apresenta característica leitosa. Por outro lado, as microemulsões (diâmetro: 0,0015-0,15  $\mu\text{m}$ ) são transparentes e consideravelmente mais estáveis porque a taxa de sedimentação depende do

diâmetro da gotícula, conforme se pode observar na Tabela 6 (BELITZ; GROSCH & SCHIEBERLE, 2009).

TABELA 6 – TAXA DE SEDIMENTAÇÃO (v) COMO FUNÇÃO DO DIÂMETRO DA GOTÍCULA (d)

d (µm)	v (cm/24h)
0,02	$3,75 \times 10^{-4}$
0,2	$3,76 \times 10^{-2}$
2	3,76
20	$3,76 \times 10^2$
200	$3,76 \times 10^4$

FONTE: BELITZ, GROSCH & SCHIEBERLE (2009)

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 (DTG), em que sua representação é normalmente feita através de histograma, ou mesmo através de uma tabela com faixas de tamanhos (McCLEMENTS, 1999).

Schramm (2000) explica que 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, 2000).

A caracterização do tamanho de gota é fundamental para levantamentos de propriedades da emulsão, controle da produção, correta especificação e dimensionamento de equipamentos, redução de custos com transporte e tratamentos (OLIVEIRA, 2010).

Dentre os diversos métodos para determinação do tamanho de gotas assim como sua distribuição pode-se citar microscopia, centrifugação, sedimentação, turbidimetria, espalhamento de luz, espectroscopia ultrassônica, entre outros (SCHRAMM, 2000).

### 2.5.7 Condutividade

Através da realização de análise de condutividade elétrica pode-se caracterizar o tipo de emulsão produzida (A/O ou O/A), e com isso garante-se a obtenção do tipo de emulsão que foi proposto (LUPI, *et al.*, 2011), onde emulsões que apresentam condutividade baixa (em  $\mu\text{S/cm}$ ) são do tipo A/O, por outro lado, quando a condutividade apresenta valor próximo ou superior a 1 mS/cm, uma emulsão O/A terá sido obtida (ZÜGE, 2012).

### 2.5.8 Centrifugação

A centrifugação é um método relativamente simples que permite fornecer um grande conjunto de dados em um período relativamente curto de tempo. Para uma caracterização quantitativa da estabilidade da emulsão, utiliza-se a pressão osmótica crítica na qual uma camada de óleo é liberada no topo do creme da emulsão durante o processo de centrifugação, como um resultado da queda de coalescência. A pressão osmótica crítica (POC) é facilmente calculada a partir dos dados experimentais, se assumirmos que o campo de centrifugação é homogêneo em toda a coluna de emulsão, conforme a Equação 2, adaptada de Denkov, *et al.* (2002):

$$P_{\text{OSM}}^{\text{CR}} = \Delta\rho g_k \int_0^{Hk} \Phi(z) dz = \Delta\rho g_k (V_{\text{TOT}} - V_{\text{R}})/A_{\text{TT}} \quad (2)$$

Onde  $\Delta\rho$  é a diferença entre as densidades da massa das fases de óleo e de água;  $g_k$  é a aceleração centrífuga;  $\Phi(z)$  é a fração de volume local de óleo no creme ( $z$  é um paralelo de coordenadas para o campo centrífugo);  $V_{\text{TOT}}$  é o volume total de óleo na emulsão;  $V_{\text{R}}$  é o volume de fase aquosa liberada no fundo do tubo;  $A_{\text{TT}}$  é a área da secção transversal do tubo de ensaio.

Métodos eficientes devem caracterizar as dispersões e medir sua estabilidade diretamente, sem diluição, e, portanto, sem alteração das propriedades da dispersão. Além disso, os resultados devem estar disponíveis em um período relativamente curto de tempo. A este respeito, análise de centrifugação é uma

tecnologia muito promissora, o que permite um estudo acelerado de estabilidade da dispersão (SOBISCH & LERCHE, 2005b).

### 2.5.9 Índice de Estabilidade Oxidativa por Rancimat

A resistência à oxidação de um óleo ou gordura é conhecida como a estabilidade oxidativa e pode ser expressa como o período de tempo necessário para que os produtos secundários da reação sejam formados e detectados sob diferentes condições, e é conhecido como o tempo de indução (ARAIN, *et al.*, 2009; FARHOOSH, 2007). O Rancimat é uma técnica automatizada para determinar rapidamente a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, que também podem proporcionar resultados relativamente adequados em relação à previsão de vida útil dos sistemas lipídicos e tornou-se um equipamento padrão para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, assim como produtos que contém óleo ou gordura na composição (FARHOOSH, 2007; METROHM, 2013).

A técnica é baseada na determinação automática de tempo antes da alteração máxima da taxa de oxidação através da medição do aumento da condutividade da água deionizada causado pelo ar seco que borbulha através de uma amostra aquecida (100 – 130 °C) que carrega os ácidos voláteis resultantes (principalmente ácidos de cadeia curta, C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>, que são produtos terciários da oxidação do óleo) num recipiente separado, com a água deionizada (FARHOOSH, 2007). O gráfico gerado pelo software do Rancimat relaciona a condutividade ao longo do tempo, conforme mostra a Figura 10.

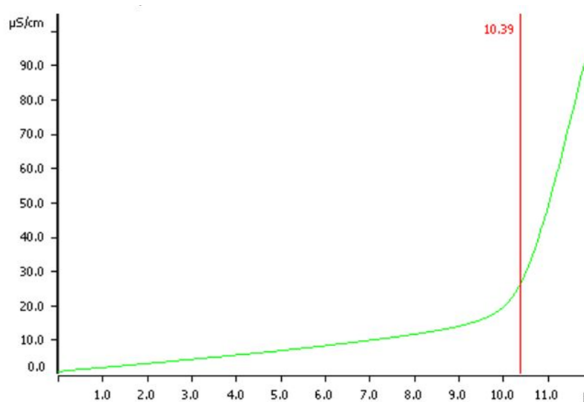


FIGURA 10 – GRÁFICO DE ESTABILIDADE x TEMPO MOSTRANDO O ÍNDICE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA PARA ÓLEO DE OLIVA. FONTE: METROHM (2013).



A capacidade de resistência à oxidação dos alimentos está relacionada com a sua composição lipídica. Avaliação laboratorial desta capacidade pode ser efetuada através do método Rancimat, onde borbulha-se ar através da gordura e mede-se o aumento da condutividade elétrica, devido ao aumento dos produtos de oxidação (CASTRO, 2003). O teste Rancimat é um método acelerado e automatizado muito utilizado para a previsão do *shelf-life* de óleos e gorduras comestíveis em condições de armazenamento normais e o efeito dos seus parâmetros operacionais nessas previsões (FARHOOSH, 2007).

Tendo-se averiguado a importância da utilização de novas opções no desenvolvimento de produtos alimentícios com alto valor agregado e a possibilidade de utilização de matérias-primas alternativas, bem como o aproveitamento daquelas que ainda encontram-se com pouca aplicação em larga escala, como é o caso da gordura de cupuaçu, percebe-se um grande potencial de utilização deste insumo em processos que visem a sua melhoria e transformação com vistas ao desenvolvimento de produtos das indústrias de chocolate, bolos, coberturas, sorvetes e similares.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Fase aquosa

Solução de água destilada + NaCl (1% m/v)

##### 3.1.2 Fase Oleosa

Gordura de cupuaçu bruta, gentilmente cedida pela FECAT (Federação das Cooperativas da Agricultura Familiar do Sul do Pará), embalada a vácuo, recebida em novembro de 2012.

##### 3.1.3 Agentes Tensoativos

Tween 80 adquirido da Vetec (Brasil), Tween 60 e Tween 85 adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA) –; suas características são exibidas na Tabela 7 e suas moléculas representadas na figura 11. Cada tensoativo tende a formar um tipo de emulsão conforme o seu BHL. Utilizou-se estes tensoativos por serem amplamente citados na literatura como agentes que conferem características desejáveis a produtos alimentícios, com eficiente capacidade emulsificante, sendo o Tween 80 um dos mais utilizados.

TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS DOS TENSOATIVOS

Nome Comercial	Sinônimos	BHL	Tipo de emulsão formada
Tween 60	<i>Polyoxyethylenesorbitan monostearate;</i> <i>Polyethylene glycol sorbitan monostearate.</i>	14,9	O/A
Tween 80	<i>Sorbitan monooleate, Polyethylene glycol sorbitan monooleate;</i> <i>Polyoxyethylenesorbitan monooleate;</i> <i>Polysorbate 80.</i>	15,0	O/A
Tween 85	<i>Sorbitan Trioleate;</i> <i>Polyoxyethylenesorbitan Trioleate.</i>	1,8	A/O

FONTE: CRODA, 2013; SIGMA-ALDRICH, 2013.

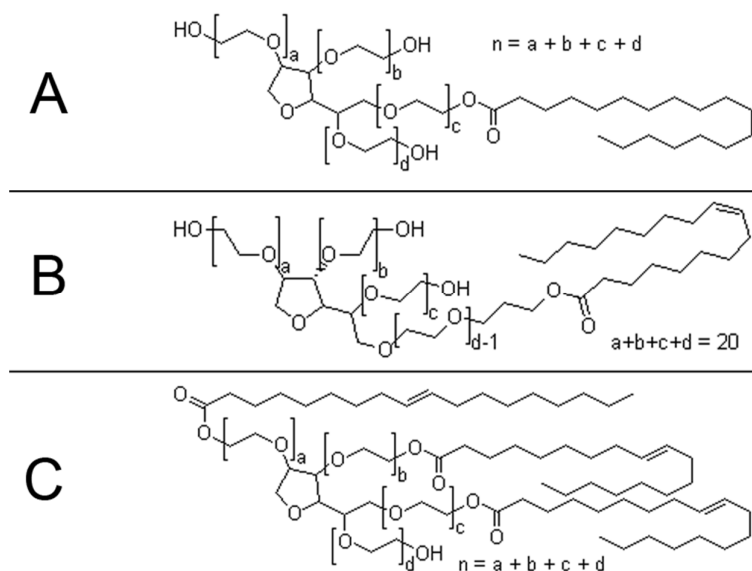


FIGURA 11 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS TENSOATIVOS TWEEN 60 (A), TWEEN 80 (B) E TWEEN 85 (C). FONTE: ADAPTADO DO SITE <http://www.chemblink.com>

### 3.2 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO

O organograma apresentado na Figura 12 exhibe as fases que foram executadas no trabalho de pesquisa, em que a 1ª Fase constituiu-se da caracterização físico-química da gordura; a Fase 2, o desenvolvimento das emulsões, seguido pelas análises preliminares. Por último, foi realizada na Fase 3 uma batelada de ensaios com as 7 formulações que obtiveram o melhor desempenho nas análises anteriores.

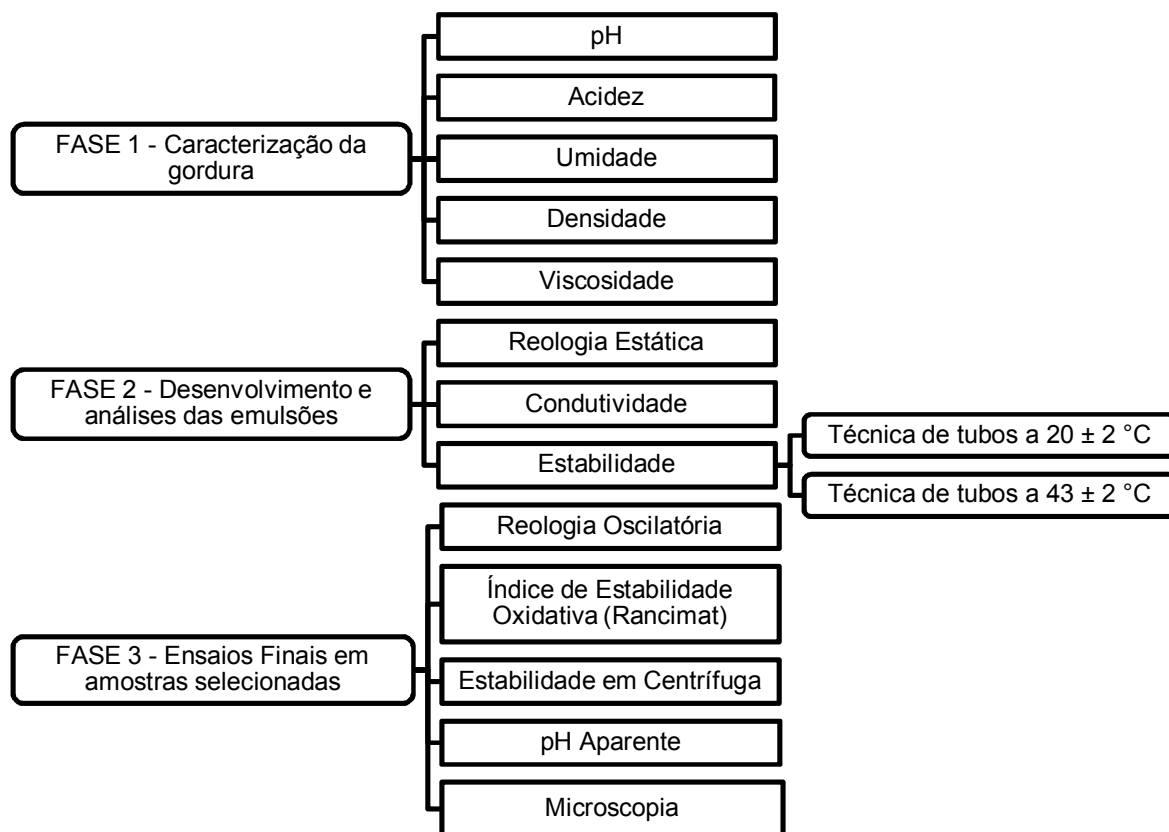


FIGURA 12 – ORGANOGRAMA DAS ETAPAS DA PESQUISA

### 3.3 MÉTODOS

#### 3.3.1 Caracterização da gordura

##### a) pH

Realizado em pHmetro digital de bancada PG1800, Gehaka.

##### b) Acidez

Por titulação conforme os Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz – IAL (2008).

