

Avaliação sensorial, instrumental e reológica de emulsões inversas alimentares a/o

Maria Gabriela Basto de Lima
António Correia Diogo
Ana Cristina Agulheiro Santos

XXI Encontro Galego-Português de Química, Pontevedra, 20-11-2015, **AMA-14**

INTRODUÇÃO

OS CREMES DE BARRAR (emulsões água/óleo)



são sistemas multifásicos complexos, constituídos por:

- **Fase líquida dispersa (aquosa);**
- **Fase líquida contínua (lipídica);**
- **Rede de cristais lipídicos embebida na fase contínua e na interface, para estabilizar a fase dispersa.**

Estudos, referências, dados e validação



- ❖ No meu arquivo pessoal encontrei **536 referências** de artigos acerca de emulsões **o/a**.
- ❖ Apenas 15 referências de livros e manuais sobre emulsões **a/o**.

Em contraste

- ❖ Há enorme escassez/inexistência de estudos análogos sobre emulsões alimentares inversas **a/o**.
- ❖ acentuada falta de dados de valores experimentais dos parâmetros interfaciais, o que dificulta a validação de modelos teóricos do comportamento reológico das interfaces.

METODOLOGIA



Foram estudadas 10 emulsões água/óleo (2 séries com 5 emulsões cada). EMULSÕES PRODUZIDAS DE ACORDO COM *Patent Application Publication* n.º US 2006/0115574 A1 de 1 de Junho de 2006.

Fase lipídica - FL

- ❖ *Fat blend*.
- ❖ Emulsionantes: mono- e diacilgliceróis saturados e insaturados.
- ❖ Lecitina (nativa e hidrolisada).
- ❖ Corante β -caroteno.
- ❖ Aromatizante.
- ❖ Antioxidantes: tocoferóis.
- ❖ Vitaminas lipossolúveis: A, E e D3.

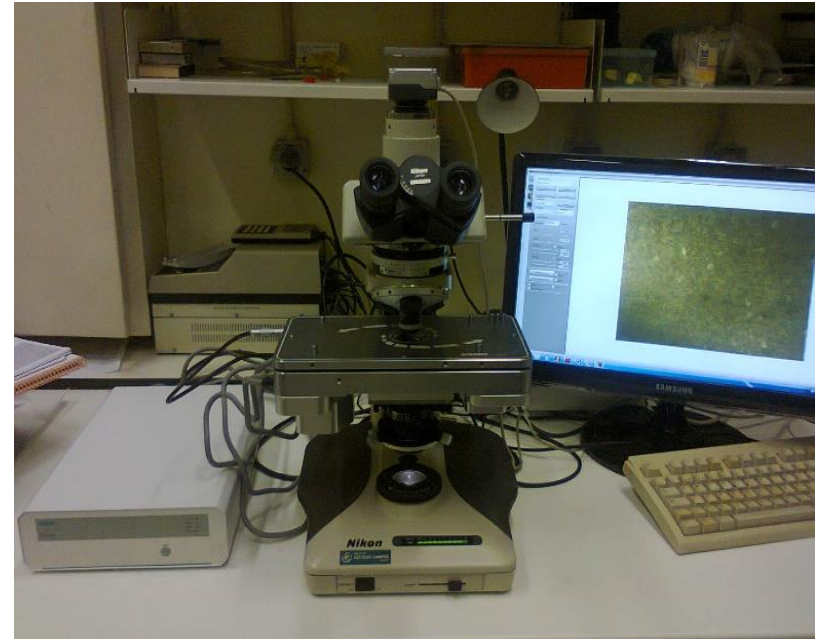
Fase aquosa – FA

- ❖ Água.
- ❖ Proteína: soro de leite, leite em pó na solução mãe da fase aquosa, leiteinho.
- ❖ Sal.
- ❖ Conservantes: solução de sorbato de potássio (sais de ácido sórbico).
- ❖ Regulador de acidez pH 4 – 5,5: ácido cítrico e sais, sais de edta.
- ❖ Espessantes: amido de milho e amido de milho modificado.
- ❖ Vitaminas hidrossolúveis: B6, B11 e B12 e ácido fólico.

Microscopia Óptica



- ❖ Microscópio óptico de luz polarizada - Nikon Optiphot-2-Pol.
- ❖ Célula óptica de torção da Linkam.
- ❖ Câmara digital Moticam 2000.
- ❖ À temperatura ambiente.

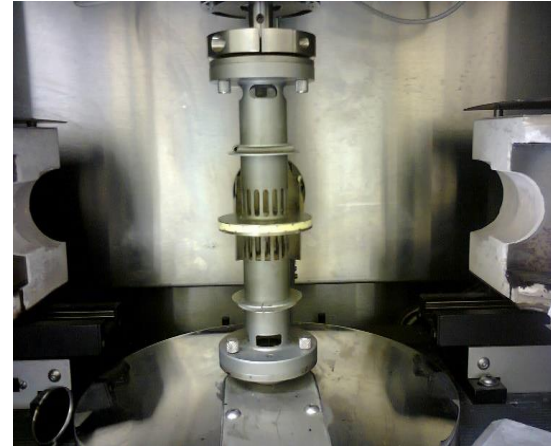


- Microestrutura das emulsões.
- Visualização em tempo real de escoamento das emulsões.



Ensaio Reológicos

❖ **Espectrômetro mecânico RMS-800 Rheometrics.** Geometria pratos paralelos (50 mm) rugosos.



❖ **Viscosímetro rotacional Thermo Haake VT-550.** Geometria Couette (cilindros concêntricos).

❖ À temperatura ambiente.

➤ **Ensaio dinâmicos:**

➤ deformação variável, a frequência constante.

➤ frequência variável.

➤ **Ensaio transitórios - relaxação de tensões e arranque de escoamento.**

➤ **Ensaio em regime estacionário - escoamento em Couette.**



Análise sensorial



- ❖ **As provas decorreram na sala de provas do ICAAM.**
- ❖ **Utilizou-se um painel de provadores treinado.**
- ❖ **A lista de descritores utilizada foi de acordo com o descrito por Michicich *et al.* (1999).**



Análise Instrumental - Colorimetria

- ❖ Colorímetro de reflectância Konica Minolta modelo CR-400, controlado pelo programa SpectraMagic NX, Iluminante padrão D65, e o observador padrão 2 graus.
- ❖ Espaço de cor CIEL*a*b*.
- ❖ 10 repetições por cada ensaio, em cada emulsão (A a E).
- ❖ À temperatura ambiente.





Análise Instrumental - Medição da textura

- ❖ **Texturómetro STEVENS modelo QTS-25 controlado pelo programa TexturePro v2.0.**
- ❖ **Ensaio com 2 ciclos de deformação - TPA (*texture profile analysis*).**
- ❖ **Sonda cilíndrica com 4,4 mm de diâmetro de base plana.**
- ❖ **10 repetições por cada ensaio, em cada emulsão (A a E).**
- ❖ **Os ensaios decorreram à temperatura ambiente.**





Tratamento de resultados

- **Microscopia óptica: programa de tratamento de imagem Motic Images Plus (versão 2.0 ML). Determinação:**
 - i) Composição das fases.
 - ii) Tamanho médio de gota (ANOVA – comparação de médias).
 - iii) **Distribuição de tamanho de gota (distribuição log-normal).**
 - iv) Visualização de escoamento na célula óptica de torção.

- **Ensaio reológico:**
 1. Determinação das funções materiais através dos resultados experimentais.
 2. Interconversão relaxação/fluência e determinação de constantes materiais.
 3. Lei da potência e Regra de Cox-Merz.
 4. **Análise e ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Palierne.**



➤ **Avaliação Sensorial e Avaliação Instrumental:**

- **Análise ANOVA – comparação de médias:**
 - **Atributos sensoriais.**
 - **Parâmetros da cor.**
 - **Parâmetros de textura.**

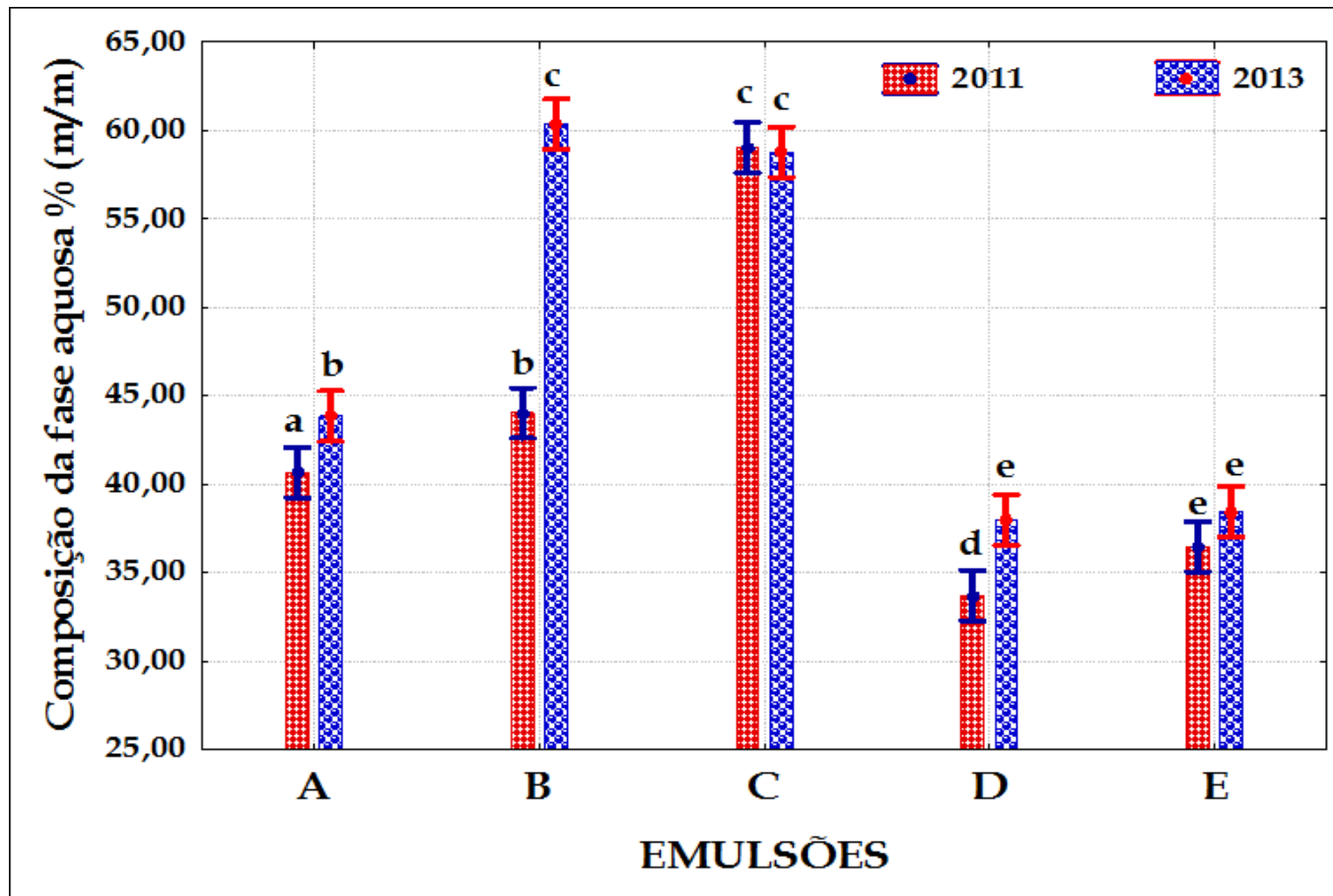
➤ **Avaliação Sensorial *versus* Avaliação Instrumental:**

