

Capítulo 5

Avaliação do potencial de estabilização de carboximetilcelulose em formulação modelo de emulsão do tipo O/A

Waleska de Souza Nunes*¹; Lara Aguiar Borges²; Janaína Teles de Faria³

Resumo

A busca por alimentos mais saudáveis tem aumentado, intensificando assim as pesquisas com foco na redução/substituição de ingredientes, em especial a gordura. Diante deste cenário, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar a estabilidade de uma emulsão modelo do tipo óleo em água (O/A) com baixo teor de gordura, adicionada de carboximetilcelulose (CMC) como agente espessante. Para isto quatro formulações de emulsões O/A contendo 10% m/m de óleo, 1% m/m de Tween 80 e diferentes concentrações de CMC (0; 0,05; 0,10 e 0,15% m/m) foram testadas. As emulsões obtidas foram avaliadas quanto ao pH, estabilidade sob armazenamento refrigerado (4±2 °C) e microestrutura após armazenamento. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e testes de comparação de média a 5% de probabilidade. Verificou-se que as emulsões apresentaram pH próximos da neutralidade e separação de fases devido aos mecanismos de cremação e, possivelmente, floculação e coalescência ao longo do período de avaliação. Constatou-se, por fim, que a faixa de concentração de CMC avaliada não foi suficiente para conferir estabilidade cinética à emulsão com baixo teor de óleo e, portanto, não deixando evidente o seu poder espessante em tais condições.

Palavras-chave: Derivado de celulose. Desenvolvimento de produtos. Dispersão. Estabilidade. Hidrocolóide.

Introdução

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, compostos por dois líquidos imiscíveis (MCCLEMENTS, 2004). Podem ser classificadas como emulsões óleo em água (O/A), quando a

¹Graduanda em Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais

²Graduanda em Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais

³Docente do curso de Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais

* Autor para correspondência: dwaleska@yahoo.com.br

fase dispersa é o óleo e a fase contínua é a água, e emulsões água em óleo (A/O), quando a fase contínua é o óleo e a fase dispersa é a água (MCCLEMENTS, 2004).

As emulsões tendem a separar fases ao longo do tempo. Contudo, podem ser estabilizadas cineticamente por longos períodos pela utilização de agentes emulsificantes e estabilizantes (BAI *et al.*, 2017). Os emulsificantes são substâncias que atuam na interface óleo-água, reduzindo a tensão interfacial e desempenhando um papel fundamental na mistura das fases imiscíveis, além de conferir estabilidade cinética à emulsão formada (BAI *et al.*, 2017). Dentre os emulsificantes comumente utilizados em produtos alimentícios, destacam-se as proteínas (BURGER; ZHANG, 2019; GOULD; WOLF, 2018), como as caseínas e proteínas do soro (GUTIERREZ *et al.*, 2018).

Os espessantes, por sua vez, são substâncias que aumentam a viscosidade da fase contínua, reduzindo assim a mobilidade das gotas e, conseqüentemente, retardando os mecanismos de instabilidade (MCCLEMENTS, 2004). Dentre os espessantes comumente utilizados na produção de emulsões estão os polissacarídeos, tais como as gomas e a pectina (BAI *et al.*, 2017).

A crescente demanda dos consumidores por produtos mais saudáveis e nutritivos, com quantidade de calorias e teor de gordura menores, tem incentivado o desenvolvimento de novos produtos menos gordurosos e mais saudáveis. No entanto, a redução ou substituição de gorduras nos alimentos é um grande desafio tecnológico para a indústria de alimentos (CHANG *et al.*, 2017), uma vez que a gordura confere características sensoriais e tecnológicas atrativas, contribuindo para o sabor, aroma e textura dos produtos (DERKACH, 2009).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar a estabilidade de uma emulsão modelo do tipo O/A com baixo teor de gordura, adicionada de carboximetilcelulose (CMC) como agente espessante.