##### c) Umidade

De acordo com o método de Karl Fischer, em titulador volumétrico Karl Fischer V30, Mettler Toledo, conforme descrito pelo IAL (2008).

## d) Densidade

Obtida em densímetro portátil Anton Paar modelo DMA 35.

## e) Viscosidade

Medida em viscosímetro Brookfield (modelo DV-II + Pro), com o *spindle* nº 18.

### 3.3.2 Desenvolvimento das emulsões

Utilizou-se três tensoativos na formulação das emulsões, sendo estes o Tween 60, Tween 80 e Tween 85, cada um com características próprias para formar emulsões típicas (conforme explicado na Tabela 7).

As emulsões foram preparadas conforme condições exibidas na Tabela 8, com volume total de 200 mL, e fase oleosa de 80% (v/v), através da dispersão de 0,5 ou 1,5 % (m/v) de tensoativo na gordura previamente fundida em banho-maria Q215M (Quimis Aparelhos Científicos, Brasil) a  $43 \pm 2$  °C. A mesma temperatura foi utilizada para preparo das amostras. Para evitar choque térmico, a solução de água destilada e NaCl também foi aquecida (Anexo 1).

Os ingredientes foram, em seguida, agitados mecanicamente (9000 rpm) em um béquer de vidro com um volume de 250 mL, utilizando um homogeneizador Silverson L4RT (Silverson Machines Ltd, UK), durante 5 min.

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DA FASE OLEOSA DAS DIFERENTES AMOSTRAS PREPARADAS CONSIDERANDO CONCENTRAÇÕES DE FASE OLEOSA DE 80% (v/v) EM 200 mL DE VOLUME TOTAL

Amostra	Composição da fase óleo	
	Gordura de cupuaçu (% v/v)	Tensoativo (% m/v)
C80	100	0
T60A	99,5	0,5
T80A		
T85A		
T60B	98,5	1,5
T80B		
T85B		

Nota: C80 = emulsão sem tensoativo (controle); T60A e T60B = Tween 60; T80A e T80B = Tween 80; T85A e T85B = Tween 85.

A escolha destes níveis de tensoativo se deve à exigência da indústria em produzir alimentos com qualidade superior utilizando pequenas quantidades deste componente, a exemplo da indústria de sorvetes, que utiliza em torno de 0,2% m/m de tensoativo na composição de seus produtos (Insumos, 2011), e na indústria de panificação, chocolates e manteigas utilizam-se dos polissorbatos que mantêm a estabilidade da emulsão, sendo comumente adicionados nas proporções entre 0,1 e 0,5% (POURREZA & RASTEGARZADEH, 2004; BORREGO, SICILIA, RUBIO, & PÉREZ-BENDITO, 2004).

Desenvolveu-se uma formulação sem a adição de tensoativo para a investigação da capacidade emulsificante da própria gordura sem a ação de coadjuvantes, na proporção de 80% (v/v) de gordura para cada emulsão. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 3.3.3 Análises preliminares das emulsões

#### I. Reologia Estática

Realizada em Viscosímetro Brookfield (modelo DV-II + Pro, e *software* Rheocalc versão V3.1-1) acoplado ao banho termostático a temperatura de 45 °C, utilizando os *spindles* SC4-18 para amostras com menor viscosidade, SC4-25 para amostras de viscosidade mediana e SC4-34 para amostras com maior viscosidade.

#### II. Condutividade

Realizada em condutivímetro de bancada microprocessado Gehaka CG 2500 (São Paulo, Brasil), a fim de determinar o tipo de emulsão (A/O ou O/A).

#### III. Estabilidade Intrínseca e Estresse Térmico

O teste de estabilidade intrínseca foi realizado pela observação de quaisquer sinais de instabilidade macroscópica como, cremeação ou separação de fases. A

estabilidade das emulsões foi determinada por avaliação de separação de fases de 10 mL das amostras dispostas em tubos cônicos graduados. As formulações foram avaliadas a  $20 \pm 2$  °C após 1, 2, 4, 6 e 24 horas (estabilidade intrínseca) e a  $43 \pm 2$  °C somente até 6 horas (estresse térmico), conforme método adaptado de Roland *et al.* (2003).

### 3.3.4 Ensaio Finais

#### I. Reologia Oscilatória

As medidas reológicas das emulsões foram realizadas em reômetro Haake Mars II (Thermo Electron GmbH, Alemanha) acoplado a um banho termostático Haake K15, termocirculador de água DC5B3 Haake e uma unidade de controle de temperatura Peltier (TC 81, Haake). Foi utilizado o sensor cone-placa com diâmetro de 60 mm ângulo do cone de 2°. As amostragens foram realizadas em triplicata à temperatura de 45 °C.

As emulsões foram mantidas em repouso no equipamento por 5 min previamente a análise. Foram realizadas as medidas: (1) curva de fluxo ( $\dot{\gamma} = 0,1-500$  s<sup>-1</sup>,  $t = 300$  s com aquisição de 100 pontos); (2) varredura de tensão dinâmica ( $\tau = 0,1-100$  Pa,  $\omega = 1$  Hz), e posterior varredura de frequência dinâmica ( $\omega = 0,01-10$  Hz,  $\tau = 1,0$  Pa) e (3) rampa de temperatura ( $T = 20-60$  °C e  $60-20$ °,  $2$ ° C/min,  $t = 1200$  s,  $\omega = 1$  Hz,  $\tau = 1,0$  Pa).

As rampas de temperatura foram realizadas a uma tensão constante de 0,5% na região viscoelástica linear. As características viscoelásticas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) foram determinados durante o ensaio de ciclo de aquecimento-resfriamento (20-60°C e 60-20 °C).

#### II. Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI) – Rancimat

O Índice de estabilidade oxidativa (OSI - *Oxidative Stability Index*) foi avaliado em equipamento modelo Rancimat Metrohm 743 (Herisau/Suíça) seguindo

o método oficial da American Oil Chemists' Society (AOCS) Cd 12b-92, (1997). O aumento de condutividade da água foi medido continuamente enquanto o ar (20 L/h) foi borbulhado em cada emulsão e também na amostra de gordura ( $3 \pm 0,1$ g), aquecidas a 120 °C.

### III. Estabilidade em Centrifuga

Realizada em Centrifuga Excelsa<sup>®</sup> II Modelo 206 BL FANEM<sup>®</sup>, conforme método descrito por Roland *et al.* (2003).

### IV. pH aparente

A determinação do pH aparente das formulações foi realizada conforme Borghetti & Knorst (2006), em amostra dispersa em água destilada (10% m/v), a 25 °C, em pHmetro digital de bancada (Gehaka modelo PG1800), calibrado com soluções pH 4,0 e 7,0. O resultado corresponde à média de seis determinações.

### V. Microscopia

A fim de investigar a distribuição do tamanho de gota (DTG) e o efeito da taxa de cisalhamento na microestrutura interna final das amostras realizou-se uma análise de microscopia óptica, com auxílio de um microscópio invertido Zeiss Axio Observer D1 (Zeiss Vision GmbH, Alemanha) com ampliação de 640x. As imagens capturadas com a AxioCam foram analisadas pelo software AxioVision (versão 4.8.2). A análise de DTG, foi realizada utilizando uma metodologia adaptada de Züge *et al.* (2013) com cinco micrografias capturadas por cada tratamento, foi utilizada toda a extensão da imagem de modo a medir 100 gotas aleatoriamente em cada uma delas. O teste de Tukey foi aplicado para verificar diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre os tratamentos e tamanho de gota.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA DE CUPUAÇU

A gordura de cupuaçu foi analisada e os resultados são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE, TEOR DE UMIDADE, ACIDEZ E pH REALIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA DE CUPUAÇU

Análise	Resultado	Unidade
Densidade (30 °C)	0,9013 ± 0,0003	g/cm <sup>3</sup>
Teor de umidade	0,027 ± 0,006	g água/100 g de amostra
Acidez	5,546 ± 0,005	g ác. oléico/100 g de amostra
pH	4,020 ± 0,006	-

Os testes físico-químicos realizados revelaram que a gordura de cupuaçu utilizada no presente trabalho possui características similares à de uma gordura recém-extraída, que apresenta, por exemplo, acidez em ácido oleico entre 3,3 e 4,2 (LUCCAS, 2001); apresentou valor baixíssimo para umidade, além de densidade e pH compatível com o de óleos e gorduras novas, e isso é indicativo de sua grande resistência à oxidação (aproximadamente um ano de armazenagem), mostrando que a mesma possui qualidade suficiente para ser aplicada na produção de alimentos.

Os testes preliminares com emulsões contendo 20, 40, 50 e 60 % v/v de fase oleosa e as concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% m/v de tensoativo não obtiveram bom desempenho e, portanto seus atributos não puderam ser avaliados. Por outro lado, as emulsões mais estáveis com os resultados mais significativos foram aquelas com 80% v/v de fase oleosa e 0,5 e 1,5% m/v de tensoativo, assim somente estes resultados são apresentados.

## 4.2 TIPO DE EMULSÃO

O tipo de emulsão foi determinado por condutividade. As emulsões com os tensoativos Tween 60 e Tween 80 apresentaram-se como óleo-em-água (O/A). As emulsões com Tween 85 e sem tensoativo foram do tipo água-em-óleo (A/O). Este resultado condiz com o tipo de emulsão que estes tensoativos têm tendência a formar, de acordo com seus valores de BHL.

## 4.3 ASPECTO VISUAL DAS EMULSÕES

As emulsões que continham Tween 60 e Tween 80 e aquela sem tensoativo (C80) exibiram características visuais semelhantes entre si, com cores variando entre um bege/creme (C80), amarelo claro (T60A e B) e amarelo (T80A e B), com textura semelhante à de uma maionese (à temperatura de  $43 \pm 2$  °C) e similar ao do chocolate branco quando sólido à temperatura de 25 °C. Já as emulsões contendo Tween 85 apresentaram coloração bege/creme com característica mais fluida e leitosa, assemelhando-se ao creme de leite um pouco mais diluído (Anexo 2).

## 4.4 pH APARENTE DAS EMULSÕES

O pH da gordura de cupuaçu (GC) foi obtido por medição direta, inserindo o eletrodo na amostra fundida a 30 °C seguido da coleta dos resultados. Não foi possível realizar a medição do pH da emulsão C80 devido a mesma não homogeneizar-se completamente em água destilada, conforme exige o método analítico utilizado.

O pH aparente das emulsões (Tabela 10) mostrou-se maior quando comparado ao da gordura de cupuaçu, entretanto pouco foi afetado pelo tipo de tensoativo adicionado. As emulsões que apresentaram maiores valores de pH foram as que continham Tween 85 nas proporções de 0,5 e 1,5% m/v (4,77 – 4,69 respectivamente), enquanto as emulsões com Tween 60 foram as que obtiveram os menores valores, variando entre 4,59 e 4,63 (T60B e T60A, respectivamente).

TABELA 10 – pH APARENTE DA GORDURA DE CUPUAÇU E DAS EMULSÕES COM 80% v/v DE FASE OLEOSA CONTENDO 0,5 E 1,5 % m/v DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85.

<i>Amostra</i>	<i>pH</i>
GC	4,02 ± 0,41
T60A	4,63 ± 0,05
T60B	4,59 ± 0,03
T80A	4,70 ± 0,02
T80B	4,73 ± 0,02
T85A	4,77 ± 0,02
T85B	4,96 ± 0,03

Nota: GC = Gordura de cupuaçu; T60 = Tween 60; T80 = Tween 80; T85 = Tween 85. As letras “A” e “B” significam 0,5% e 1,5% m/v de tensoativo, respectivamente.

O acompanhamento dos valores de pH durante o estudo de estabilidade fornece informações a respeito da estabilidade química da formulação, ou seja, decréscimos desses valores podem estar relacionados à oxidação da fase oleosa com a formação de cadeias oxidadas ou ainda a hidrólise de triglicerídeos, manifestada pela formação de ácidos graxos livres (MASMOUDI *et al.*, 2005).

Haja vista que o pH das formulações apresentou aumentos (variações entre 0,57 e 0,94) em relação ao da gordura, pode-se inferir que houve interação entre os componentes das emulsões, porém os valores de pH apresentados não são suficientes para prejudicar suas características, pois continuaram exibindo caráter ácido (assim como a gordura) com valores entre 4,59 e 4,96.

## 4.5 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

### 4.5.1 Estabilidade Intrínseca

Após cerca de 1 hora de descanso das amostras em tubos cônicos graduados, todas solidificaram e não apresentaram separação de fases, nem liberação de exsudados. Devido a este fato submeteu-se as amostras ao teste de

estresse térmico, mergulhando os tubos em banho termostático a  $43 \pm 2$  °C e observou-se as alterações em 1, 2, 4 e 6 h após o preparo.

Mesmo submetendo as emulsões ao ambiente de elevada temperatura, apenas a emulsão sem tensoativo apresentou significativo volume de fase aquosa separado (~1,2 mL/10 mL) e gotas de óleo na superfície, e as emulsões contendo 0,5 e 1,5 % (m/v) de Tween 85 ambas apresentaram quantidades quase imensuráveis (~0,02mL) de fase aquosa separada e óleo na superfície do tubo, não sendo constatadas separações para as demais.

A emulsão formulada sem tensoativo possui resistência à temperatura de 45 °C por um período máximo de 2 horas, quando então começa a separar as fases, e nestas mesmas condições apenas as formulações contendo Tween 60 e Tween 80 possuem maior estabilidade, já que não apresentaram separação de fases durante as 6 horas de duração do teste de estresse térmico.

#### 4.5.2 Estabilidade em Centrifuga

O teste de estabilidade em centrifuga (Figura 13A) tem o objetivo de verificar sinais de instabilidade, como: separação de fase, coalescência, entre outras, pelo aumento da mobilidade das partículas em consequência do aumento da força da gravidade (BRASIL, 2004).

Verificou-se que houve separação de fases em todas as amostras, exceto na amostra sem tensoativo (C80) que solidificou durante o primeiro ciclo de centrifugação (1000 rpm) e o teste não pôde ser qualitativo para tal emulsão.