- **Análise de componentes principais:**
 - **Atributos sensoriais.**
 - **Parâmetros da cor.**
 - **Parâmetros de textura.**
 - **Constantes materiais.**

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO DE RESULTADOS

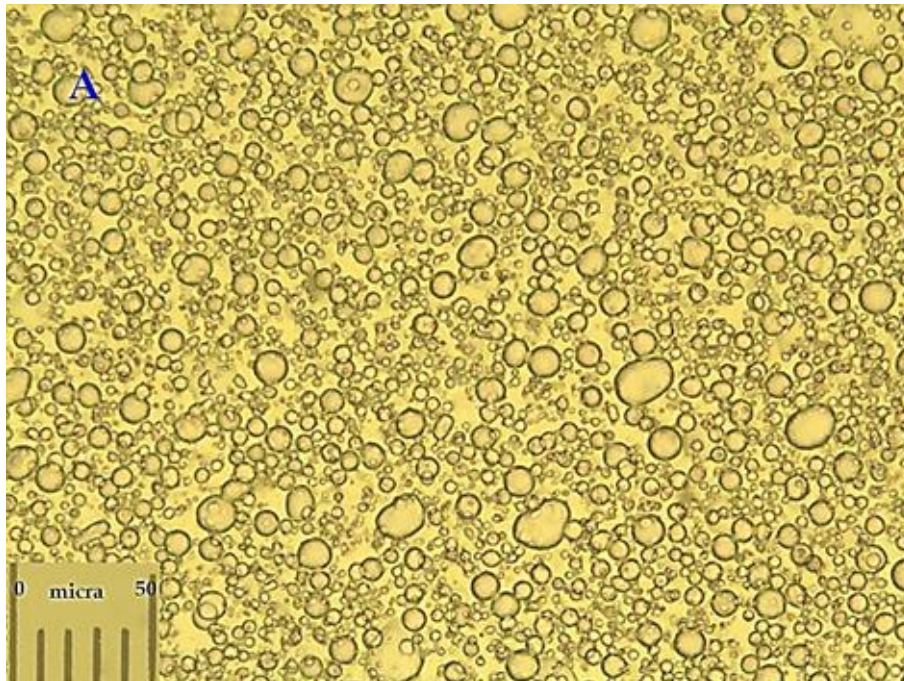


COMPOSIÇÃO DAS EMULSÕES

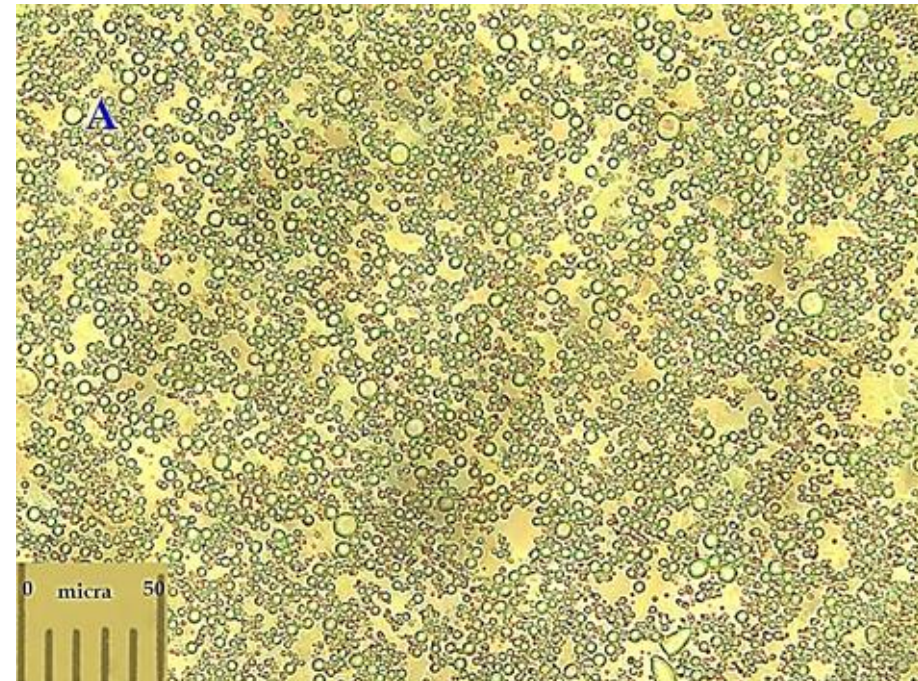




Emulsão A



2011

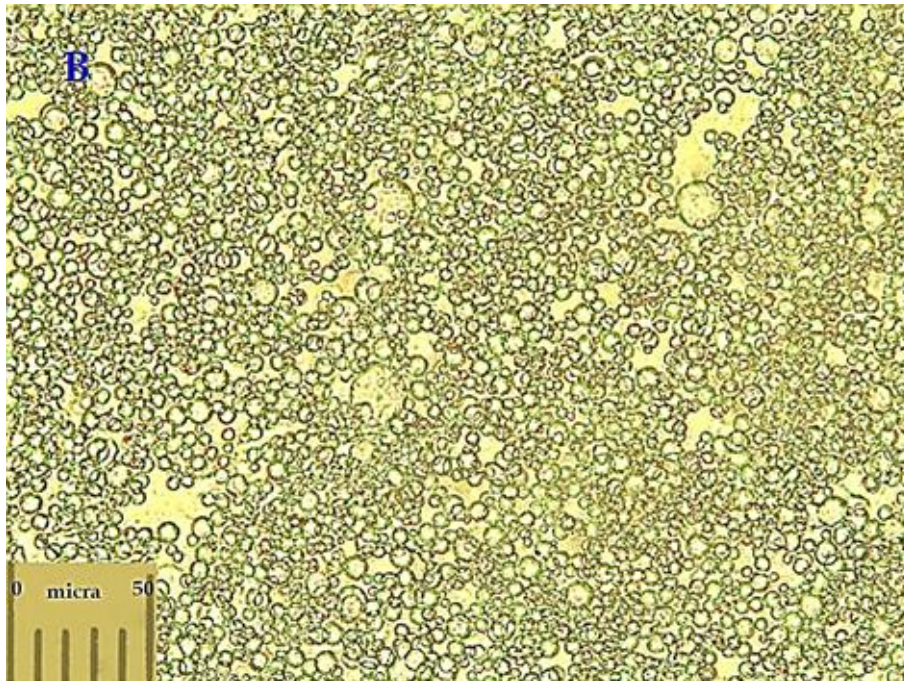


2013

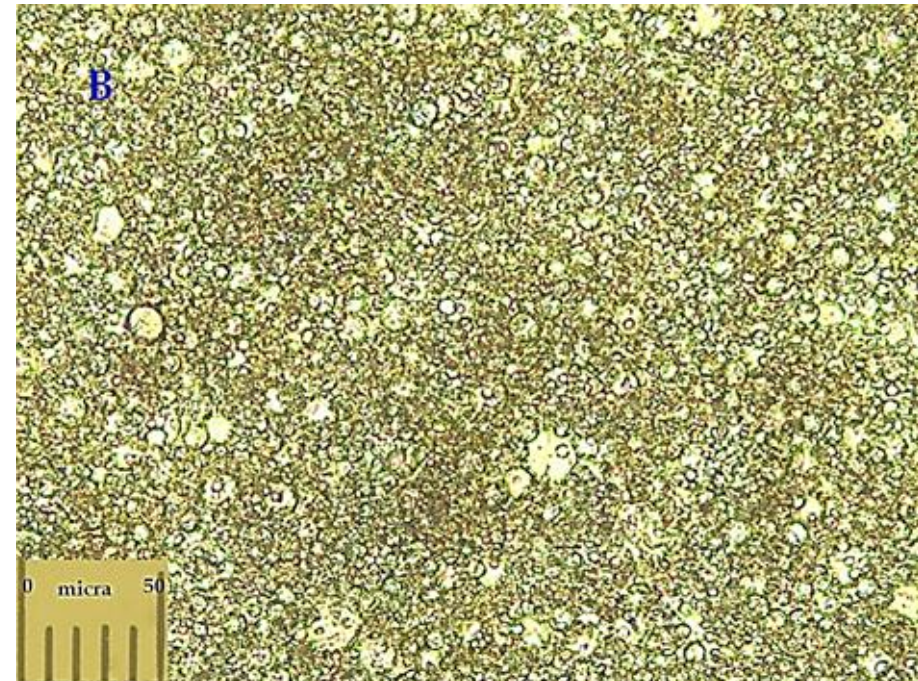