Material e métodos

As emulsões foram formuladas com os seguintes componentes: carboximetilcelulose (CMC) (agente espessante), Tween 80 (agente emulsificante), água destilada e óleo de girassol. A fase aquosa foi constituída pela mistura de CMC (0; 0,05; 0,1 e 0,15% m/m) e Tween 80 (1% m/m), a qual foi mantida em repouso por 24 horas a 25 ± 2 °C para a completa hidratação do polímero. Para o preparo das emulsões, adicionou-se 5 g de óleo de girassol a 45 g da fase aquosa previamente preparada e procedeu-se a homogeneização a 22.000-27.000 rpm por 1 minuto (Dremel 3000®), obtendo-se assim emulsões O/A contendo 10% de óleo. A emulsão sem CMC (isto é, cuja a fase aquosa foi composta

apenas por 1% m/m Tween 80) foi utilizada como controle para comparar o efeito da adição do agente estabilizante às amostras.

As emulsões produzidas foram acondicionadas em tubos de centrífuga de 15 mL, graduados e providos de tampa. As emulsões obtidas foram então submetidas às seguintes análises:

- *pH*: O pH das emulsões foi determinado por leitura direta em pHmêtro previamente calibrado com soluções de pH 4 e 7, à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). As amostras foram analisadas após o preparo e após 6 dias de armazenamento sob refrigeração (4 ± 2 °C).
- *Microscopia*: Após 6 dias de armazenamento sob refrigeração (4 ± 2 °C), uma pequena alíquota das emulsões foi observada ao microscópio óptico (Biofocus) com lente objetiva de 100×. A alíquota observada foi coletada após prévia homogeneização da amostra pela lenta inversão (três vezes) dos tubos. As imagens foram registradas com câmera digital.
- *Estabilidade*: As emulsões (aproximadamente 10 mL) produzidas foram mantidas sob refrigeração (4 ± 2 °C) nos tubos de centrífuga por 6 dias, sendo avaliadas de 2 em 2 dias, a partir do preparo, quanto à possível separação de fases.
- *Análise Estatística*: O experimento foi conduzido segundo delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições para cada formulação (F1, F2, F3 e F4: emulsões contendo 0,05; 0,1; 0,15 e 0% m/m de CMC, respectivamente). Os resultados obtidos foram expressos como média \pm desvio padrão, e submetidos à análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância. Quando pertinente, comparações entre médias foram realizadas pelo teste t pareado, quando avaliadas em relação ao tempo, e pelo teste de Tukey, entre tratamentos (formulações) para um mesmo tempo, ao nível de 5% de significância.

Resultados e discussão

Os resultados de pH das emulsões são apresentados na Tabela 1. Após a homogeneização, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de pH das formulações F2, F3 e F4. Ademais, a emulsão F1 mostrou-se estatisticamente igual ($p > 0,05$) a F2. Já após 6 dias de armazenamento sob refrigeração (4 ± 2 °C), a emulsão controle (F4, sem CMC) apresentou menor pH quando comparada às emulsões F1 e F2. Além disso, para esse mesmo parâmetro não houve diferença estatística ($p > 0,05$) entre as formulações F4 e F3.

Observou-se que o pH das emulsões controle e com 0,05% m/m de CMC (F4 e F1, respectivamente) não variou de forma significativa ($p > 0,05$) ao longo do tempo, enquanto as formulações com 1 e 1,5% m/m de CMC tornaram-se levemente mais básicas após os 6 dias de

armazenamento refrigerado (4 ± 2 °C). De acordo com Keller (1983), soluções diluídas de CMC apresentam pH próximo à neutralidade, sendo que grande parte dos grupos carboxílicos-ácidos encontram-se na forma de sal de sódio, o que justifica os valores (5,82–7,33) encontrados no presente estudo.

Em estudos sobre maionese com óleo de coco e azeite de oliva, Mendes *et al.* (2016) reportaram valores de pH menores ($4,28 \pm 0,11$ e $4,36 \pm 0,03$, respectivamente) do que os obtidos no presente estudo (Tabela 1). Tal diferença muito provavelmente se deve à adição de limão às formulações avaliadas no estudo de Mendes *et al.* (2016), conferindo assim um pH mais ácido às emulsões.

Tabela 1 – Análise de pH das emulsões após o preparo e o armazenamento refrigerado por 6 dias a 4 ± 2 °C.

Formulações	Após homogeneização	Após armazenamento
F1	$5,82 \pm 0,58$ ^{Ba}	$7,12 \pm 0,08$ ^{Aa}
F2	$6,52 \pm 0,10$ ^{BAb}	$7,22 \pm 0,07$ ^{Aa}
F3	$6,77 \pm 0,05$ ^{Ab}	$7,33 \pm 0,01$ ^{ABa}
F4	$6,81 \pm 0,02$ ^{Aa}	$6,64 \pm 0,28$ ^{Ba}

Fonte: Dos autores, 2019.