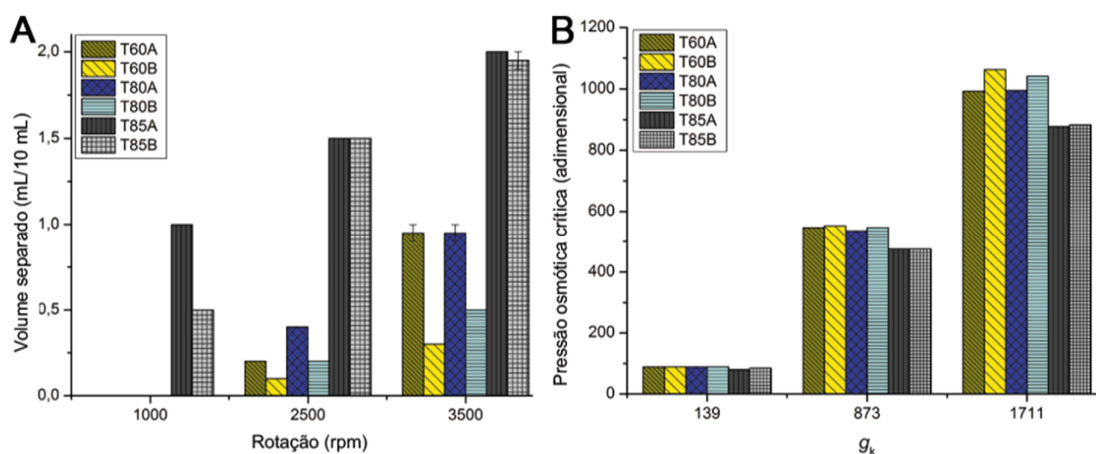


FIGURA 13 – (A) TESTE DE ESTABILIDADE EM CENTRÍFUGA E (B) PRESSÃO OSMÓTICA CRÍTICA EM EMULSÕES COM 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60 (T60A E T60B RESPECTIVAMENTE), TWEEN 80 (T80A E T80B RESPECTIVAMENTE), E TWEEN 85 (T85A E T85B RESPECTIVAMENTE).  $g_k$  = ACELERAÇÃO GRAVITACIONAL

A pressão osmótica crítica (Figura 13B) para ruptura do filme interfacial produzido pelo tensoativo depende do tamanho da gota, entretanto o que importa para a estabilidade ou a coalescência é o tamanho (área) dos filmes da emulsão, ao invés do próprio tamanho da gota. Os filmes maiores são menos estáveis, porque a probabilidade de formação de um local instável (núcleo de ruptura do filme) aumenta com a área do filme (DENKOV, TCHOLAKOVA, & IVANOV, 2002).

A resistência de uma emulsão à centrifugação depende da diferença de densidade entre as fases oleosas e aquosas, e também da resistência da película interfacial. Portanto, com formulações bastante semelhantes que exibam pequenas diferenças de densidade, a estabilidade sob centrifugação reflete a força da película interfacial (ROLAND, DELATTRE & EVRARD, 2003), intimamente ligada à natureza dos tensoativos adicionados. Neste caso, as partículas de gordura (tais como os cristais) ajudam na estabilização de emulsões, que podem se estruturar na interface das gotas da emulsão, proporcionando uma barreira física à coalescência.

Logo, as emulsões T85A e T85B provavelmente produziram filmes interfaciais com maior área que as demais, pois foram as que exibiram maior quantidade de fase aquosa separada ( $2,00 \pm 0,05$  mL/10 mL), e portanto, menor estabilidade. Além disso, tais emulsões apresentaram menores valores de pressão osmótica crítica (Figura 13B) em todas as acelerações gravitacionais a que foram submetidas, indicando que a força necessária para levar à separação/coalescência das mesmas

não necessita ser muito grande, apresentando separação de fases já no primeiro ciclo de centrifugação (1000 rpm).

Há também a possibilidade de que cristais superficiais da gordura possam ter perfurado a película entre as gotas, o que resulta em um ponto de fraqueza na camada superficial, podendo provocar coalescência. As demais emulsões apresentaram quantidades de fase aquosa separada muito inferiores, entre  $0,30 \pm 0,05$  e  $0,95 \pm 0,05$  mL/10 mL (T60B e T80A respectivamente), confirmando sua maior estabilidade frente às outras.

A gordura de cupuaçu possui alta capacidade de absorção de água, cerca de 240%, o que auxilia na estabilidade de emulsões, fato atribuído às ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e os fitoesteróis (MORAIS, GUTJAHR, 2009; AMAZON OIL, 2013). Seu ponto de fusão está entre 19-34 °C e o conteúdo de gordura sólida tende à zero a partir de 35 °C (GILABERT-ESCRIVÁ, *et al.*, 2002; LANNES, MEDEIROS, & GIOIELLI, 2003; QUAIST, LUCCAS, & KIECKBUSCH, 2011), e abaixo desta temperatura começa a solidificar, o que fez com que todas as emulsões, mesmo as menos estáveis se tornassem sólidas após aproximadamente 1 h de observação quando deixadas em descanso.

Sendo assim, a presença de cristais de gordura pode estabilizar ou desestabilizar gotículas da emulsão, dependendo se sejam intraglobulares ou estejam na fase contínua. Presente na fase contínua, os cristais de gordura podem entrar em contato com a interface e adsorver na superfície da gotícula, potencialmente estabilizando a dispersão. Como parte da fase dispersa, lipídios em estado de cristalização parcial podem aumentar substancialmente a desestabilização da emulsão.

Durante o processamento e/ou armazenamento, a gordura intraglobular (por exemplo, creme) pode solidificar formando cristais que podem se projetar através da interface levando a gota coalescência (BRICKNELL & HARTEL, 1998; ROSSEAU, 2000; LANNES, MEDEIROS, & GIOIELLI, 2004).

Por possuir afinidade com ambas as fases oleosa e aquosa, os tensoativos utilizados melhoraram a estabilidade das emulsões, pois formou-se uma película interfacial rígida e altamente viscosa que tende a retardar a taxa de drenagem da película e aumentar a resistência à ruptura, promovendo assim, a estabilidade (ROUSSEAU, 2000).

#### 4.5.3 Índice de Estabilidade Oxidativa - OSI

A Metrohm (2013), fabricante do equipamento Rancimat indica que produtos graxos com conteúdo aquoso na composição (como manteiga e margarina), podem ser submetidos à análise diretamente sem tratamento prévio específico. Estas emulsões alcançaram características físicas e organolépticas semelhantes às de margarinas e, portanto, foram submetidas ao teste sem tratamento especial anteriormente ao teste.

TABELA 11 - VALORES DE PERÍODO DE INDUÇÃO PARA GORDURA DE CUPUAÇU E EMULSÕES CONTENDO 80% v/v DE FASE OLEOSA E ADIÇÃO DE 0,5 E 1,5% m/v DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85

Amostra	Tempo de Indução (h)
GC	44,58
C80	31,56
T60A	19,05
T60B	37,65
T80A	9,84
T80B	23,70
T85A	13,31
T85B	22,41

Nota: GC = Gordura de cupuaçu; T60 = Tween 60; T80 = Tween 80; T85 = Tween 85. As letras "A" e "B" significam 0,5% e 1,5% m/v de tensoativo, respectivamente.

Os resultados obtidos no teste de Rancimat (Tabela 11) mostraram que a gordura de cupuaçu apresenta tempo de indução de 44,58 h, enquanto as emulsões, por conterem outros componentes em sua composição, inclusive água, obviamente apresentaram menores valores para OSI. As emulsões com maior proporção de tensoativo obtiveram maiores tempos de indução, e a emulsão mais estável, segundo o teste, foi a T60B (contendo 1,5% m/v de Tween 60), atingindo período de indução de 37,65 h, valor este que também está de acordo com os dados obtidos nos testes de estabilidade intrínseca e centrífuga, confirmando sua maior estabilidade dentre as demais, por outro lado, a emulsão com menor resistência à oxidação foi a T80A (contendo 0,5% de Tween 80), com OSI de 9,84h.

Em geral, óleos e gorduras vegetais que possuem alto grau de insaturação são mais suscetíveis à oxidação lipídica, deste modo, um fator responsável pela alta capacidade de resistência à oxidação da gordura de cupuaçu é a pequena quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, cerca de 2,6% apenas, além disso,

sua composição de ácidos graxos saturados (53-58%) e insaturados (39-45%) é muito equilibrada (COHEN & JACKIX, 2009; AMAZON OIL, 2013).

TABELA 12 - VALORES DE PERÍODO DE INDUÇÃO PARA MANTEIGA DE CACAU, MARGARINA E MAIONESE

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de Indução (h)</b>	<b>Condições de análise</b>
Manteiga de Cacau	9 – 15	3 g de amostra; fluxo de ar
Margarina	2 – 6	de 20 L/h; temperatura de
Maionese	1 – 4	120 °C

FONTE: METROHM (2013)

Observando-se a Tabela 12, nas mesmas condições de análise utilizadas neste trabalho, verifica-se que a manteiga de cacau (*Theobroma cacao*), que é muito similar à gordura de cupuaçu, possui o valor do tempo de indução pelo menos três vezes menor, mostrando-se mais suscetível à oxidação que a gordura em estudo. Produtos com estruturas similares (emulsões) como a margarina e a maionese também possuem tempos de indução muito pequenos quando comparadas às emulsões formuladas nesta pesquisa.

Assim como os produtos industriais citados, as emulsões estudadas que tiveram melhor desempenho e maior estabilidade foram as que continham tensoativos na maior proporção (1,5% m/v), devido sua função estabilizante, já que suas estruturas químicas baseadas em ácidos graxos naturais, em sua maioria na forma mono (esteárico e oleico) são altamente eficazes na manutenção da estrutura das emulsões, tornando-as termodinamicamente mais estáveis.

#### 4.6 MICROSCOPIA

Para análise de DTG, foram escolhidas aleatoriamente cinco imagens (capturadas pelo microscópio) de cada emulsão e com o auxílio do *software* AxiVision foi feita uma análise minuciosa com a medição de exatamente cem gotas em toda a imagem, tomando-se o cuidado de medir as gotas em toda a extensão da imagem, conforme a Figura 14.



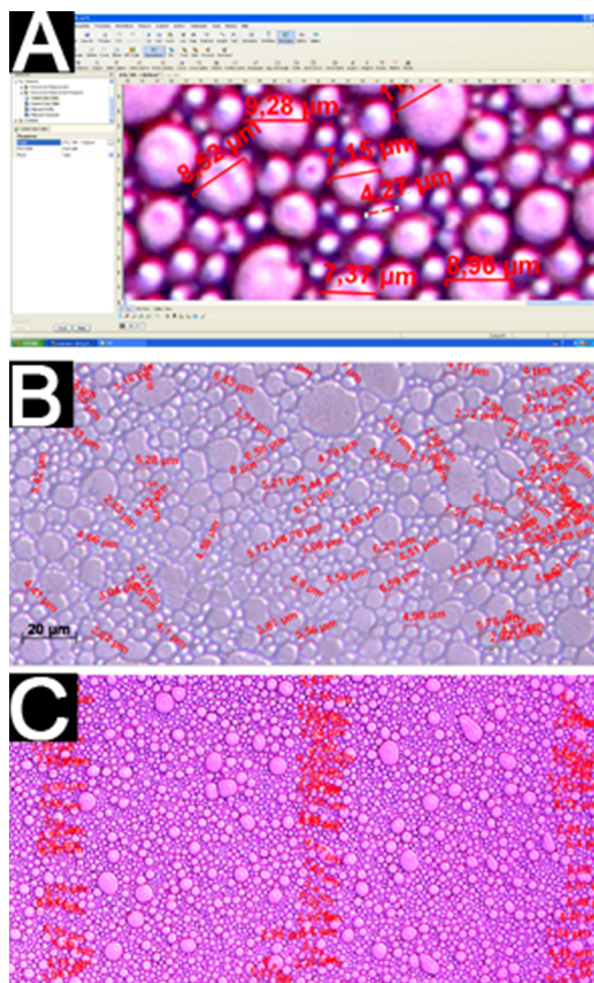


FIGURA 14 – (A) AMPLIAÇÃO PARA MAIOR PRECISÃO NA MENSURAÇÃO DO TAMANHO DA GOTA; (B) DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIÇÕES NA IMAGEM COM MÉDIA DE DTG  $\sim 10 \mu\text{m}$ ; (C) DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIÇÕES NA IMAGEM COM MÉDIA DE DTG  $\sim 4 \mu\text{m}$ .

O software AxiVision possui a ferramenta “*length*” que é extremamente precisa para medição de partículas nas imagens por ele capturada (Figura 14A). A medição do tamanho das gotas foi feita de forma particular para determinadas emulsões, de acordo com o tamanho e a quantidade de gotas, pois quanto menor o tamanho da gota formada, maior a quantidade por imagem e vice-versa. Deste modo, nas imagens com gotas maiores ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) a medição foi feita com a maior distribuição possível (Figura 14B) e nas imagens com gotas menores ( $\sim 4 \mu\text{m}$ ) foram selecionadas três áreas: lateral direita, centro, e lateral esquerda, no sentido vertical para padronizar a medição das gotas neste tipo de micrografia (Figura 14C).