CONTROLO DA QUALIDADE



Emulsão B



2011

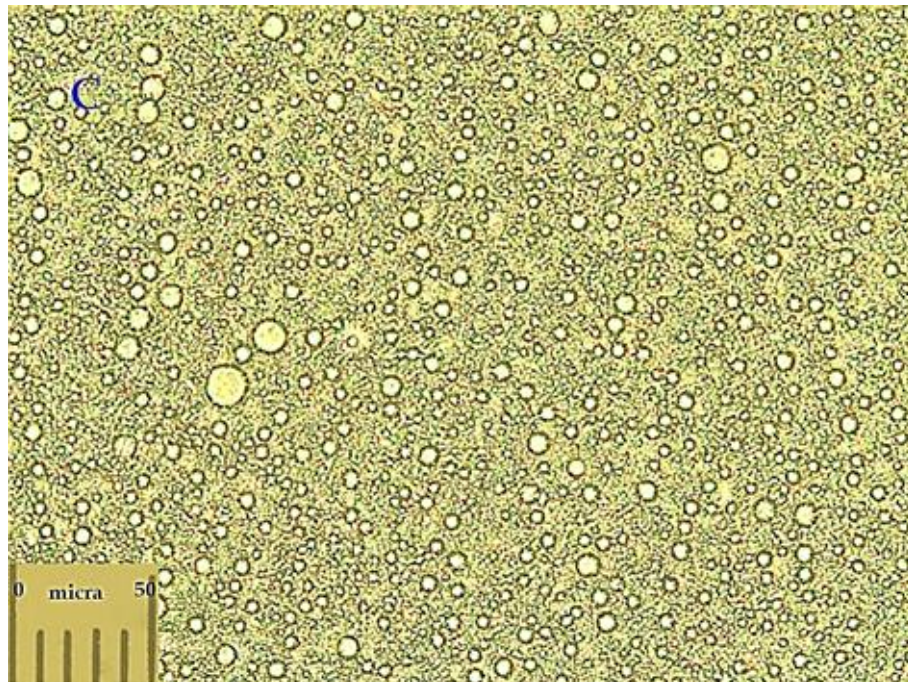


2013

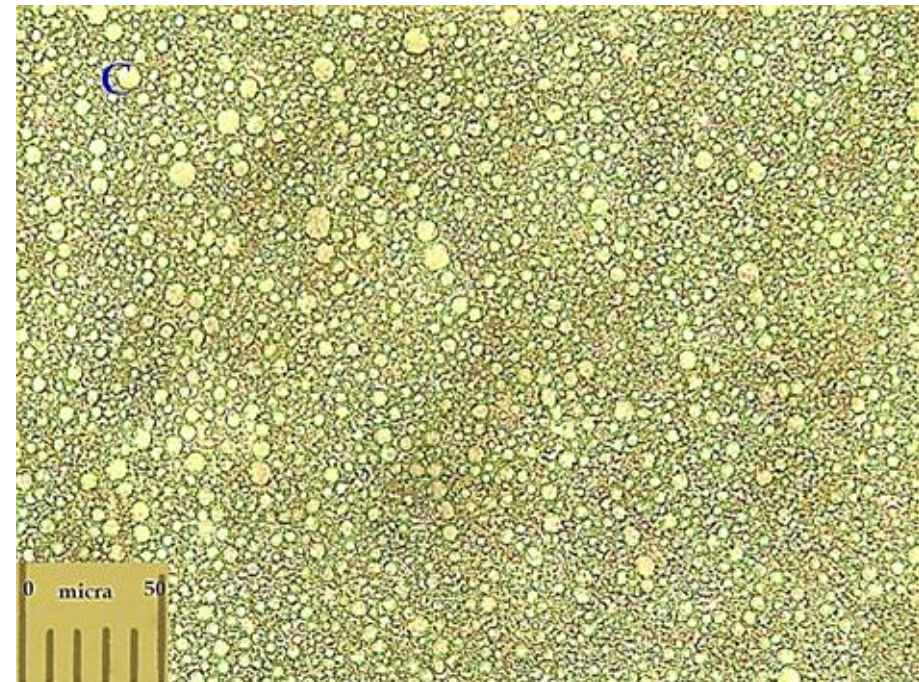
CONTROLO DA QUALIDADE



Emulsão C



2011

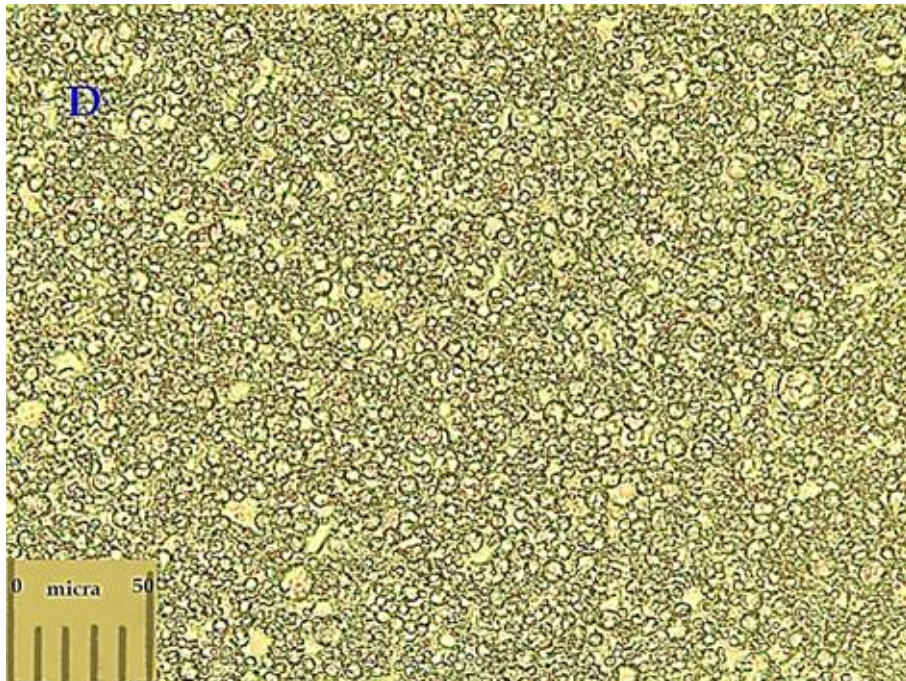


2013

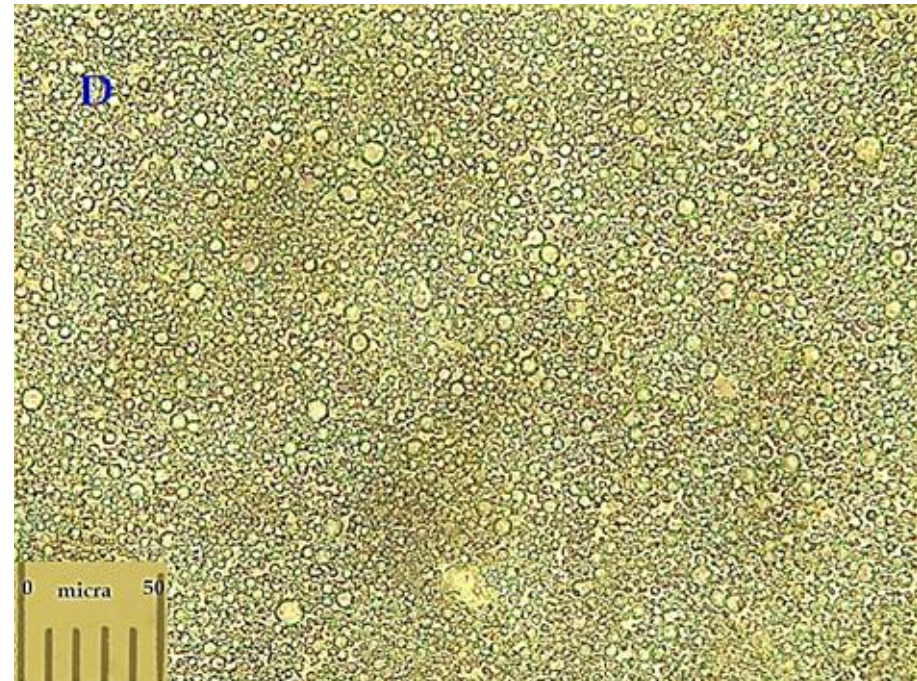
CONTROLO DA QUALIDADE



Emulsão D



2011



2013

CONTROLO DA QUALIDADE



Emulsão E



2011



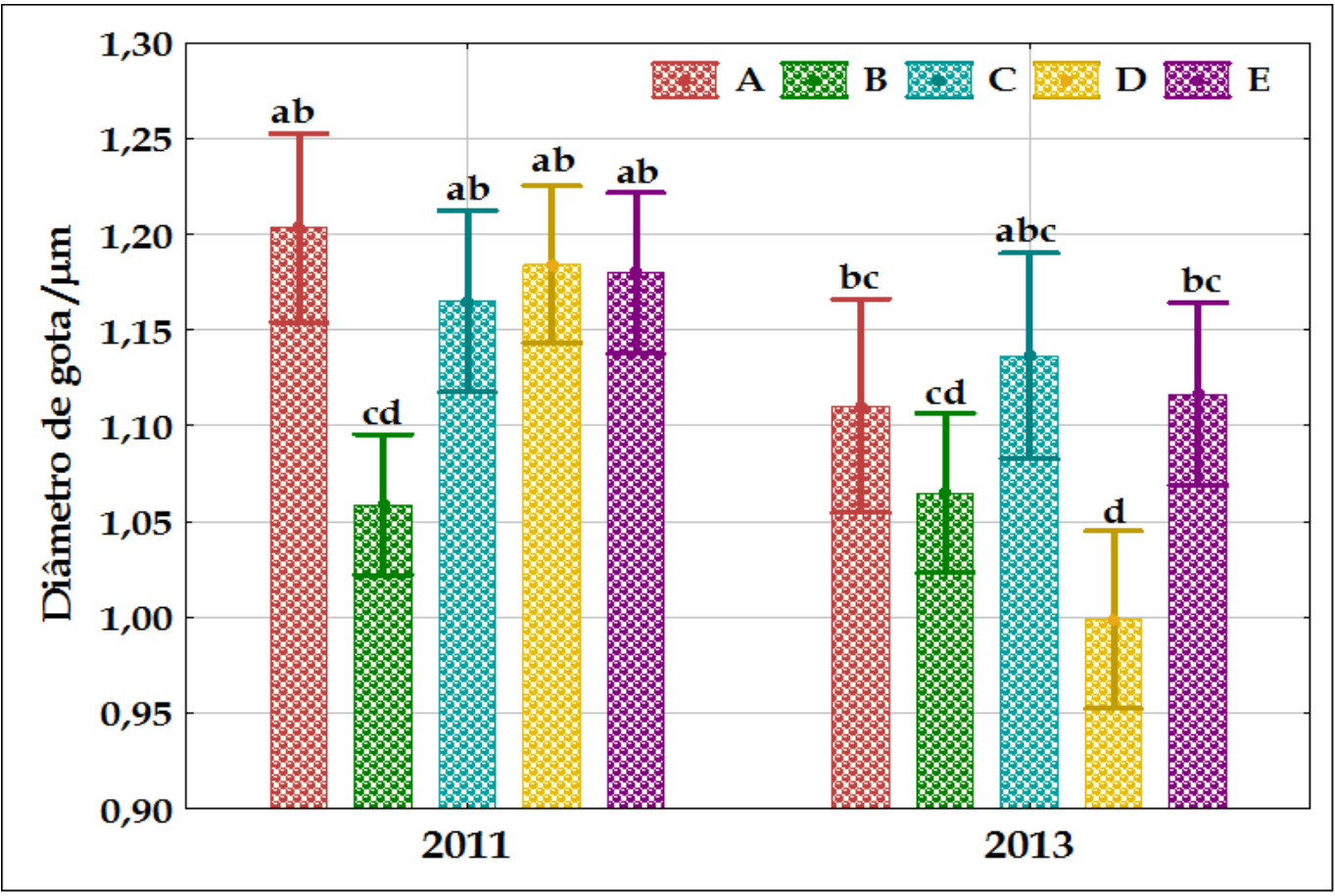
2013

CONTROLO DA QUALIDADE