Legenda: F1: Formulação com 0,05% m/m de CMC; F2: Formulação com 0,1% m/m de CMC; F3: Formulação com 0,15% m/m de CMC; F4: Formulação controle sem adição de CMC.

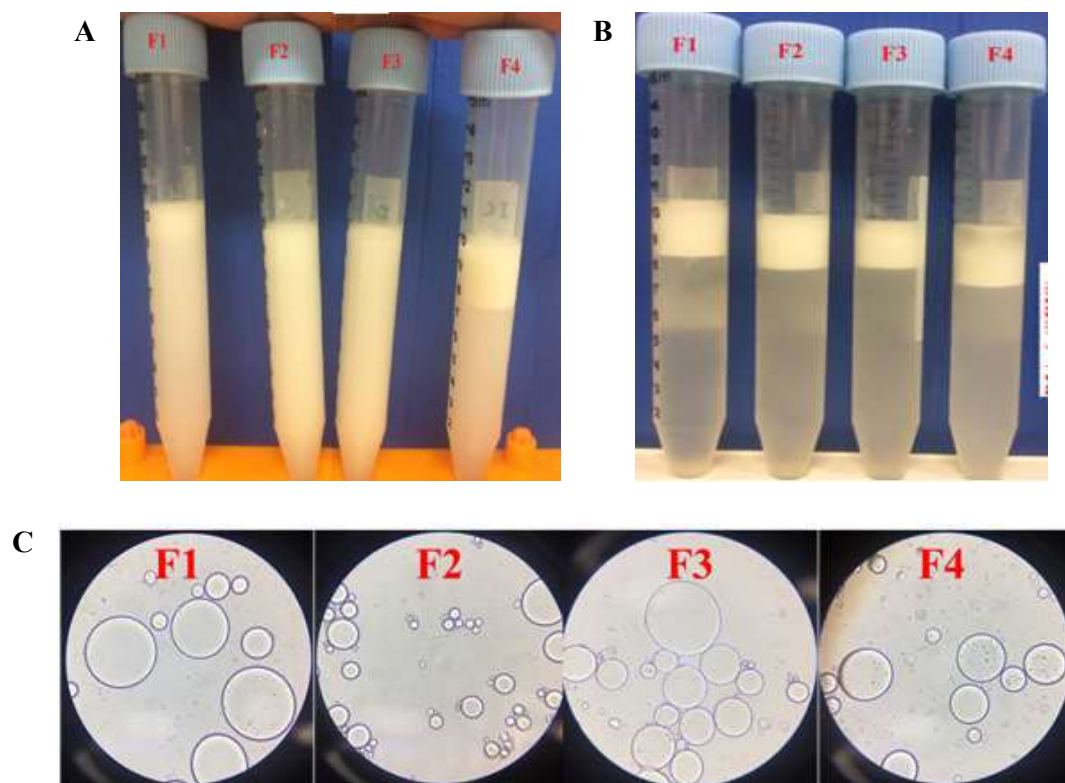
Nota: Médias seguidas por mesma letra maiúscula em coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas por mesma letra minúscula em linha não diferem estatisticamente pelo teste t pareado ($p > 0,05$).

Quanto à estabilidade cinética, verificou-se que a formulação sem CMC (F4) apresentou duas fases visualmente distintas já no mesmo dia de preparo (Figura 1A). A emulsão contendo 0,05% m/m de CMC apresentou uma tonalidade ligeiramente mais clara na parte inferior do tubo, indicando início do processo de separação de fases. Já as emulsões contendo 1,0 e 1,5% m/m de CMC mostraram-se visualmente homogêneas após o preparo, como pode ser observado na Figura 1A.