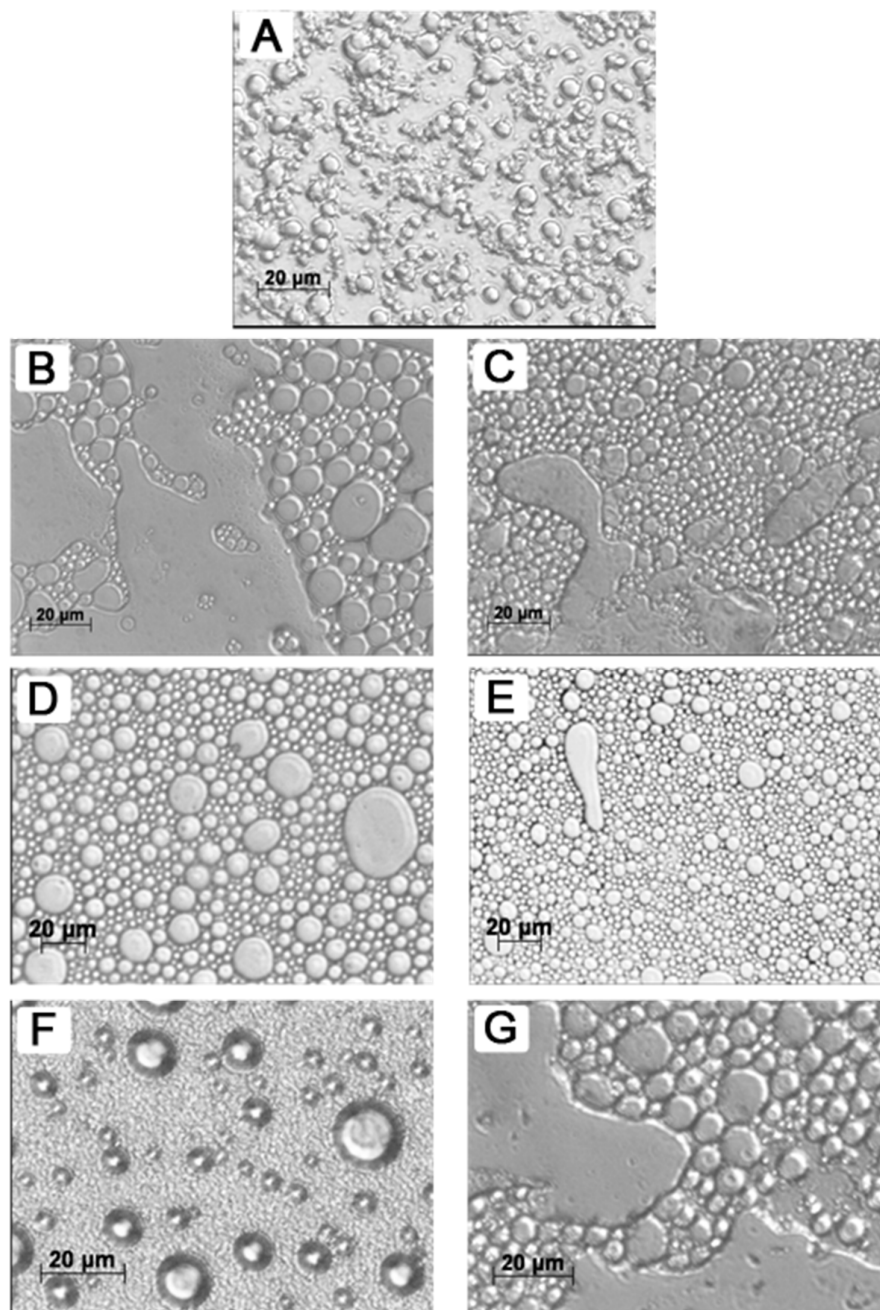


FIGURA 15 – MICROGRAFIAS DAS EMULSÕES PRODUZIDAS COM GORDURA DE CUPUAÇU CONTENDO 80% DE FASE OLEOSA, SEM ADIÇÃO DE TENSOATIVO (A), E COM TWEEN 60 (B e C), TWEEN 80 (D e E) E TWEEN 85 (F e G) NAS PROPORÇÕES DE 0,5% (IMAGENS DA ESQUERDA) E 1,5% m/v (IMAGENS DA DIREITA) DE TENSOATIVO. APROXIMAÇÃO DE 640x; A BARRA DE REFERÊNCIA CORRESPONDE A 20  $\mu\text{m}$ .

A partir da observação das micrografias das emulsões (Figura 15) é possível verificar que as emulsões com maior proporção de tensoativo (Figuras 15C, 15E, 15G) produziram gotas muito menores e em maior quantidade que as demais, e que a emulsão sem tensoativo (Figura 15A) apresenta gotas pequenas, porém pouco

uniformes devido principalmente ao fato da gordura possuir tendência à cristalização logo após atingir temperaturas próximas a 25 °C, fazendo com que a emulsão comece a coalescer e a cristalizar, alcançando o estado sólido.

As emulsões contendo 0,5 e 1,5% m/v de Tween 80 (Figuras 15D e 15E) produziram gotas mais uniformes, por outro lado as que continham 0,5% m/v de Tween 60 apresentaram gotas com os menores tamanhos tendo 92,8% da DTG variando entre 0-4,9  $\mu\text{m}$  (Tabela 13). Apenas a emulsão com 0,5% (m/v) de Tween 85 produziu quantidade menor de gotas e com tamanhos maiores, com quase 70% da DTG variando entre 5-20  $\mu\text{m}$ , sendo a única a apresentar gotas maiores que 20  $\mu\text{m}$ , fato este que esclarece o porquê destas emulsões apresentarem menor estabilidade, considerando ainda que o tensoativo Tween 85 tende a formar emulsão A/O, levando à coalescência da emulsão, informação também concordante com os resultados de pressão osmótica crítica que evidenciaram as emulsões contendo Tween 85 como sendo as que necessitavam de uma menor pressão crítica para chegar à quebra da emulsão, e assim como Denkov *et al.* (2002) explica, emulsões com gotas maiores tendem a ser menos estáveis.

Conforme apresentado na Tabela 13, houve discrepância na DTG em todos os tratamentos e as diferenças significativas entre os tratamentos e entre os intervalos de diâmetro de gotas foram evidenciados pelo teste de Tukey a 5%.

As emulsões sem tensoativo (C80), com Tween 60 (Tween 60A e B) e com 1,5% (m/v) de Tween 80 apresentaram DTG semelhante nas faixas de tamanho variando entre 0,0 e 4,9  $\mu\text{m}$ , e, nesta mesma faixa, somente foi observada diferença significativa na DTG das emulsões T80A, T85A e T85B. Valores mais discrepantes foram observados em todos os tratamentos nas faixas acima de 5,0  $\mu\text{m}$ , a exceção da amostra contendo 0,5% (m/v) de Tween 80 que apresentou DTG nas faixas entre 0,0 e 9,9  $\mu\text{m}$  sem diferença significativa.

Alguns intervalos de gotas apresentaram desvio padrão com valores maiores que a média, e isso se deve ao fato de menor quantidade de gotas com tamanhos maiores (acima de 10  $\mu\text{m}$ ), e por isso não se obteve valores tão coerentes, a exceção da amostra contendo 0,5% (m/v) de Tween 85, que produziu a maior DTG na faixa acima de 10  $\mu\text{m}$ .

TABELA 13 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES COM 80% DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm SEM ADIÇÃO DE TENSOATIVO (C80), E COM 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 80, TWEEN 60 E TWEEN 85

Intervalo de diâmetro (µm)	Tratamento						
	C80	T60A	T60B	T80A	T80B	T85A	T85B
0,0 - 4,9	76,20 ± 11,95 <sup>Aa</sup>	67,00 ± 7,28 <sup>ABa</sup>	92,80 ± 3,35 <sup>Aa</sup>	47,20 ± 13,81 <sup>BCa</sup>	71,80 ± 13,37 <sup>ABa</sup>	31,20 ± 22,55 <sup>CaB</sup>	30,40 ± 16,01 <sup>Cb</sup>
5,0 - 9,9	23,80 ± 11,95 <sup>CDb</sup>	31,60 ± 7,83 <sup>ABb</sup>	6,80 ± 3,11 <sup>Db</sup>	47,00 ± 11,77 <sup>ABCa</sup>	27,80 ± 13,59 <sup>BCDb</sup>	48,20 ± 19,01 <sup>ABa</sup>	60,60 ± 10,36 <sup>Aa</sup>
10,0 - 14,9	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	1,40 ± 0,89 <sup>Bc</sup>	0,40 ± 0,55 <sup>Bc</sup>	5,20 ± 5,36 <sup>Bb</sup>	0,40 ± 0,55 <sup>Bc</sup>	18,20 ± 8,23 <sup>Abc</sup>	7,60 ± 9,07 <sup>Bc</sup>
15,0 - 19,9	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,60 ± 1,34 <sup>Bb</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	1,40 ± 1,14 <sup>Ac</sup>	0,40 ± 1,95 <sup>Bc</sup>
>20	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bb</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Ac</sup>	1,00 ± 1,22 <sup>Ac</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>Bc</sup>

Nota: os resultados são expressos em porcentagem do número de gotas e o seu respectivo desvio padrão; diferenças significativas são indicadas por letras maiúsculas entre os tipos de emulsão e por letras minúsculas entre as faixas de tamanho de gotas de acordo com o teste de Tukey (p ≤ 0,05).

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

### 4.7.1 Reologia em Estado Estacionário

O surfactante adicionado às emulsões impactou diretamente nas suas viscosidades. Em todas as emulsões contendo tensoativos, a viscosidade aparente foi maior para aquelas com a menor proporção do surfactante (0,5% m/v). A amostra contendo 0,5% m/v de Tween 60 foi a que apresentou maiores valores de viscosidade aparente (Tabela 14) em toda a faixa de taxa de cisalhamento testada, levando-se a inferir que não há necessidade de adição de grandes quantidades desse surfactante caso se deseje obter uma emulsão mais viscosa.

Este aumento da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento relaciona-se com o aumento da concentração de gotas nas emulsões causado pelo tensoativo, levando ao aparecimento de fortes efeitos não-Newtonianos e uma dependência da viscosidade aparente pela taxa de cisalhamento (DERKACH, 2009).

TABELA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE APARENTE NAS TAXAS DE CISALHAMENTO DE 1, 10, 50 E 100 s<sup>-1</sup> NA GORDURA DE CUPUAÇU E EM EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5 % (m/v) DE TWEEN 80, TWEEN 60 E TWEEN 85 E MEDIDAS A 45 °C.

Amostra	Viscosidade Aparente (mPa.s)			
	1 s <sup>-1</sup>	10 s <sup>-1</sup>	50 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>
GC	37,75 ± 0,001	41,71 ± 0,001	37,44 ± 0,002	36,17 ± 0,001
C80	1778,17 ± 0,332	976,47 ± 0,137	104,27 ± 0,014	46,63 ± 0,006
T60A	167043,18 ± 136,732	27525,59 ± 11,259	2539,29 ± 0,044	167,35 ± 0,000
T60B	30019,02 ± 2,754	18002,04 ± 0,593	2158,19 ± 0,002	184,92 ± 0,000
T80A	121597,43 ± 42,041	21478,45 ± 2,076	2146,35 ± 0,015	129,80 ± 0,001
T80B	72242,48 ± 18,910	22458,88 ± 1,702	1921,61 ± 0,011	138,92 ± 0,001
T85A	27072,15 ± 3,356	10968,52 ± 1,128	653,91 ± 0,049	53,89 ± 0,001
T85B	3857,18 ± 0,089	1636,86 ± 0,158	145,24 ± 0,001	26,13 ± 0,000

Nota: GC = Gordura de cupuaçu

As emulsões contendo Tween 60 e Tween 80 quase não apresentaram diferenças entre a suas viscosidades, enquanto as emulsões contendo Tween 85 na proporção de 1,5% m/v (T85B) e a sem tensoativo (C80) mostraram menores

valores de viscosidade aparente que as demais, fato este explicado por sua característica mais fluida que as demais emulsões. A Figura 16, que mostra as curvas de viscosidade, (taxa de cisalhamento x viscosidade aparente), apresenta a variação da viscosidade aparente das emulsões, comparando-as com a viscosidade da gordura de cupuaçu (GC), que praticamente não se altera independente da taxa de cisalhamento aplicada.

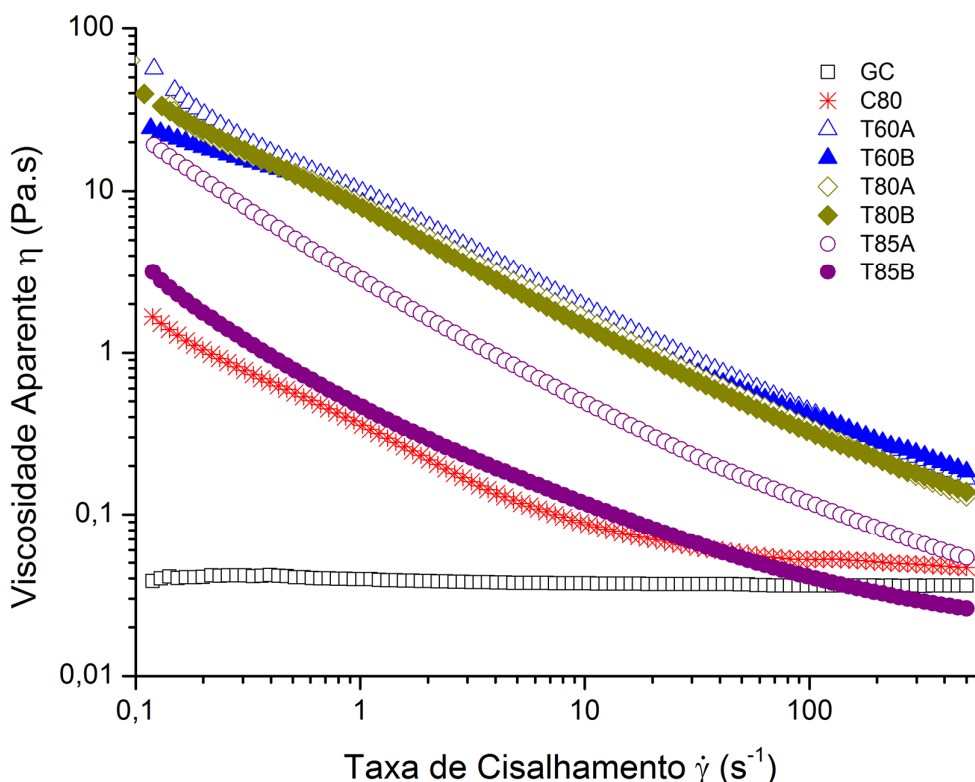


FIGURA 16 – CURVAS DE VISCOSIDADE REPRESENTANDO A TAXA DE CISALHAMENTO  $\dot{\gamma}$ , E A DEPENDÊNCIA DA VISCOSIDADE APARENTE  $\eta$ , GRAVADAS A 45 °C NA GORDURA DE CUPUAÇU (GC), EM EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80), E EMULSÕES COM 0,5% (T60A, T80A E T85A) E 1,5% m/v (T60B, T80B E T85B) DE TENSOATIVOS, PRODUZIDAS A 43  $\pm$  2 °C E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 9000 rpm.