Microscopia óptica

COM BASE NAS IMAGENS - Diâmetro Médio de Gota



CONTROLO DA QUALIDADE

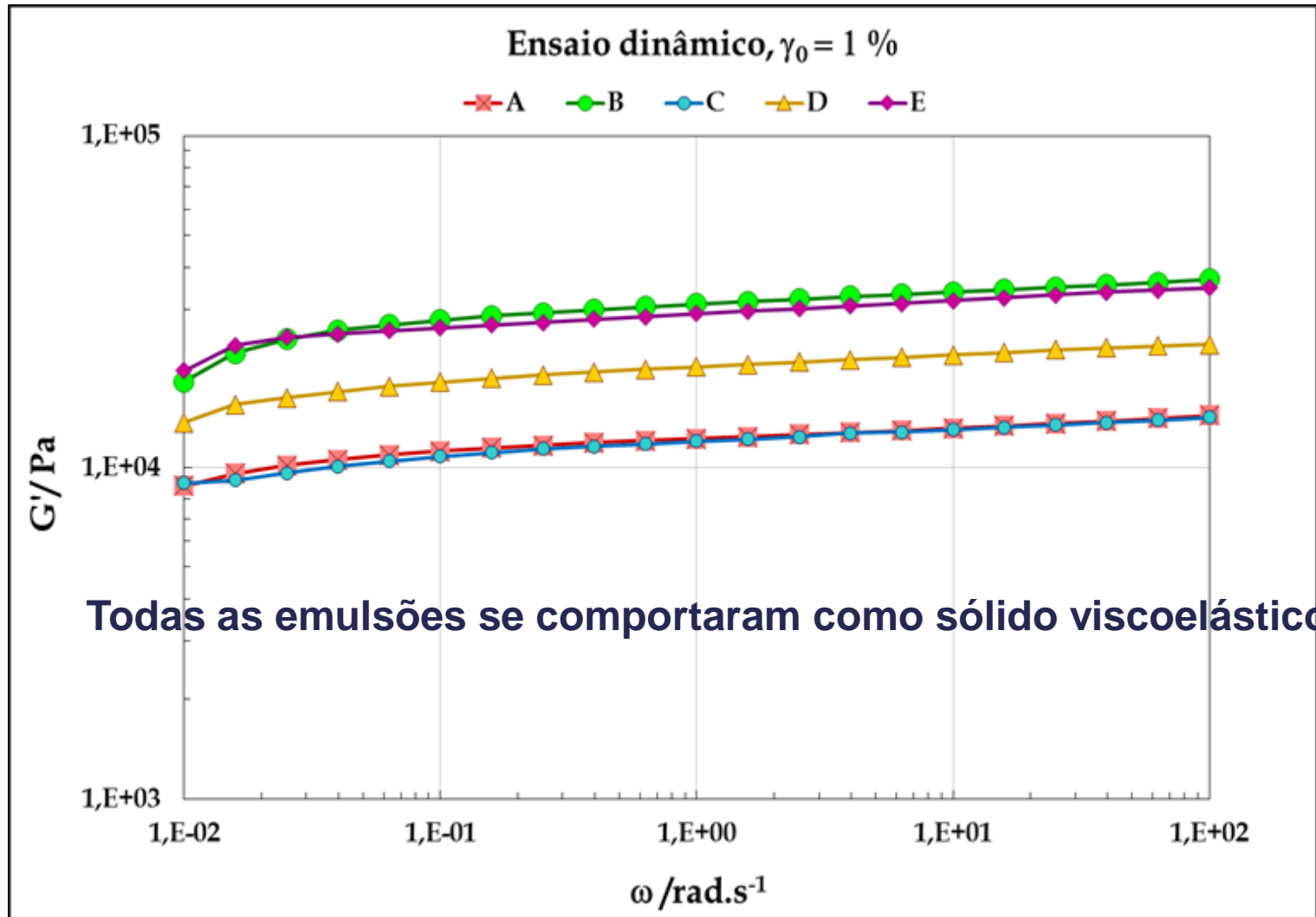


Escoamentos na célula de torção – A (versão reduzida)



Ensaio dinâmicos

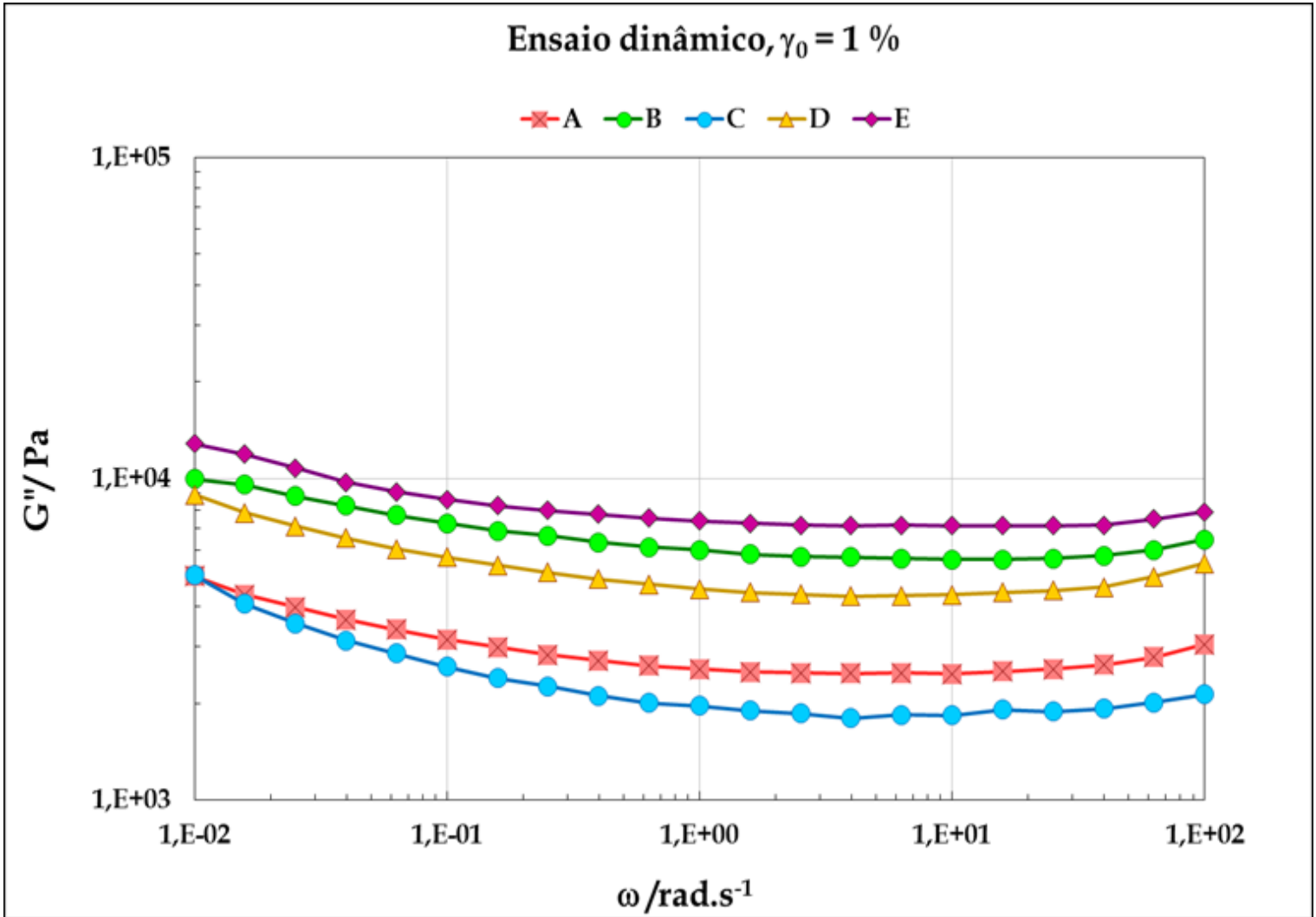
Módulo complexo $G^*(\omega)$ - $G'(\omega)$ componente conservativa





Ensaio dinâmicos

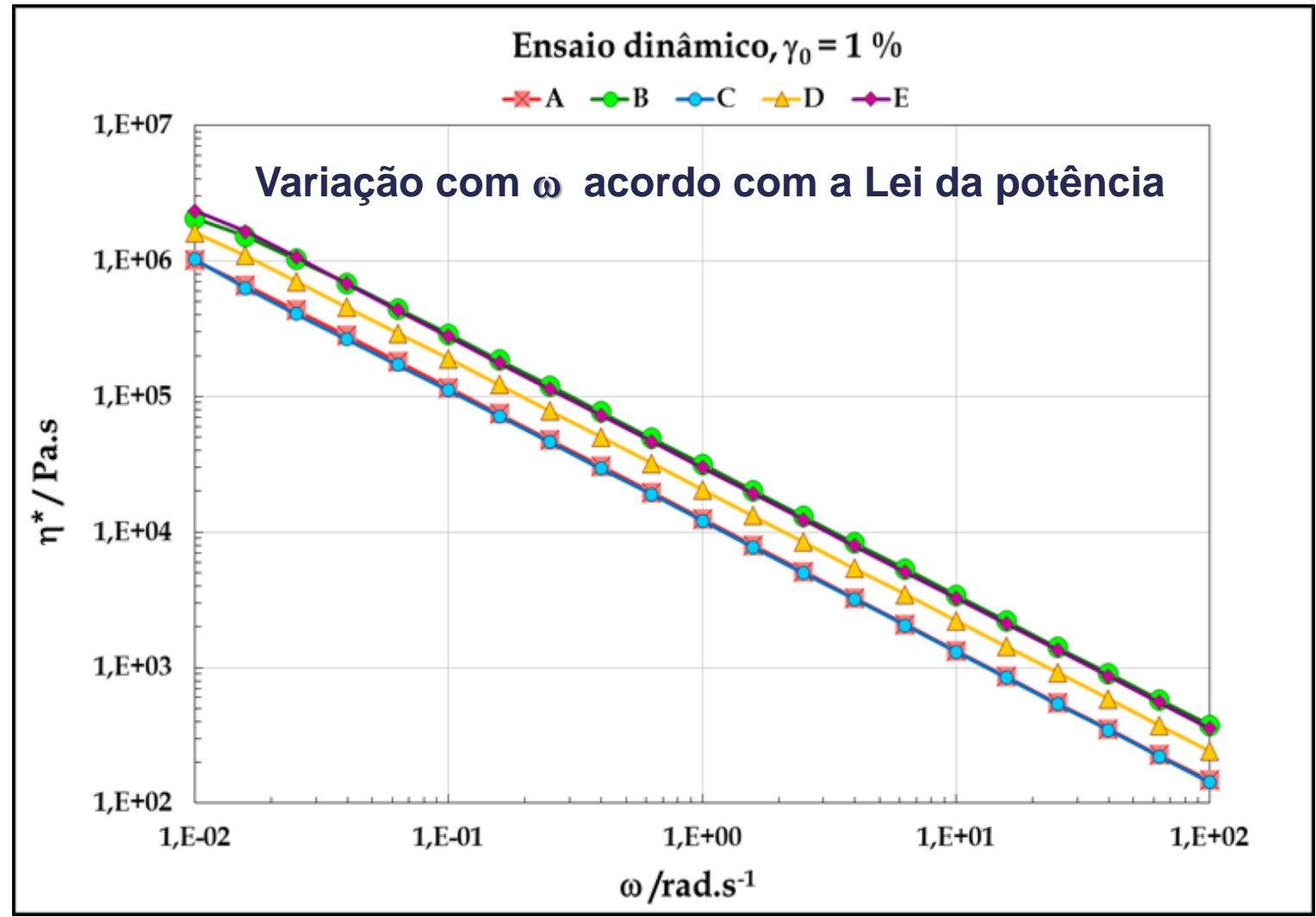
Módulo complexo $G^*(\omega)$ - $G''(\omega)$ componente dissipativa