Os resultados obtidos experimentalmente puderam ser descritos pelos modelos reológicos de Ostwald-de Waele (Lei da Potência), Herschel-Bulkley, Bingham, Casson e Mizrahi-Berk, através de regressão não linear com auxílio do software Origin 6.0 (OriginLab Corporation, Massachusetts, USA) e a análise desse ajuste foi feita por meio dos seguintes parâmetros estatísticos:

**R<sup>2</sup> - Coeficiente de determinação** - Mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \pm \frac{\sum (y_{\text{pred}} - \bar{y})^2}{\sum (y_{\text{obs}} - \bar{y})^2}$$

onde:

$\bar{y}$  = média amostral;

SQR = Soma quadrática devido à regressão;

SQT = soma quadrática total.

**$\chi^2$  - qui-quadrado** - Expressa a diferença entre os valores previstos (esperados) pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente (observados):

$$\chi^2 = \sum \left( \frac{y_{\text{obs}} - y_{\text{pred}}}{y_{\text{pred}}} \right)^2$$

onde:

$y_{\text{obs}}$  = Valor experimental;

$y_{\text{pred}}$  = Valor previsto pelo modelo.

Quanto maior for o valor de  $\chi^2$  maior será a discrepância entre as frequências observadas e esperadas. Logo, o modelo que melhor se ajustam os dados é o que apresenta altos valores de R<sup>2</sup> e baixos valores de  $\chi^2$ .

**SQR - Soma dos quadrados dos resíduos** - Identifica o erro no ajuste da curva.

Na Tabela 15 são apresentados os valores de tensão inicial ( $\tau_0$ ,  $\tau_{0H}$ ,  $\tau_{0B}$ ), índice de consistência ( $K$ ,  $K_H$ ,  $K_C$ ,  $\mu_b$  e  $K$ ), índice de comportamento ( $n$ ,  $n_H$  e  $n_M$ ), R<sup>2</sup>, soma dos quadrados do resíduo (SQR) e qui-quadrado para os tratamentos aplicados às emulsões, de acordo com todos os modelos reológicos estudados.

TABELA 15 – PARÂMETROS REOLÓGICOS AJUSTADOS PARA OS MODELOS OSTWALD-DE WAELE (LEI DA POTÊNCIA), HERSHEY-BULKLEY, CASSON, BINGHAM E MIZRAHI-BERK, PARA A GORDURA DE CUPUAÇU E AS EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85 E ANALISADAS A 45 °C.

Modelo	Tratamento	Parâmetros					
		K (mPa.s <sup>n</sup> )	n	SQR	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	
Ostwald-de Waele (Lei da Potência)	GC	0,037 ± 0,0001	0,998 ± 0,0005	0,01218	0,99998	0,0001	
	C80	0,086 ± 0,003	0,900 ± 0,006	3,66044	0,9973	0,03735	
	T60A	8,411 ± 0,132	0,364 ± 0,003	173,58319	0,9919	1,77126	
	T60B	5,655 ± 0,169	0,443 ± 0,006	418,33882	0,9835	4,26876	
	T80A	7,360 ± 0,099	0,342 ± 0,003	89,1957	0,9929	0,91016	
	T80B	5,969 ± 0,166	0,384 ± 0,005	301,7723	0,9778	3,07931	
	T85A	1,934 ± 0,081	0,410 ± 0,008	82,07108	0,9573	0,83746	
	T85B	0,214 ± 0,010	0,653 ± 0,008	5,77523	0,9868	0,05893	
Tratamento		Parâmetros					
		τ <sub>0H</sub> (mPa)	K <sub>H</sub> (mPa.s <sup>n</sup> )	n <sub>H</sub>	SQR	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
Herschel-Bulkley	GC	0,007 ± 0,001	0,036 ± 0,000	0,999 ± 0,001	0,009	0,9997	0,0001
	C80	0,255 ± 0,009	0,067 ± 0,001	0,940 ± 0,003	0,431	0,9997	0,004
	T60A	3,502 ± 0,205	5,895 ± 0,146	0,418 ± 0,004	51,154	0,9976	0,527
	T60B	4,010 ± 0,270	3,417 ± 0,146	0,522 ± 0,007	149,419	0,9940	1,540
	T80A	2,429 ± 0,204	5,503 ± 0,156	0,387 ± 0,005	41,198	0,9967	0,425
	T80B	4,212 ± 0,215	3,186 ± 0,131	0,482 ± 0,007	79,647	0,9940	0,821
	T85A	2,114 ± 0,048	0,721 ± 0,023	0,567 ± 0,005	5,673	0,9970	0,058
	T85B	0,380 ± 0,014	0,125 ± 0,004	0,740 ± 0,005	0,766	0,9982	0,008



Tratamento	Parâmetros				
	$K_{0c}$ (mPa.s <sup>n</sup> )	$K_c$	SQR	$R^2$	$\chi^2$
GC	0,007 ± 0,0001	0,190 ± 0,0001	0,009	0,99998	0,0001
C80	0,288 ± 0,007	0,204 ± 0,000	0,909	0,9993	0,009
T60A	3,270 ± 0,070	0,289 ± 0,006	1746,718	0,9198	17,824
T60B	2,845 ± 0,059	0,324 ± 0,005	1054,745	0,9586	10,763
T80A	3,010 ± 0,064	0,248 ± 0,005	1228,058	0,9046	12,531
T80B	2,806 ± 0,049	0,264 ± 0,004	658,541	0,9519	6,720
T85A	1,656 ± 0,020	0,165 ± 0,002	39,443	0,9794	0,402
T85B	0,643 ± 0,008	0,134 ± 0,001	1,497	0,9966	0,015

Tratamento	Parâmetros				
	$\tau_{0B}$ (mPa)	$\mu_B$	SQR	$R^2$	$\chi^2$
GC	0,008 ± 0,001	0,036 ± 0,000	0,010	0,99998	0,0001
C80	0,374 ± 0,019	0,047 ± 0,000	2,785	0,9979	0,028
T60A	14,634 ± 0,849	0,176 ± 0,007	5424,393	0,7619	55,351
T60B	11,843 ± 0,727	0,197 ± 0,006	3974,048	0,8486	40,552
T80A	12,201 ± 0,691	0,134 ± 0,005	3587,836	0,7347	36,611
T80B	10,981 ± 0,579	0,143 ± 0,005	2525,632	0,8218	25,772
T85A	3,906 ± 0,178	0,055 ± 0,001	239,560	0,8781	2,444
T85B	0,766 ± 0,048	0,027 ± 0,000	17,039	0,9614	0,174

Tratamento	Parâmetros					
	$K_{0M}$	$K_M$	$n_M$	SQR	$R^2$	$\chi^2$
GC	0,026 ± 0,002	0,184 ± 0,001	0,504 ± 0,000	0,005	0,999999	0,00005
C80	0,345 ± 0,014	0,184 ± 0,004	0,515 ± 0,003	0,759	0,9994	0,008
T60A	1,401 ± 0,052	1,686 ± 0,043	0,245 ± 0,003	33,540	0,9984	0,346
T60B	1,621 ± 0,067	1,131 ± 0,047	0,315 ± 0,006	103,886	0,9958	1,071
Mizrahi-Berk T80A	1,141 ± 0,061	1,696 ± 0,053	0,224 ± 0,004	29,383	0,9976	0,303
T80B	-1,741 ± 0,050	-1,002 ± 0,037	0,302 ± 0,005	49,098	0,9963	0,506
T85A	1,300 ± 0,017	0,388 ± 0,011	0,371 ± 0,004	3,769	0,9980	0,039
T85B	0,511 ± 0,008	0,199 ± 0,003	0,441 ± 0,002	0,240	0,9994	0,002

Nota:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$ ,  $\tau_{0H}$ ,  $\tau_{0B}$  são as tensões iniciais (Pa),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ),  $K$ ,  $K_H$ ,  $K_C$ ,  $\mu_b$  e  $K$  são os índices de consistência,  $K_{0C}$ ,  $K_{0M}$  são parâmetros de tensão inicial de escoamento (constantes), e  $n$ ,  $n_H$  e  $n_M$ , são os índices de comportamento dos modelos (adimensional); SQR: soma dos quadrados dos resíduos;  $R^2$ : Coeficiente de determinação;  $\chi^2$ : qui-quadrado.

Para representar o comportamento de fluxo de fluidos não-Newtonianos, alguns modelos reológicos são utilizados, entre eles, Lei da Potência (LP), Bingham (BI) e Casson (CA), com dois parâmetros, e Herschel-Bulkley (HB) e Mizrahi-Berki (MB), com três parâmetros. A exceção do modelo de Bingham houve bom ajuste dos dados a todos os demais modelos reológicos, uma vez que forneceram valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximos a 1, e menores valores de  $\chi^2$  (Tabela 15).

Ainda conforme a Tabela 15, tendo-se os valores para o índice de comportamento de fluxo ( $n$ ) menores que a unidade ( $n > 1$ ) em todas as concentrações analisadas nas emulsões e obtidas com qualquer um dos três tensoativos (Tween 60, Tween 80 e Tween 85) confirmou-se o comportamento pseudoplástico.

As amostras de gordura de cupuaçu isoladas (GC) e a emulsão controle (C80) isenta de tensoativos apresentaram comportamento praticamente Newtoniano ( $n_H \geq 0,9$ ) de acordo com o modelo de Herschel-Bulkley. Levando-se em consideração que óleos são normalmente Newtonianos, mas a uma alta taxa de cisalhamento, pode haver uma curvatura voltada para o eixo da taxa de deformação no diagrama *tensão de cisalhamento x taxa de deformação*, referindo-se à pseudoplasticidade (LANNES, MEDEIROS, & GIOIELLI, 2004; MÜLLER, 1973).

Os altos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e os baixos valores de  $\chi^2$  ( $< 1,54$ ) de todas as emulsões obtidos pelos modelos de Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi-Berk, indicam que o seus comportamentos foram adequadamente descritos por estes modelos, com maior precisão quando comparados aos demais. Por outro lado Lannes *et al.* (2004) indicaram que a gordura de cupuaçu possui comportamento não-Newtoniano ( $n = 0,83$ ) quando ajustados os dados pelo modelo de Ostwald-de Waele.

O índice de consistência ( $k$ ) é um parâmetro reológico que reflete os valores da viscosidade. Os dados reológicos obtidos experimentalmente e adequadamente descritos pelos modelos testados são compatíveis com os testes de estabilidade e confirmam que a emulsão T60A obteve o melhor desempenho e apresentou maior consistência para o modelo LP ( $K = 8,411$ ) e para o modelo HB ( $K_H = 5,895$ ), enquanto que o modelo MB mostra a emulsão T80A como sendo a mais consistente ( $K_M = 1,696$ ). Já as emulsões T85A e T85B obtiveram o pior desempenho neste quesito ( $K = 1,934 - 0,214$ ;  $K_H = 0,721 - 0,125$ ;  $\mu_B = 0,027 - 0,055$ ;  $K_C = 0,165 -$

0,134;  $K_M = 0,388 - 0,199$  respectivamente), confirmada pelos testes físicos de estabilidade inferior às das demais emulsões. Os modelos HB e MB determinam que elas, juntamente com a emulsão sem tensoativo (C80) são pouco consistentes ( $K_H$  0,067 e  $K_M$  0,184) quando comparadas às demais.

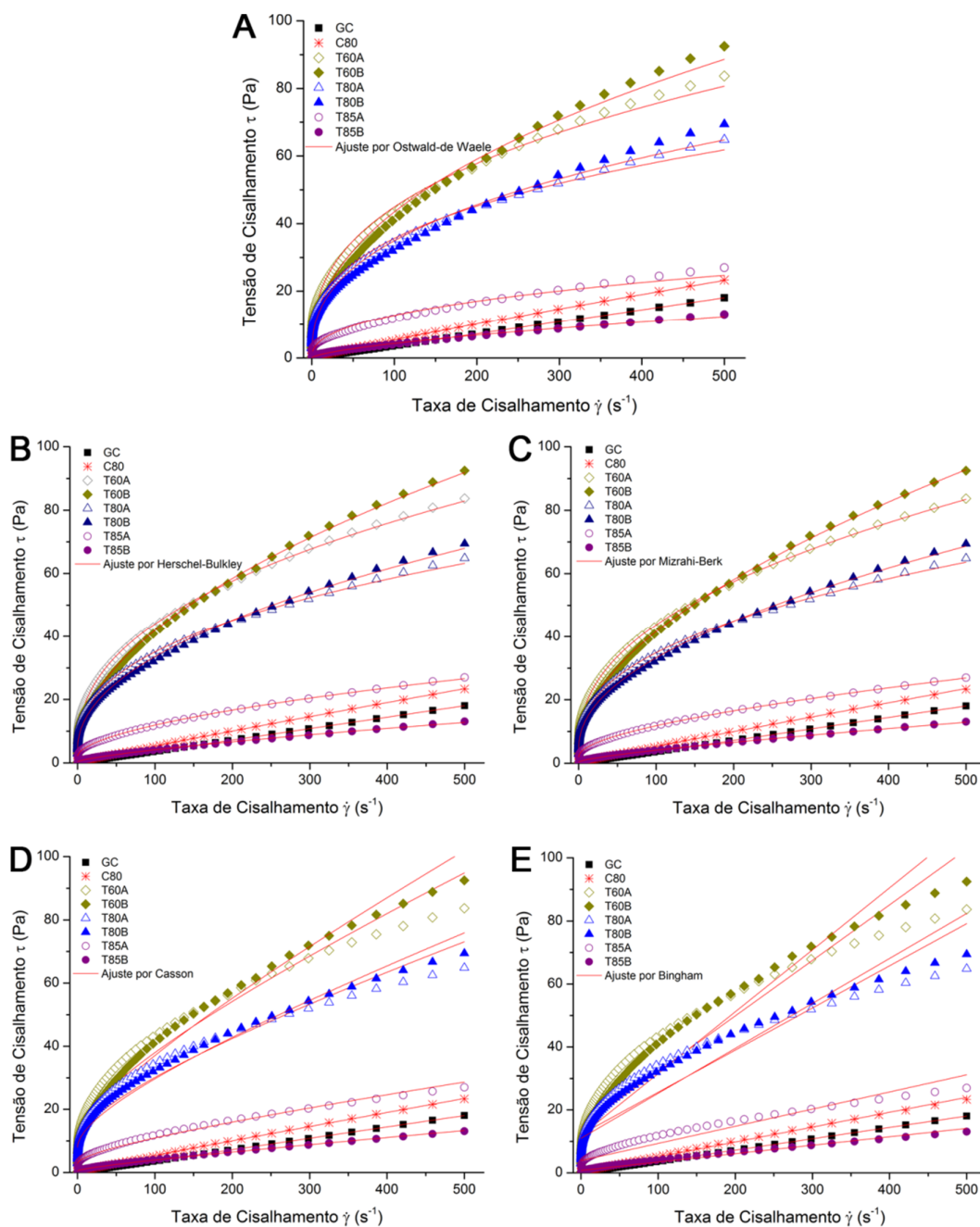


FIGURA 17 – CURVAS DE FLUXO AJUSTADAS PELOS MODELOS DE OSTWALD-DE WAELE (A), HERSCHEL-BULKLEY (B), MIZRAHI-BERK (C), CASSON (D) E BINGHAM (E) REPRESENTANDO A TAXA DE CISALHAMENTO E A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO DE CISALHAMENTO, OBTIDAS A 45°C GORDURA DE CUPUAÇU E NAS EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85.

O reograma, definido a partir das medidas de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) x taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), permite a verificação do comportamento reológico dos fluidos como Newtonianos ou não-Newtonianos, na faixa de taxa de deformação estudada.

De acordo com os reogramas apresentados na Figura 17, é possível observar que o aumento da tensão de cisalhamento não é linear com o aumento da taxa de deformação e com o coeficiente angular, este obtido pelo traçado da tangente a cada ponto da curva de subida, pois diminui com o acréscimo da taxa de deformação. Este perfil caracteriza todas as emulsões contendo tensoativos (T60, T80 e T85) como fluidos pseudoplásticos.

#### 4.7.2 Análise de dados dinâmicos das emulsões

Testes oscilatórios são sensíveis a alterações na composição química e na estrutura física das amostras e o mesmo consiste em testar a amostra de uma forma não destrutiva, causando praticamente nenhum prejuízo à estrutura da mesma (CASTRO, 2003, ZÜGE, *et al.*, 2013).

O cisalhamento contínuo destrutura a emulsão, portanto diferenças significativas entre as formulações não são visualizadas pelos testes estáticos, entretanto através da técnica oscilatória, a amostra mantém a sua estrutura e a consistência pode ser diferenciada entre as emulsões. As propriedades viscoelásticas das emulsões contendo diferentes tipos de tensoativo foram analisadas através destes testes.

Através dos resultados obtidos, pode-se inferir que as emulsões apresentaram característica de gel forte, e que as formulações com menor proporção de tensoativo 0,5% (m/v) indicam que são mais resistentes comparativamente às com 1,5% (m/v) do surfactante.

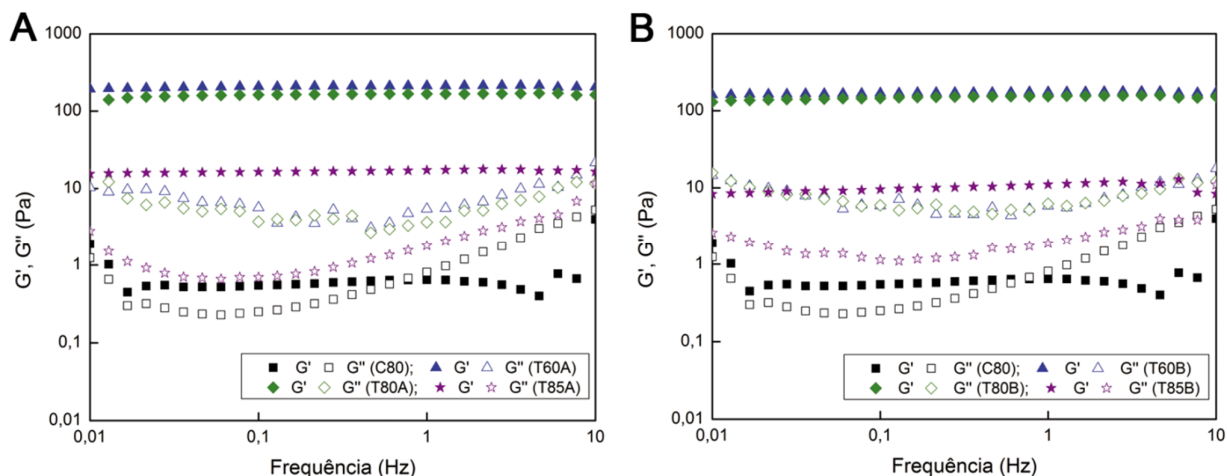


FIGURA 18 – VARREDURAS DE FREQUÊNCIA MOSTRANDO A DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE  $G'$  E  $G''$  A  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\tau = 1,0\text{ Pa}$ ) PARA AS EMULSÕES CONTENDO TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85, PREPARADAS COM 0,5 (A) E 1,5% (B) m/v DE TENSOATIVO, A  $43 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 9000 rpm, EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80)

Os espectros mecânicos das emulsões contendo Tween 60, Tween 80 e Tween 85 em ambas as proporções de 0,5% (Figura 18A) e 1,5% m/v (Figura 18B) revelaram o comportamento elástico predominante sobre o viscoso, característica típica de géis rígidos com valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) mais elevados do que os valores do módulo de perda ( $G''$ ). Já a emulsão sem tensoativo apresentou comportamento de gel a baixas frequências ( $\omega < 1\text{ Hz}$ ) e solução concentrada a frequências mais altas, com valores de  $G''$  superiores aos de  $G'$  quando a frequência foi maior que 1 (BARNES, 1994; STEFFE, 1996).

O espectro mecânico de uma emulsão estável com uma maior resistência interna mostra um módulo de armazenamento,  $G'$ , maior do que o seu módulo de perda,  $G''$ , e ambos os módulos devem ser quase paralelos ao longo das frequências observadas, com um ligeiro aumento da inclinação em altas frequências (STEFFE, 1996; BRUMMER, 2006).

Tais propriedades mecânicas apresentaram diferenças que podem ser relacionadas com a natureza do emulsificante adicionado. A concentração dos tensoativos Tween 60 e Tween 80 nas emulsões pouco influenciou na evolução de  $G'$  com a frequência, e por outro lado, as emulsões sem tensoativo (C80) exibiram uma dependência da frequência, já que apresentou valores maiores de  $G''$  a frequências mais elevadas ( $\omega > 1\text{ Hz}$ ). Conforme explica Steffe (1996), é significativo

observar que os módulos são uma forte função da frequência apenas em soluções diluídas e concentradas, mas praticamente constante quando se tem um gel.

Lupi *et al.* (2011) estudaram emulsões de manteiga de cacau + óleo de oliva e Myverol como tensoativo e obtiveram resultados semelhantes, com valores de  $G'$  sempre maiores que  $G''$ , porém muito próximos, tendo exibido comportamento de gel fraco.

A fim de entender o efeito do tipo de tensoativo nas alterações que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento, as propriedades viscoelásticas foram estudadas durante a aplicação da rampa de temperatura variando entre 20 a 60 °C e 60 a 20 °C, conforme apresentado na Figura 19.

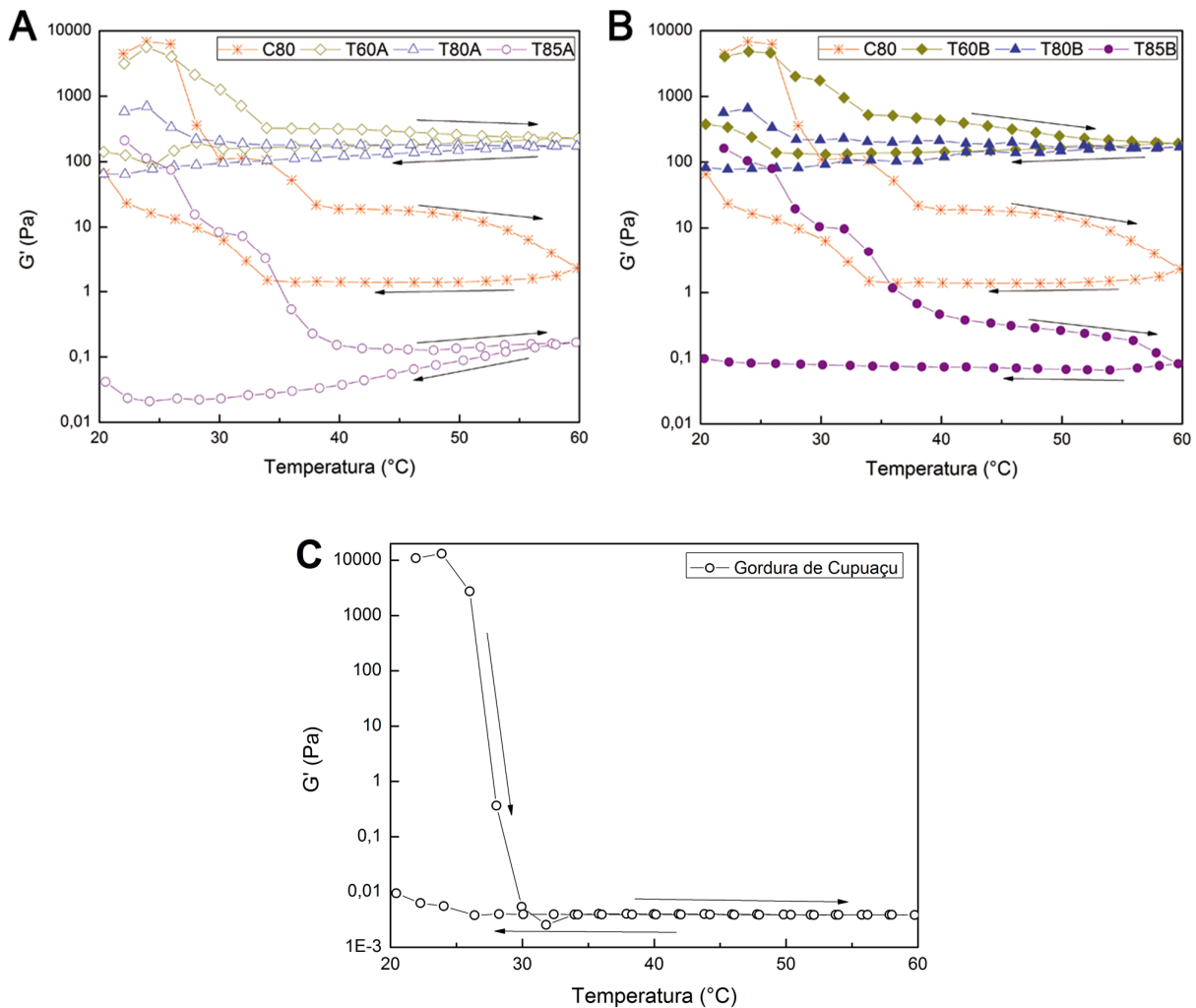


FIGURA 19 – RAMPAS DE TEMPERATURA EM CICLO DE AQUECIMENTO-RESFRIAMENTO (A = 0,5% m/v TENSOATIVO; B = 1,5% m/v TENSOATIVO; C = GORDURA DE CUPUAÇU) COM TAXA DE INCREMENTO DE 2 °C/min, MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $G'$ ) DAS EMULSÕES CONTENDO TWEEN 60 (T60A E T60B), TWEEN 80 (T80A E T80B) E TWEEN 85 (T85A E T85B) EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80).

O módulo de armazenamento ( $G'$ ) das emulsões mostrou-se dependente da temperatura em ambas as concentrações de tensoativo de 0,5% m/v (Figura 19A) e 1,5% m/v (Figura 19B). Os valores de  $G'$  decrescem com o aumento da temperatura tornando-se mais expressivos a partir de 35 °C (temperatura de completa fusão da gordura), revelando menor resistência da rede estruturada formada pela emulsão, sugerindo alterações estruturais nas redes de cristais das amostras (LUPI *et al.*, 2011).

Esta redução nos valores do módulo de armazenamento foi menos significativa nas emulsões contendo Tween 60 e Tween 80. Em contrapartida a emulsão com Tween 85 mostrou valores de  $G'$  totalmente dependentes da temperatura exibindo comportamento inferior ao da emulsão sem tensoativo. A amostra de gordura de cupuaçu por sua vez também mostrou-se dependente da temperatura, perdendo suas características a partir de 30 °C, não retornando à sua forma inicial devido à completa fusão. Como as emulsões são termodinamicamente instáveis, dado tempo suficiente, pequenas gotas tornam-se maiores, o que leva à ruptura macroscópica da emulsão menos estável (GOSH & ROUSSEAU, 2011).

Ao serem submetidas ao resfriamento subsequente ao aquecimento as amostras não retornam à sua forma original, e novamente as emulsões contendo os tensoativos Tween 60 e Tween 80 apresentaram menor variação nos valores do módulo de armazenamento, o que confirma sua maior estabilidade a altas temperaturas, enquanto que as que continham Tween 85 decresceram muito seus valores de  $G'$  durante o aquecimento e ao resfriar permaneceram com baixos valores para tal módulo, devido à coalescência e inversão de fases ocorrida após a aplicação da alta temperatura.

A estabilidade à coalescência dependente da temperatura em emulsões A/O depende da composição dos cristais dispersos e da distribuição espacial (isto é, a interface *versus* a fase contínua) (GOSH & ROUSSEAU, 2011). Provavelmente, a rede de cristais de gordura, formada durante o resfriamento da fase oleosa, é capaz de aprisionar e estabilizar as gotas de água, enquanto que a mistura a uma temperatura elevada e conseqüente resfriamento poderia impedir a formação da rede, dando origem a uma emulsão não estável exigindo um passo adicional de processamento (LUPI *et al.*, 2011).



TABELA 16 – PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS: MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO ( $G'$ ), DE PERDA ( $G''$ ) E COMPLEXO ( $G^*$ ) A 45 °C E 1 Hz (6,28 rad/s) DE GORDURA DE CUPUAÇU E EMULSÕES COM 80% (v/v) DE FASE DISPERSA, PREPARADAS A 9000 rpm, UTILIZANDO 0,5 E 1,5 % (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85.