Ensaio dinâmicos

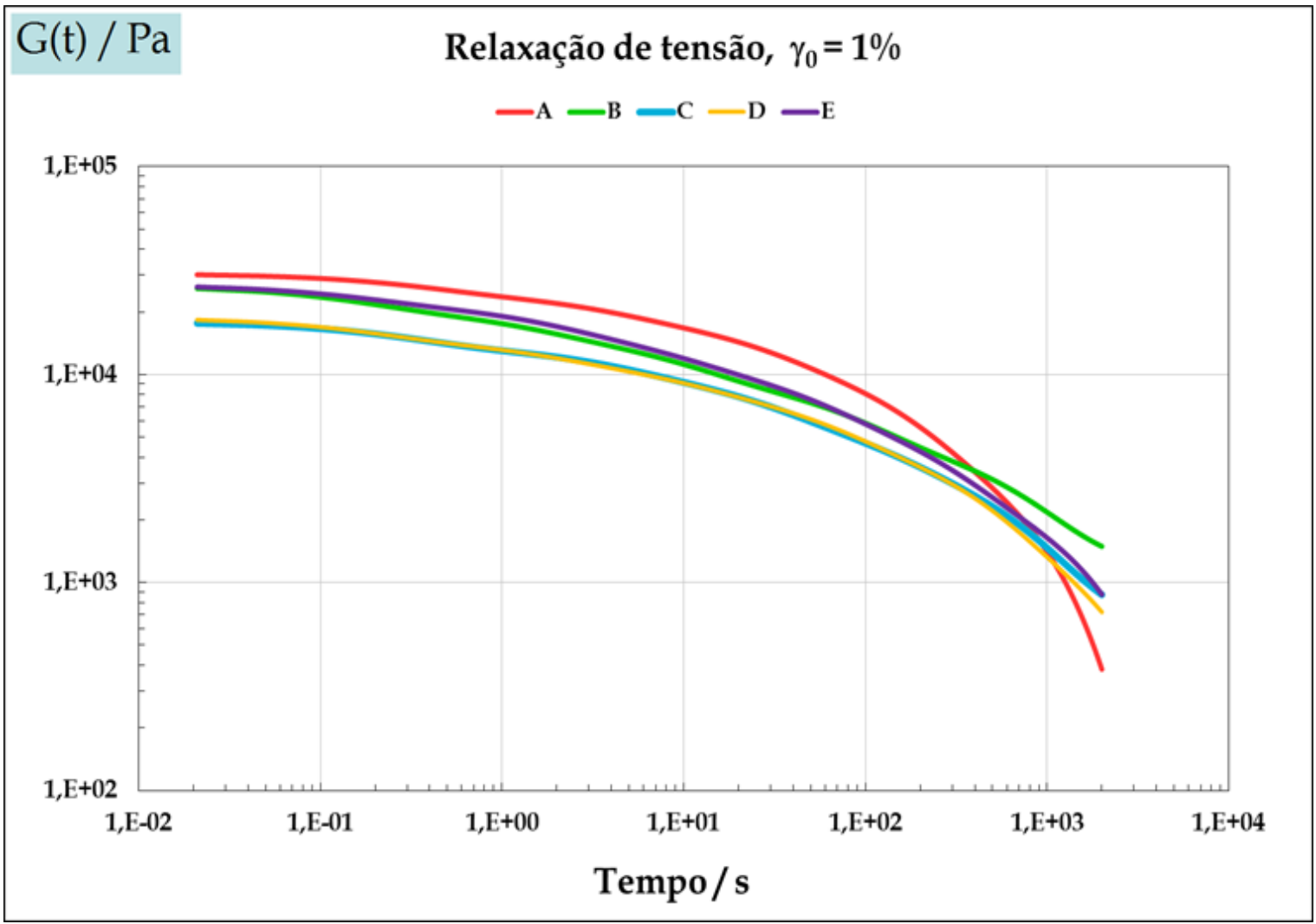
Módulo da viscosidade complexa $|\eta^*(i.\omega)|$