Amostra	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$G^*$ (Pa)	$\tan \delta$
GC	0,007 ± 0,001	0,232 ± 0,008	0,232 ± 0,009	34,939 ± 3,171
C80	0,645 ± 0,593	0,808 ± 0,312	1,034 ± 0,901	2,362 ± 2,211
T60A	213,476 ± 1,843	5,439 ± 0,251	213,546 ± 1,652	0,025 ± 0,001
T60B	166,425 ± 17,470	4,960 ± 0,533	166,499 ± 18,003	0,030 ± 0,000
T80A	167,329 ± 8,599	3,682 ± 0,814	167,369 ± 9,133	0,022 ± 0,004
T80B	153,596 ± 9,174	6,230 ± 1,390	153,722 ± 9,598	0,041 ± 0,009
T85A	14,565 ± 9,129	1,742 ± 0,178	14,669 ± 9,307	0,143 ± 0,057
T85B	7,198 ± 3,663	2,413 ± 0,485	7,592 ± 3,323	0,421 ± 0,254

De acordo com Steffe (1996), podemos calcular os possíveis valores de  $G'$  e  $G''$  em algumas frequências (Tabela 17). A uma frequência de 6,28 rad/s (1 Hz) temos os valores de  $G'$  próximos de 0,0059 e  $G''$  próximos de 0,0660 para soluções diluídas;  $G'$  próximo de 76, 1039 e  $G''$  cerca de 72,2223 para soluções concentradas;  $G' = 6022,8775$  e  $G'' = 354,0069$  para géis.

Os dados plotados nos gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência (Figura 18) mostram o comportamento típico de gel para as emulsões contendo tensoativos, porém observando os valores da Tabela 16 e seguindo-se esse cálculo, temos a gordura de cupuaçu (GC) como solução diluída, e as demais emulsões não se ajustam a esta regra, fato este que se deve provavelmente à natureza da gordura e dos tensoativos.

TABELA 17 – VALORES DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $G' = a\omega^b$ ) E MÓDULO DE PERDA ( $G'' = c\omega^d$ ) PARA MATERIAIS TÍPICOS: SOLUÇÃO DILUÍDA, SOLUÇÃO CONCENTRADA E GEL.

Material	$a$ (Pa s <sup>b</sup> )	$b$ (-)	$c$ (Pa s <sup>d</sup> )	$d$ (-)	$\Omega$ (rad/s)
Solução Diluída	0,00028	1,66	0,01186	0,934	0,1 – 100
Solução Concentrada	16,26	0,840	27,78	0,520	0,01 - 100
Gel	5626	0,0371	344,7	0,0145	0,01 - 100

FONTE: STEFFE (1996).

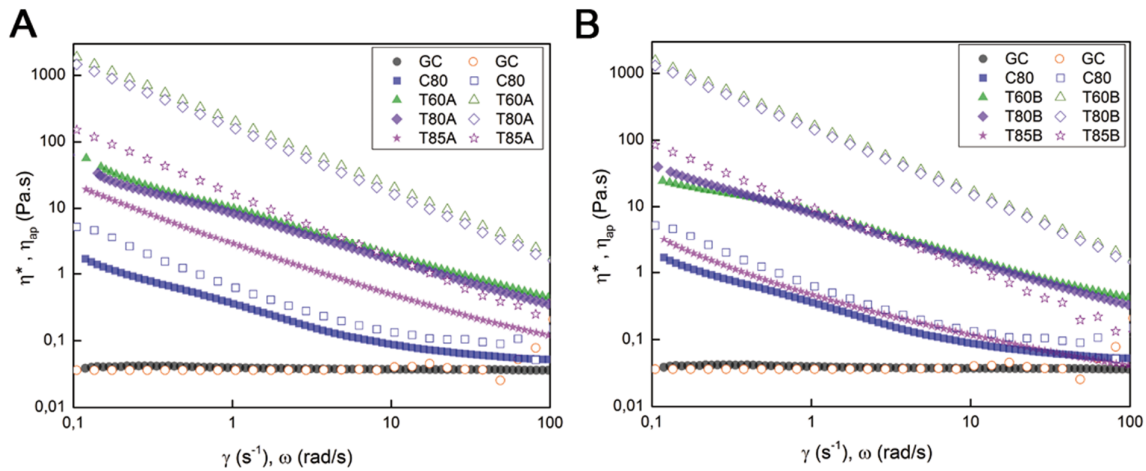


FIGURA 20 – VISCOSIDADE APARENTE  $\eta_{ap}$  (SÍMBOLOS FECHADOS) E VISCOSIDADE COMPLEXA  $\eta^*$  (SÍMBOLOS ABERTOS) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA  $\omega$  E TAXA DE CISALHAMENTO  $\gamma$  PARA A GORDURA DE CUPUAÇU (GC) E EMULSÕES CONTENDO 0,5 E 1,5% m/v DE TWEEN 60 (T60A E T60B), TWEEN 80 (T80A E T80B) E TWEEN 85 (T85A E T85B) EM RELAÇÃO À EMULSÃO SEM TENSOATIVO (C80).

A regra de Cox-Merz afirma que a viscosidade complexa a uma determinada frequência é igual à viscosidade aparente (Figura 20) a um cisalhamento em estado estacionário, à mesma taxa de cisalhamento, e esta regra tem sido aplicada a um número de soluções de polímeros e sistemas alimentares complexos (WINTER, 2009; MORAES, *et al.*, 2011). Tal regra é dada pela equação 3:

$$\eta^* = G^*/i\omega \quad (3)$$

onde  $G^*$  é o módulo complexo, logo  $|\eta^*| = |G^*|/i\omega$

Entretanto esta regra não pôde ser obedecida para estas emulsões, tendo em vista que os valores dos módulos de viscosidade complexa foram superiores aos da viscosidade aparente e esta diferença entre as viscosidades confirma a característica de gel destas emulsões.

Este desvio da regra de Cox-Merz também poderia ser explicado pelo dano estrutural devido ao cisalhamento excessivo usado para obter as curvas de fluxo, ou mesmo devido ao efeito da deformação que a tensão aplicada causa ao sistema através de cisalhamento oscilatório ou constante (MORAES, *et al.*, 2011).

Os dados obtidos através das análises reológicas permitiram o estudo acerca das emulsões da pesquisa no que diz respeito ao seu comportamento, e são extremamente úteis para comparação com os testes de estabilidade, que, sozinhos não são eficazes na caracterização dessas estruturas.

De posse desses dados e informações é possível fazer maiores aprofundamentos sobre dimensionamento de equipamentos, cálculos de quantidades necessárias de ingredientes nas formulações industriais, bem como saber qual a composição ideal para equipamentos já existentes, pois estes dados permitem obter conhecimento das limitações que as formulações possuem, deixando mais claro quais emulsões são mais ou menos viáveis de se produzir em determinado equipamento, e provando que em algumas situações não é necessário utilizar-se de quantidades grandes de tensoativos para obter determinada característica do produto final.

## 5 CONCLUSÕES

É possível produzir emulsões de gordura de cupuaçu sem adição de tensoativos, pois devido à sua alta capacidade de absorção de água, a própria gordura tem ação estabilizante da emulsão, porém não é possível evitar que a emulsão solidifique sem que sejam feitas modificações na gordura.

A adição dos emulsificantes Tween 60, Tween 80 e Tween 85 possibilitou melhorias na aparência visual, na viscosidade aparente, na estrutura microscópica e na estabilidade, entretanto somente as emulsões com Tween 60 e Tween 80 apresentaram os melhores resultados nos ensaios. As emulsões contendo Tween 60 obtiveram os melhores resultados para resistência à oxidação (Rancimat) e estabilidade em centrifuga.

Os tensoativos utilizados implicaram grande influência na estabilidade das emulsões, provocando um aumento na mesma, porém é possível obter praticamente as mesmas características de um produto final utilizando-se a menor proporção estudada (0,5% m/v). Tendo-se em vista os resultados obtidos, pode-se afirmar que o comportamento reológico das emulsões de gordura de cupuaçu foi adequadamente descrito pelos modelos de Ostwald-de Waele ( $R^2 > 0,95$  e  $\chi^2 < 4,28$ ), Herschel-Bulkley ( $R^2 > 0,99$  e  $\chi^2 < 1,54$ ), Casson ( $R^2 > 0,92$  e  $\chi^2 < 17$ ) e Mizrahi-Berk ( $R^2 > 0,99$  e  $\chi^2 < 1,07$ ), porém os resultados não foram bem descritos pelo modelo de Bingham ( $R^2 > 0,73$  e  $\chi^2 < 55$ ) tendo exibindo um comportamento não-Newtoniano com caráter pseudoplástico ( $n < 1$ ) em todos os modelos.

As análises oscilatórias indicaram comportamento altamente elástico com  $G'$  significativamente maior que  $G''$ , sendo independente da faixa de frequência examinada (0,01 - 10 Hz), e somente a emulsão sem tensoativo mostrou-se dependente da frequência, exibindo maiores valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em faixas de frequência acima de 1 Hz. Todas as emulsões apresentaram-se como gel forte.

A escolha do tensoativo adicionado afeta diretamente nas características do produto final e cada tensoativo proporcionou a formação de emulsões com características particulares, sendo que as emulsões obtidas com adição de Tween 60 e Tween 80 exibiram características de um produto similar ao chocolate branco, onde à temperatura de  $43 \pm 2$  °C assemelham-se com uma maionese, enquanto a

emulsão contendo Tween 85 por possuir característica mais fluida e leitosa, assemelhou-se com creme de leite um pouco mais diluído. Todas as emulsões obtidas solidificaram à temperatura ambiente, o que sugere o uso industrial em produtos similares ao chocolate branco, coberturas de bolo, produtos de confeitaria ou até mesmo coberturas para sorvetes.

## REFERÊNCIAS

ALVES, R. M., SEBBENN, A. M., ARTERO, A. S., CLEMEN, C., FIGUEIRA, A. High levels of genetic divergence and inbreeding in populations of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*), **Tree Genetics & Genomes**, 3, 289–298, 2007.

AMAZON OIL. **Manteiga de Cupuaçu**: Cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum*, Malvaceae) Disponível em: <<http://amazonoil.com.br/produtos/manteigas/cupuacu.htm>>. Acesso em 12 out. 2012.

AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 5th ed. AOCS Press, Champaign, USA, 1997.

ARAIN, S.; SHERAZI, S. T. H.; BHANGER, M. I.; TALPUR, F. N.; MAHESAR, S. A. Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. **Thermochimica Acta**, v. 484, p. 1–3, 2009.

AZEVEDO, A. D. A. **Extração e fracionamento da gordura de cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum*) com fluidos supercríticos**. 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

AZEVEDO, B.A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R. S. Extraction of fat from fermented Cupuaçu seeds with supercritical solvents, **Journal of Supercritical Fluids**, 27, 223-237.

BADOLATO, G. G.; AGUILAR, F.; SCHUCHMANN, H. P. SOBISCH, T.; LERCHE, D. Evaluation of long term stability of model emulsions by multisample analytical centrifugation. **Progress in Colloid and Polymer Science**. v. 134, p. 66-73, 2008.

BARNES, H. A. Rheology of emulsions – a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 89-95, 1994.

BARNES, H. A. The rheology of emulsions. In: PETSEV, D. N. (Ed.) **Emulsions: Structure and Interactions**. Albuquerque: Elsevier, 2004

BECHER, P. **Encyclopedia of emulsion technology**: Basic theory, measurement, applications. v. 3. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 134 p. 1988.

BELALTA, P.; TRONCOSO, E.; ZÚÑIGA, R. N.; AGUILERA, J. M. Rheological and microstructural characterization of WPI-stabilized O/W emulsions exhibiting time-dependent flow behavior. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 375-381, 2012.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4th ed. Springer, 2009.

BOOCK, K. P. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes à base de manteiga de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) ou cacau (*Theobroma cacao*)**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Faculdade de Ciências Farmacêuticas De Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. 2007.

BOODTS, J. B. **Estabilidade química e física de formulações dermocosméticas contendo retinaldeído**. 2003. Dissertação (Mestrado), 123 p. – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. 2003.

BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 4, 2006.

BORREGO, E.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Determination of polysorbates in foods by formation of mixed micelles. **Analytica Chimica Acta**, v. 384, p. 175-183, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Brasília: **ANVISA**; 2004. 52p. (Séries Temáticas. Qualidade, v.1, 2004.

BRICKNELL, J. HARTEL, R.W. Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1609-1615, 1998.

BRUMMER, R. **Rheology essentials of cosmetic and food emulsions**. Berlin: Springer, 180p., il., 2006.

CARPENTER, D. R.; HAMMERSTONE, J. F. Jr.; ROMANCZYK, L.J.; Jr.; AITKEN, M. W.; . Lipid Composition of *Herrania* and *Theobroma* Seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, AOCS Press. v. 71, n. 8, ago. 1994.

CASTRO, A. G. Coord. **A química e a reologia no processamento de alimentos**. Instituto Piaget, 295 p. 2003.

CARVALHO, A. V. **Extração, concentração e caracterização físico-química e funcional das proteínas de semente de cupuaçu**. 167 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 182-190, 2005.

COHEN, K. DE O.; JACKIX, M. DE N. H. Características Químicas e Física da Gordura de Cupuaçu e da Manteiga de Cacau. 22 p. **Embrapa Cerrados**, Planaltina, DF, 2009.

COLOMÉ, L. M.; RAFFIN, R. P.; ASSUMPÇÃO, E. R.; POHLMANN, A. R.; GUTERRES, S. S. Theospheres Based on *Theobroma Grandiflorum* Seed Butter: Development of Innovative Nanoparticles for Skin Application. **Soft Materials**, v. 8 n. 2, p. 72–88, 2010.

COME-SE. **Biscoito com amêndoas de cupuaçu**. Disponível em: <<http://come-se.blogspot.com.br/2012/05/biscoito-com-amendoas-de-cupuacu.html>>. Acesso em: 15 maio 2013.

CRODA - **Croda International Plc**. 2013. Disponível em: <<http://www.croda.com>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

CRODA - **Crodamazon Cupuaçu**. 2014 – Disponível em <<http://www.croda.com/home.aspx?view=dtl&d=content&s=157&r=273&p=1859&prodID=121>>. Acesso em 10 jan. 2014.