Ensaio de relaxação de tensão

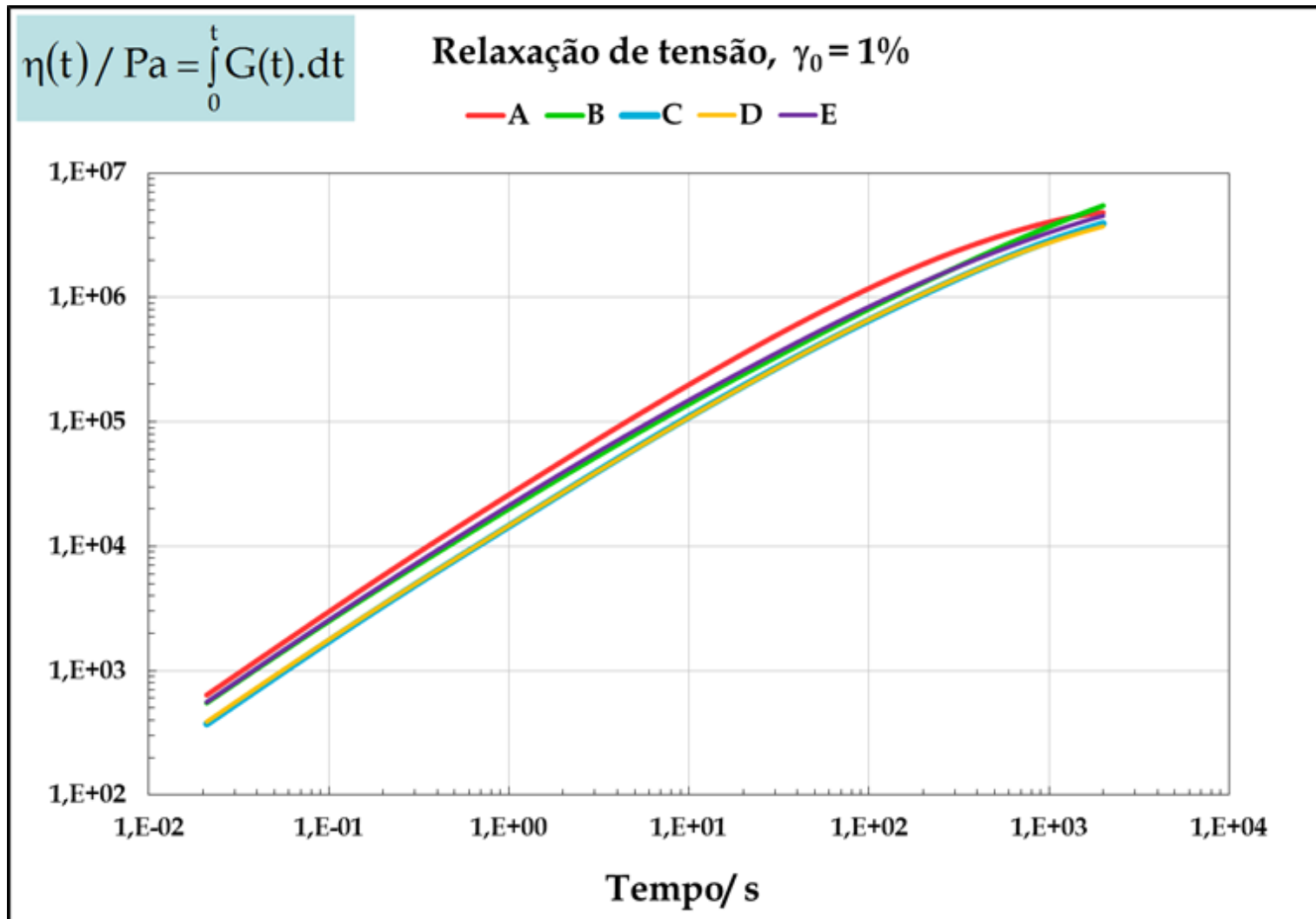
Módulo de relaxação de tensão – $G(t)$



Ensaio de relaxação de tensão



Viscosidade dependente do tempo – $\eta(t)$

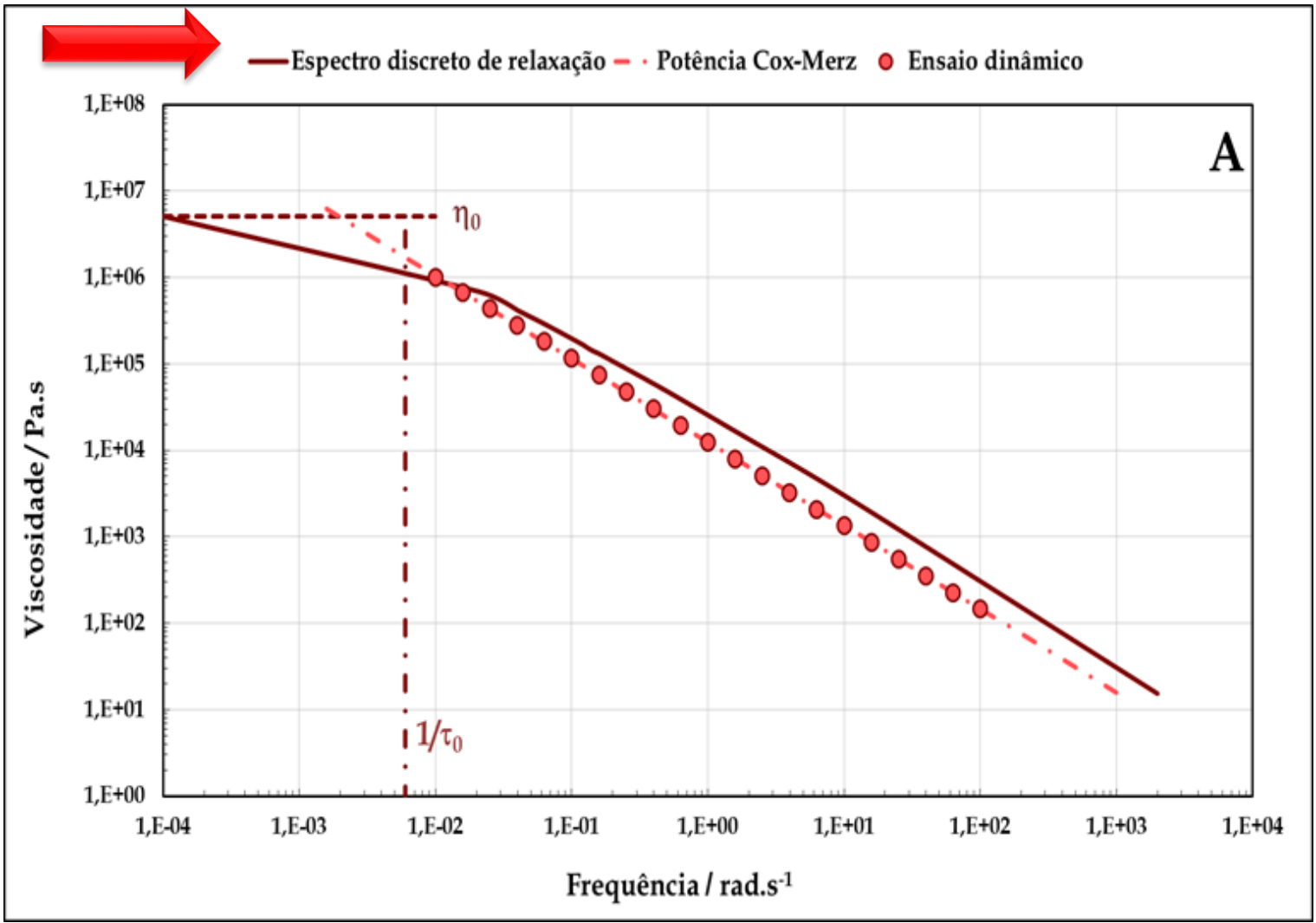


Espectro discreto de relaxação, lei da potência, regra Cox-Merz, ensaio dinâmico e constantes materiais.

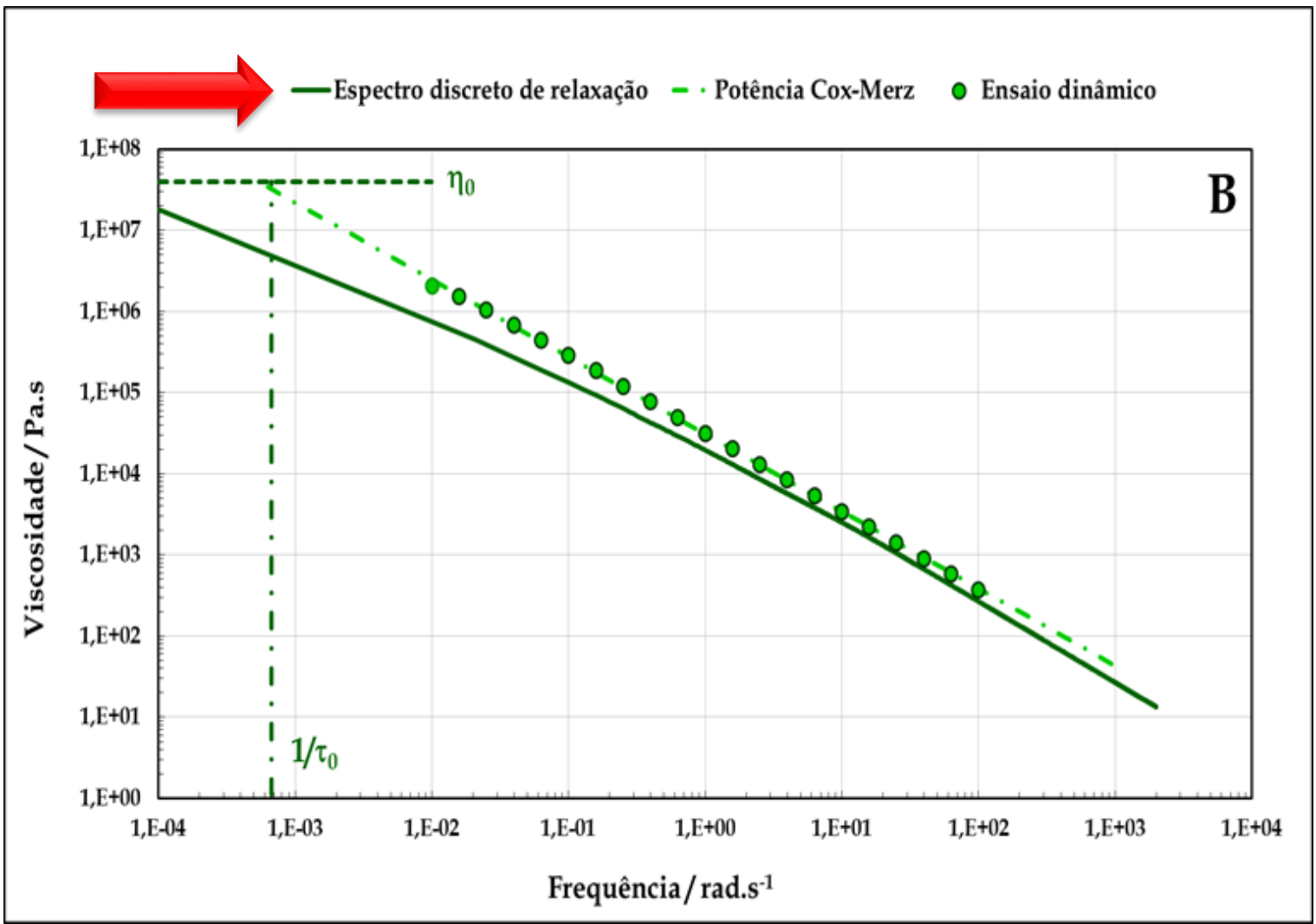


η_0 viscosidade limite – constante material
 G_0 módulo instantâneo – constante material

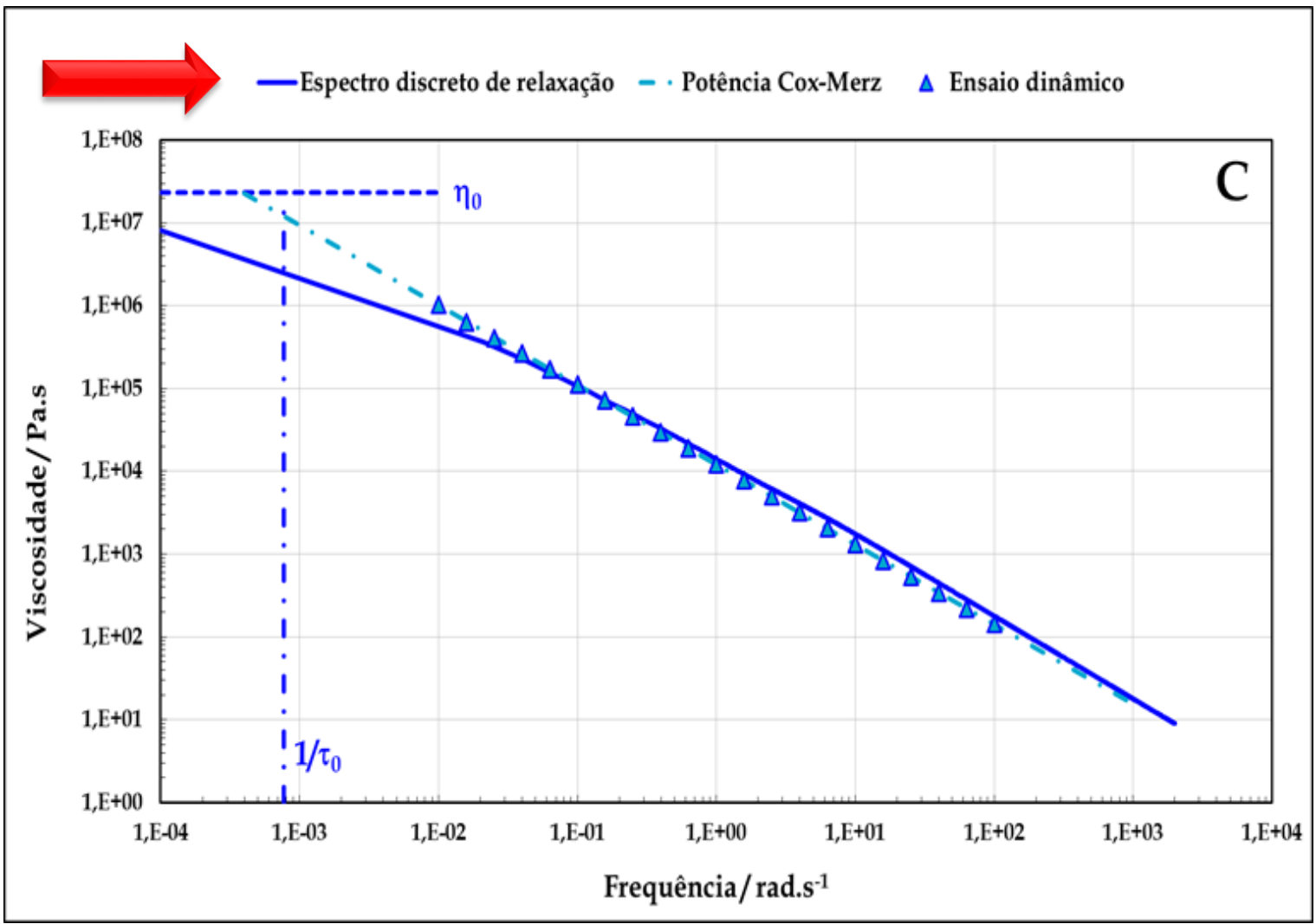
$$\tau_0 = \frac{\eta_0}{G_0} \text{ Tempo de relaxação}$$



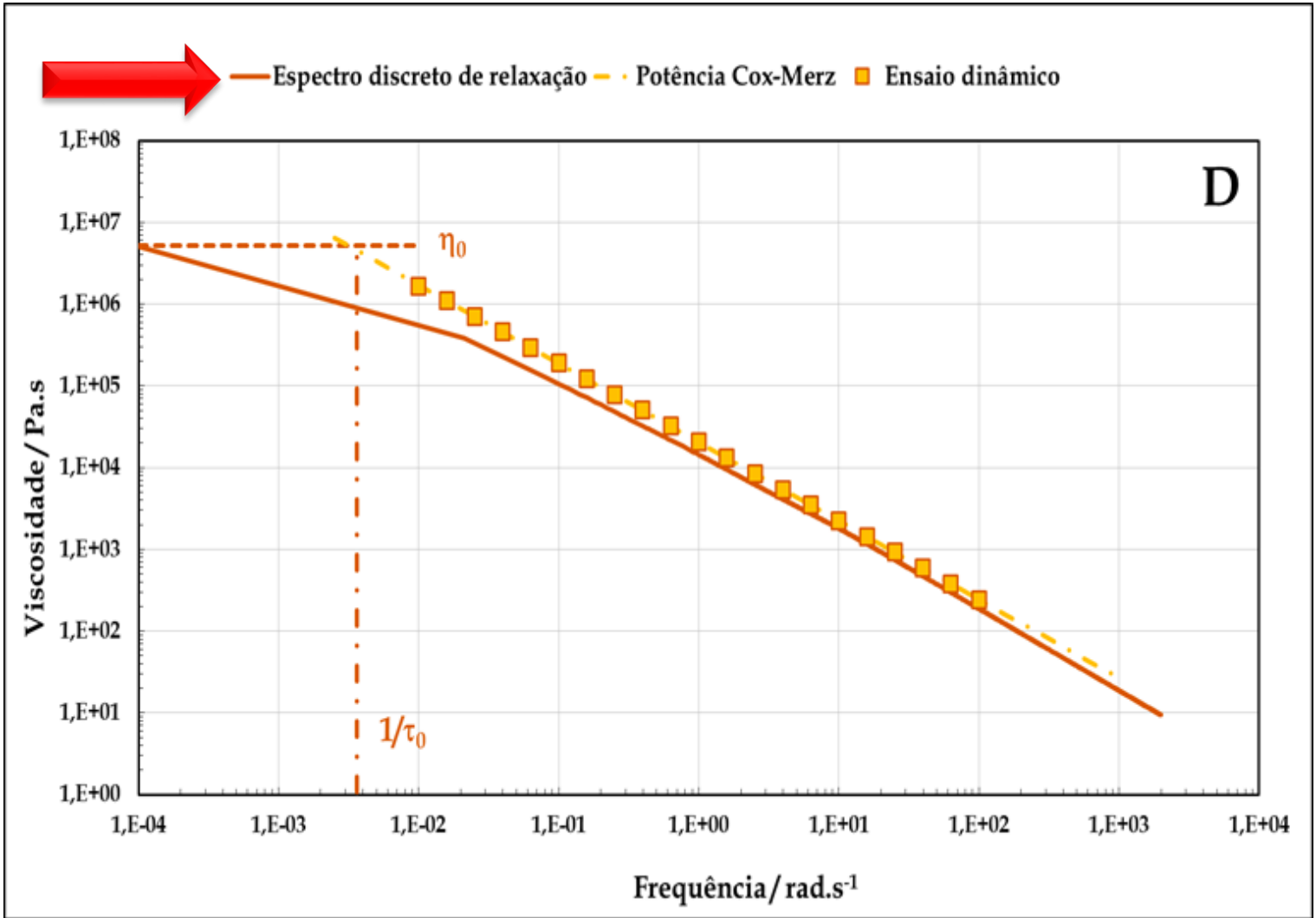
Espectro discreto de relaxação, lei da potência, regra Cox-Merz, ensaio dinâmico e constantes materiais.



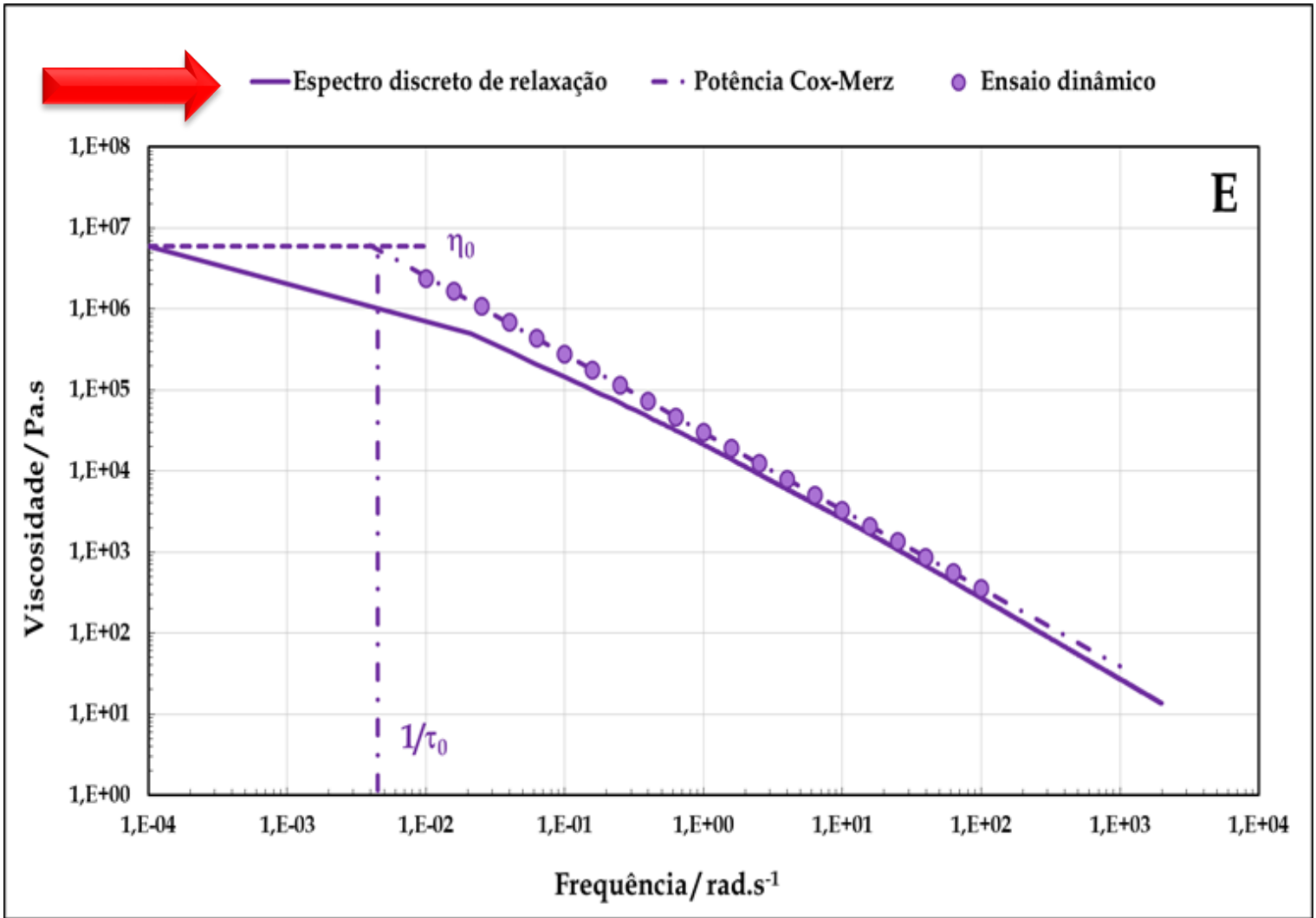
Espectro discreto de relaxação, lei da potência, regra Cox-Merz, ensaio dinâmico e constantes materiais.



Espectro discreto de relaxação, lei da potência, regra Cox-Merz, ensaio dinâmico e constantes materiais.



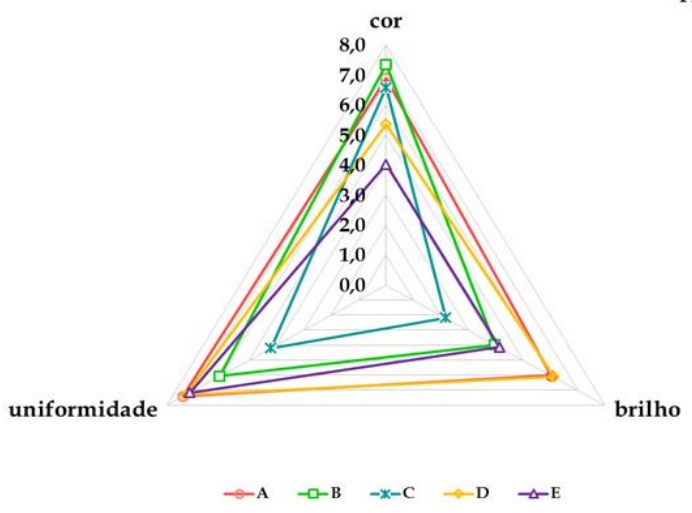
Espectro discreto de relaxação, lei da potência, regra Cox-Merz, ensaio dinâmico e constantes materiais.



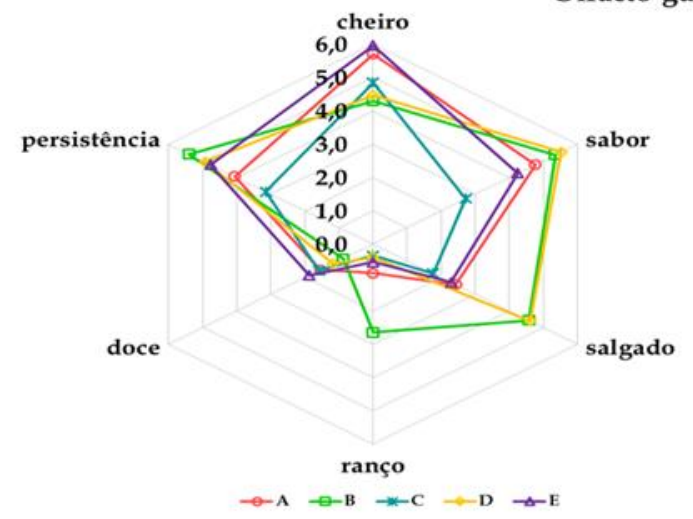
Análise sensorial



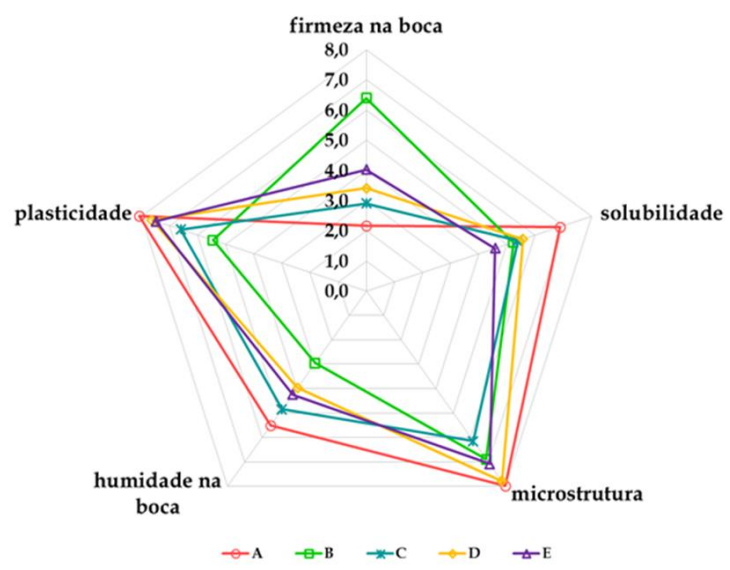
Aparência



Olfacto-gustativos





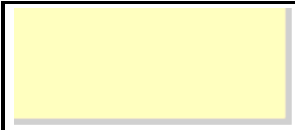

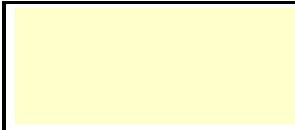
Textura





Avaliação instrumental

Coordenadas de cor - cor

Emulsão	A	B	C	D	E
L*	90,54 ^c ±1,82	92,26 ^b ±1,58	93,40 ^a ±1,65	90,94 ^c ±0,52	92,31 ^b ±0,72
a*	-1,56 ^c ±0,23	-1,09 ^d ±0,25	-1,92 ^b ±0,15	-2,10 ^a ±0,14	-1,78 ^b ±0,09
b*	34,05 ^b ±1,18	36,04 ^a ±3,26	32,94 ^c ±1,25	33,50 ^c ±1,32	24,68 ^d ±0,93
C*	32,35 ^c ±1,18	36,06 ^a ±3,26	32,69 ^c ±1,25	33,57 ^b ±1,32	24,74 ^d ±0,94
H°	92,62 ^c ±0,42	91,74 ^d ±0,39	93,34 ^b ±0,23	93,58 ^b ±0,13	94,12 ^a ±0,15
COR					