DANTAS, L.; GUERRA, M. Chromatin differentiation between *Theobroma cacao* L. and *T. grandiflorum* Schum. **Genetics and Molecular Biology**, v. 33, n. 1, p. 94-98, 2010.

DENKOV, N.D.; TCHOLAKOVA, S.; IVANOV, I. B. **Methods for evaluation of emulsion stability at a single drop level**. Laboratory of Chemical Physics & Engineering, Faculty of Chemistry, Sofia University, Bulgaria. 2002. Disponível em: <<http://www.lcpe.uni-sofia.bg/publications/2002/2002-16-SC.pdf>>. Acesso em: 10, maio, 2013.



DERKACH, S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, p. 1–23, 2009.

DOLZM.; HERNANDEZ, M. J.; DELEGIDO, J. Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 421-427, 2008.

ESTELLER, M. S., ZANCANARO JÚNIOR, O., LANNES, S. C.S. Bolo de “chocolate” produzido com pó de cupuaçu e kefir. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n.3, p. 447-454, 2006.

FARHOOSH, R. Shelf-life prediction of edible fats and oils using Rancimat. **Lipid Technology**. v. 19, n. 10. p. 232-234, 2007.

FRUTOS DO BRASIL. **Novidades sobre o Cupuaçu**. Disponível em: <<http://www.frutosdobrasil.com.br/pt/momento-natural/dicas/novidades-sobre-o-cupuacu>>. Acesso em: 15 maio 2013.

GENOVESE, M. I., LANNES, S. C. S. Comparison of total phenolic content and antiradical capacity of powders and “chocolates” from cocoa and cupuassu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29 n. 4, p. 810-814, 2009.

GILABERT-ESCRIVÁ, M. V.; GONÇALVES, L. A. G.; SILVA, C. R. S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of Brazilian Amazonian *Theobroma* species. 2002. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. Society of Chemical Industry. v. 82, p. 1425-1431, 2002.

GIRALDO-ZUNIGA, A. D.; ARÉVALO-PINEDO, A.; SILVA, A. F.; SILVA, P. F.; VALDES-SERRA, J. C.; PAVLAK, M. C. M. Datos experimentales de la cinética Del secado y del modelo matemático para pulpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) enrodajas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30 n.1, p. 179-182, 2010.

GOSH, S.; ROUSSEAU, D. Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 16, p. 421–431, 2011.

GUEDES, P. V. **Caracterização reológica e ultraestrutural de géis produzidos à base de caseinomacropéptido**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2012.

HAASE, I., FISCHER, M. Differenzierung von *Theobroma cacao* und *Theobroma grandiflorum* mittels PCR. **Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 2, p. 422-428, 2007.

INSUMOS. **Revista Sorvetes e Casquinhas**. Ed. Insumos, São Paulo. P. 32-40, 2011.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por *spray-dryer*. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 39, n. 1, 2003.

LANNES, S. C.S., MEDEIROS, M. L., AMARAL, R. L. Formulação de “chocolate” de cupuaçu e reologia do produto líquido. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, n. 4, p. 463-469, 2002.

LANNES, S. C.S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A. Physical interactions between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, v. 54 n. 3, p. 253-258, 2003.

LANNES, S. C.S., MEDEIROS, M. L., GIOIELLI, L. A. (2004). Rheological properties of cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, v. 55 n. 2, p. 115-121, 2004.

LANNES, S.C.S., MEDEIROS, M.L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por *spray-drier*. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v. 39, n.1, p.115-123, 2003.

LOPES, A. S. **Estudo químico e nutricional de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) em função do processamento**. 2000. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas a manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

LUCCAS, V.; KIECKUSCH, T. G. Estudo Comparativo do Polimorfismo da Gordura de Cupuaçu e da Manteiga de Cacau por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.1, p. 63-68, 2006.

LUPI, F. R. GABRIELE, D. CINDIO, B. SÁNCHEZ, M. C. GALLEGOS, C. A rheological analysis of structured water-in-olive oil emulsions. **Journal of Food Engineering**. v. 107, p. 296–303, 2011.

MALKIN, A. Y. **Rheology Fundamentals**: Fundamental Topics in Rheology. Ontario: ChemTec Publishing, 324 p. 1994.

MARCHESE, D. A. **Estudo do processo de obtenção do pó de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) alcalinizado**. 2002. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MASMOUDI, H., DRÉAU, Y. LE., PICCERELLE, P., KISTER, J. The evaluation of cosmetics and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 289, 117-131, 2005

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

McCLEMENTS, D.J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47 n. 7, p. 611–649, 2007.

MEDEIROS, M.L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 402–406, 2006.

METROHM. Application Bulletin 204/2e. **Oxidation stability of oils and fats – Rancimat method**, 2013.

MOLLET, H.; GRUBENMANN, A. Emulsions – Properties and Production, in **Formulation Technology**: Emulsions, suspensions, solid forms. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2001.

MORAES, I. C. F.; FASOLIN, L. H.; CUNHA R. L.; MENEGALLI, F. C. Dynamic and steady-shear rheological properties of xanthan and guar gums dispersed in yellow passion fruit pulp (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 28, n. 03, p. 483 - 494, 2011.

MORAIS, J. M.; SANTOS, O. D.H.; DELICATO, T.; GONÇALVES, R. A.; ROCHA-FILHO, P. A. Physicochemical characterization of Canola oil/water nano-emulsion obtained by HLB number and Emulsion Phase Inversion Methods. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 109-115, 2006.

MORAIS, L. R. B.; GUTJAHR, E. **Química de Oleaginosas**: Valorização da biodiversidade da Amazônia. Brasília: Agência de Cooperação Técnica Alemã (GTZ), 83p., il., 2009.

MÜLLER, H.G. **Introduccion a la reologia de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1973. 174p.

OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal De Itajubá, 2010.

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

PELIPENKO, KRISTIL, ROŠIĆ, BAUMGATNER, & KOCBEK, P. Interfacial rheology: An overview of measuring techniques and its role in dispersions and electrospinning. **Acta Pharm.** v. 62, p. 123–140, 2012.

POURREZA N., RASTEGARZADEH, S. Kinetic spectrophotometric determination of Tween 80. **Talanta**, v. 62, p. 87–90, 2004.

PROTONOTARIOU, S., EVANGELIOU, V., YANNIOTIS, S., MANDALA, I. The influence of different stabilizers and salt addition on the stability of model emulsions containing olive or sesame oil. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 124–132, 2013.

QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; KIECKBUSCH, T.G. Physical properties of pre-crystallized mixtures of cocoa butter and cupuassu fat. **Grasas y aceites**, v. 62 n. 1, p. 62-67, 2011.

\_\_\_\_\_. Reologia Básica e Aplicada. In: ALENCAR, R. S. A. **Dosagem do CAA: Produção de pré-fabricados**, EPUSP, 2008.

ROLAND, I.; PIEL, G.; DELATTRE, L. EVRARD, B. Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 263, p. 85–94, 2003.

ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability: A review. **Food Research International**, v. 33, p. 3-14, 2000.

SCHRAMM, G. **A practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2nd ed, Karlsruhe: Haake. 291 p. 2000.

SCHRAMM, L. L.; STASIUK, E. N.; MARANGONI, D. G. Surfactants and their applications. **Annual Reports on the Progress of Chemistry Section C**, p. 3-48, 2003.

SIGMA-ALDRICH. **Product Information** – Tween 60, Tween 80, Tween 85, Span 80. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 27 fev. 2013.

SILVA, J. C.; PLIVELIC, T. S.; HERRERA, M. L.; RUSCHEINSKY, N.; KIECKBUSCH, T. G. LUCCAS, V. TORRIANI, I. L. Polymorphic Phases of Natural Fat from Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Beans: A WAXS/SAXS/DSC Study. **Crystal Growth & Design**. Vol. 9, n. 12, p. 5155-5163, 2009.

SILVA, W. G. **Gordura de cupuaçu, sucedâneo da manteiga de cacau**. São Paulo, 1988. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências de Farmacêuticas. São Paulo, SP, 1988.

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

SOBISCH, T.; LERCHE, D. Rapid characterization of emulsions for emulsifier selection, quality control and evaluation of stability using multisample analytical centrifugation. **SCI/RSC/SCS conference Cosmetics and Colloids**, London 15 February 2005b.

SOBISCH, T.; LERCHE, D. Rapid selection of dispersants and evaluation of emulsion stability by analytical centrifugation. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**. Vol. LXXXII, p. 308-316, 2005a

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, (Chapter 1). 2nd Ed. Freeman Press, East Lansing, USA. 418p. 1996.

TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 108 – 109, p 227–258, 2004.

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

TADROS, T. F. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects** **91**, p 39-55, 1994.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v 85, p. 623 – 632, 2004.

VIDAL, J. R. M. B. **Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangifera indica* LKeitt)**. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 159 p., 2000.

VRIESMANN, L. C. **Extração, caracterização e aspectos reológicos de polissacarídeos da polpa dos frutos de *Theobroma Grandiflorum* (cupuaçu)**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Bioquímica) – Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

WEISS, J. Emulsion Stability Determination. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc. D3.4.1-D3.4.17, 2002

WINTER, H. H., Three views of viscoelasticity for Cox–Merz materials. **Rheol Acta**. v. 48 p. 241–243, 2009.

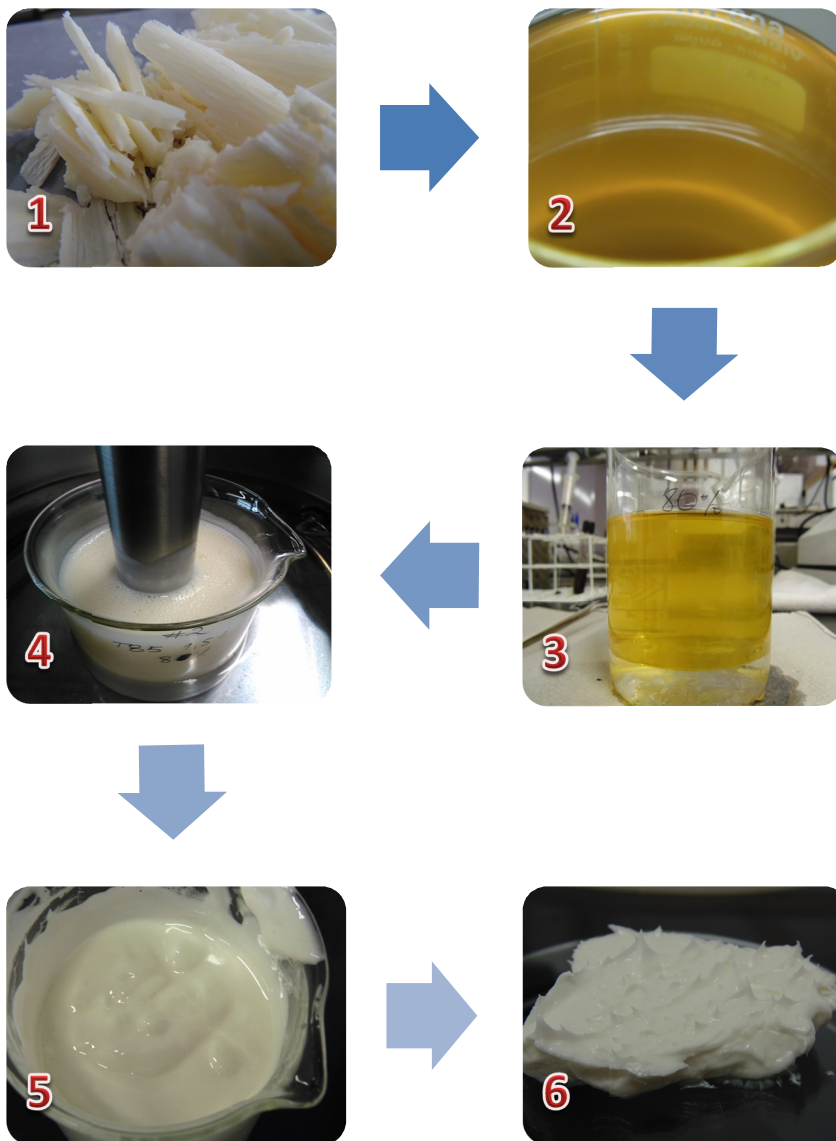
WHITEHURST, R. J. **Emulsifiers in Food Technology**. Blackwell Publishing. 2004.

ZÜGE, B. L. C. **Estudo da Inversão Catastrófica e Transicional de Emulsões de Óleo de Soja com Diferentes Tensoativos**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos – UFPR. Curitiba, 2012.

ZÜGE, B. L. HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M.; SILVEIRA, J. L. M.; SCHEER, A. P. Catastrophic inversion and rheological behavior in soy lecithin and Tween 80 based food emulsions. **Journal of Food Engineering**. v. 116, p. 72 - 77, 2013.

## ANEXOS

## ANEXO 1 – FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DAS EMULSÕES

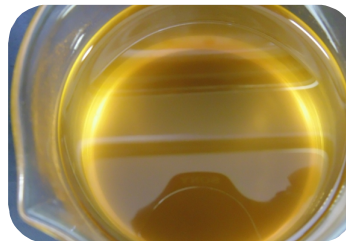


- 1 – Gordura sólida;
- 2 – Fase oleosa: Gordura fundida a  $43 \pm 2$  °C, adicionada do tensoativo (Tween 60, Tween 80 ou Tween 85), ou não (C80);
- 3 – Adição da fase aquosa na fase oleosa;
- 4 – Homogeneização a 9000 rpm em banho a  $43 \pm 2$  °C;
- 5 – Emulsão pronta;
- 6 – Aparência geral da emulsão contendo Tween 60.

ANEXO 2 – APARÊNCIA VISUAL DA GORDURA DE CUPUAÇU E DAS EMULSÕES PRODUZIDAS A 9000 rpm SEM TENSOATIVO (C80) E COM ADIÇÃO DE 0,5% E 1,5% (m/v) DE TWEEN 60, TWEEN 80 E TWEEN 85



Gordura Sólida  
(20 °C)



Gordura  
Fundida (43 °C)



C80



T60A



T60B





T80A



T80B



T85A



T85B