NOTA: Se $p < 0,05$ há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são diferentes. Se $p > 0,05$ não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são iguais.



Avaliação instrumental

Parâmetros de textura.

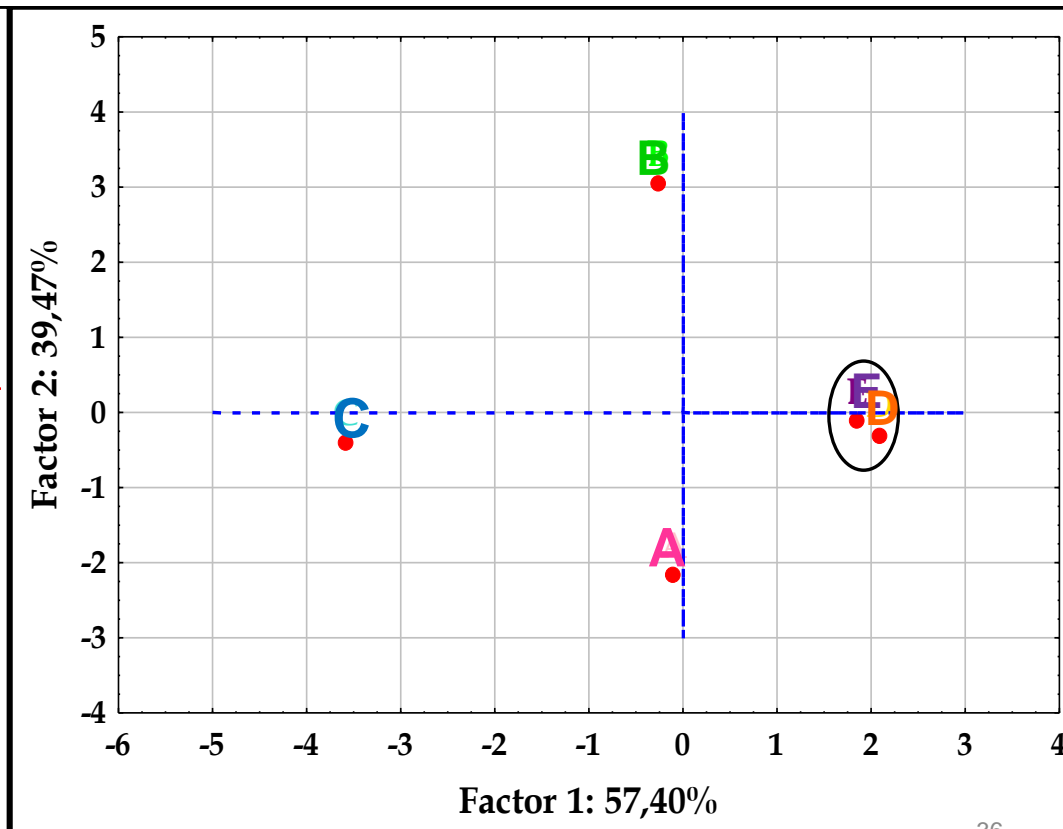
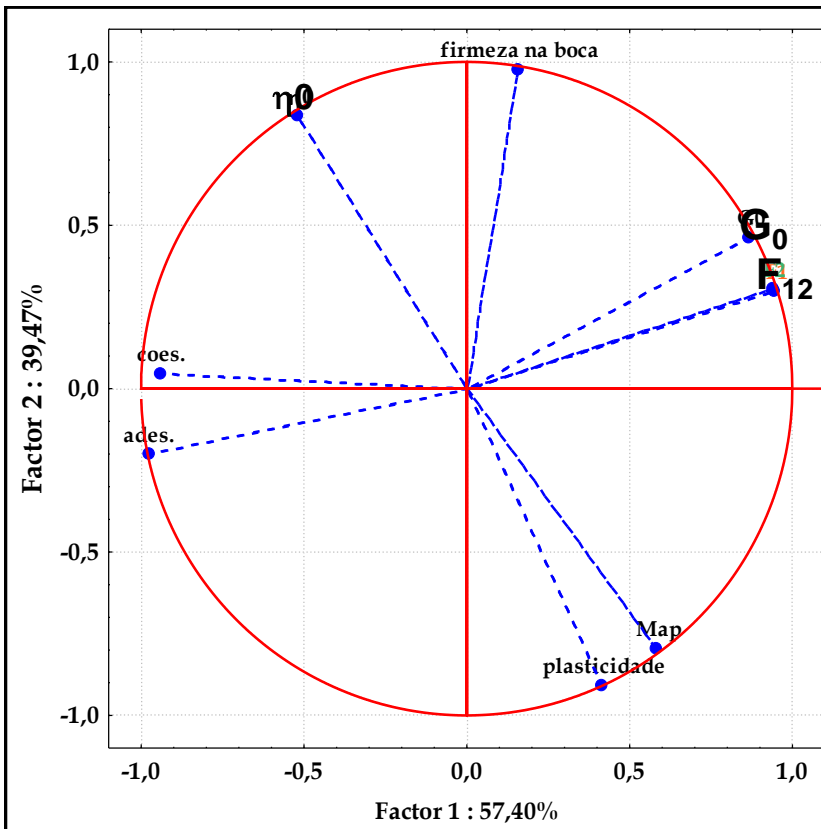
Emulsão	A	B	C	D	E
F1 (N)	0,40 ^c ±0,06	0,54 ^b ±0,03	0,23 ^d ±0,02	+ 0,66 ^a ±0,09	+ 0,65 ^a ±0,08
F2 (N)	0,36 ^c ±0,05	0,49 ^b ±0,03	0,23 ^d ±0,02	0,59 ^a ±0,10	0,59 ^a ±0,07
Módulo aparente (N.s)	+ 1,18 ^a ±0,14	0,21 ^d ±0,04	0,51 ^c ±0,04	0,88 ^b ±0,16	0,89 ^b ±0,23
Coesividade	0,77 ^c ±0,03	0,82 ^b ±0,02	+ 0,92 ^a ±0,04	0,69 ^d ±0,12	0,71 ^d ±0,02
Elasticidade	1,01 ^a ±0,01	1,01 ^a ±0,00	1,01 ^a ±0,01	1,01 ^a ±0,01	1,01 ^a ±0,00
Adesividade (N.s ⁻¹)	-3,56 ^c ±0,36	-3,96 ^b ±0,33	-2,21 ^d ±0,32	+ -4,45 ^a ±0,40	+ -4,38 ^a ±0,21

NOTA: Se $p < 0,05$ há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são diferentes. Se $p > 0,05$ não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são iguais.

Análise de Componentes Principais PCA



OS RESULTADOS OBTIDOS NAS DIVERSAS METODOLOGIAS USADAS PARA A AVALIAÇÃO DAS EMULSÕES ALIMENTARES INVERSAS (A/O) ESTÃO CLARAMENTE RELACIONADOS.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

A MICROSCOPIA ÓPTICA PERMITIU:



- Determinar o tamanho médio de gota e sua distribuição
- Determinar a composição de cada uma das emulsões
- Verificar que as emulsões inversas observadas são polidispersas.
- Verificar que a assinatura textural de cada emulsão possibilita a identificação do tipo de emulsão a um observador experimentado.
- A visualização e registo (em tempo real) das alterações de textura em escoamento permanente (instabilidades).

OS ENSAIOS REOLÓGICOS PERMITIRAM VERIFICAR:



- Todas as emulsões exibiram um patamar em $G'(\omega)$, característico de elastômeros e géis de tipo sólido.
- O módulo $|\eta^*(\omega)|$ depende ω sob a forma de uma lei de potência. Segundo as relações Cox-Merz, espera-se comportamento análogo para $\eta(\dot{\gamma})$
- Verificou-se correlação entre os resultados da avaliação sensorial e avaliação instrumental, que possibilitou a identificação das constantes materiais ou das funções materiais medidas com utilização de um conjunto de ensaios-padrão reológicos.



- ❑ os ensaios reológicos
- ❑ as funções e constantes materiais
- ❑ os modelos que permitam determinar os parâmetros interfaciais

são fundamentais para uma análise suficientemente fina das propriedades características para fundamentar o desenvolvimento de novos produtos.

REFERÊNCIAS

- Bower, C.; Gallegos, C.; Mackley, M. R. & Madiedo, J. M. (1999). The rheological and microstructural characterisation of the non-linear behaviour of concentrated oil-in-water emulsions. Springer-Verlag, *Rheological Acta* 38:145-159.
- Gallegos, C.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J. & Flores, V., (1992). Transient flow of mayonnaise described by a non-linear viscoelasticity model. *Journal of Texture Studies*. 23:153-168.
- Macierzanka, A., Szeląg, H., Szumała, P., Pawłowicz, R., Mackie, A. & Ridout, M., (2009). Effect of crystalline emulsifier composition on structural transformations of water-in-oil emulsions: Emulsification and quiescent conditions. Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 334:40–52.
- McClements, D. J. (2007). *Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability*. Taylor and Francis Group, LLC, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47:611–649.
- Michicich, M.; Vickers, Z.; Martini, M. C. & Labat, J. B., (1999). Consumer acceptance, consumption and sensory attributes of spreads made from designer fats. Elsevier, *Food Quality and Preference* 10:147-154.

Obrigada pela vossa atenção!