No entanto, após dois dias de armazenamento sob refrigeração (4 ± 2 °C) observou-se separação gravitacional em todas as emulsões contendo CMC (F1, F2 e F3) e a presença de uma fina película de óleo na parte superior do tubo, o que evidencia elevada instabilidade das emulsões formuladas. Até o sexto dia de análise, verificou-se que a fase inferior de todas as emulsões foi se tornando mais clara, menos turva (Figura 1B). Com base nas observações feitas, infere-se que o resultado obtido foi decorrente do processo de cremeação, caracterizado pela ascensão das gotículas

de óleo, uma vez que o óleo é menos denso do que a água. Outros mecanismos de instabilidade, como a floculação e a coalescência das gotas de óleo, podem ter ocorrido simultaneamente ao processo de cremeação, intensificando o processo de desestabilização das emulsões.

Figura 1 – Emulsões com concentrações de CMC equivalentes a 0,05% m/m (F1), 0,1% m/m (F2), 0,15% e m/m (F3), e emulsão sem acréscimo de CMC (F4) após homogeneização (A) e 6 dias de armazenamento sob refrigeração (B); e fotomicrografia após 6 dias de armazenamento sob refrigeração (C)



Fonte: Dos autores, 2019.

Arancibia *et al.* (2011) verificaram instabilidade semelhante em emulsões O/A contendo 5% de óleo e adicionadas de 0,3% m/m de CMC após 1 dia de preparo. Segundo os autores, a adição de CMC à emulsão (5% de óleo) acelerou sua desestabilização, uma vez que a emulsão adicionada de CMC mostrou-se menos estável do que uma emulsão semelhante, mas sem adição de CMC (ARANCIBIA *et al.*, 2011). Campos, Satmford e Sarubbo (2014) também observaram separação de fases em seu estudo sobre a utilização de biossurfactante como substituto de

emulsificantes sintéticos em maionese, reportando separação de fases nas formulações compostas apenas por CMC, CMC e goma guar, bem como CMC e biossurfactante, durante 30 dias de avaliação.

Pela análise de microscopia das emulsões após 6 dias de armazenamento sob refrigeração ($4 \pm 2^\circ\text{C}$) (Figura 1C) não foi observada muita diferença na microestrutura das amostras avaliadas, uma vez que todas as emulsões apresentaram gotículas polidispersas, mas com tamanho próximo entre as formulações. Além disso, observa-se também que as gotículas das emulsões não se encontram uniformemente distribuídas no espaço, especialmente nas formulações contendo maiores concentrações de CMC (F2 e F3), nas quais as gotas apresentam-se agrupadas em certas regiões (Figura 1C), indicando possível floculação, que pode ter sido potencializada pela presença da CMC. Portanto, fica evidente que o tamanho das gotículas, bem como a sua distribuição, exerce influência sobre os mecanismos de desestabilização em emulsões. Resultado semelhante também foi observado no estudo de Arancibia *et al.* (2011).

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que a concentração do agente espessante (CMC) utilizado neste estudo possivelmente não foi suficiente para promover um aumento significativo na viscosidade da fase contínua das emulsões e, portanto, não conferiu a ação espessante/estabilizante desejada.

Conclusão

Não foi possível a obtenção de uma emulsão O/A cineticamente estável com baixo teor de óleo de girassol (10% m/m) e 1% m/m de Tween 80 a partir das concentrações de CMC (0; 0,05; 0,10 e 0,15% m/m) avaliadas. Tal constatação foi verificada por meio das análises de microscopia e estabilidade realizadas, nas quais pode-se verificar a ocorrência de mecanismo de desestabilização como a cremeação e a floculação ao decorrer do tempo de avaliação. Frente ao exposto, observa-se a necessidade de realização de novos estudos nos quais maiores concentrações de CMC sejam avaliadas com o intuito de se determinar um valor mínimo que retarde a desestabilização, conferindo assim estabilidade cinética devido à ação estabilizante/espessante da CMC.

Referências

ARANCIBIA, C. *et al.* Flavor release and sensory characteristics of o/w emulsions. Influence of composition, microstructure and rheological behavior. **Food Research International**, v. 44, n. 6, p. 1632-1641, 2011.

- BAI, L. *et al.* Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin, and corn fiber gum. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 144-153, 2017.
- BURGER, T. G.; ZHANG, Y. Recent progress in the utilization of pea protein as an emulsifier for food applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 86, p. 25-33, 2019.
- CAMPOS, J. M.; STAMFORD, L. M; SARUBBO, L. A. Utilização de biossurfactante como substituto aos emulsificantes sintéticos em maionese. *In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 2014, Santa Catarina. **Anais [...]**, Florianópolis: UFSC, 2014. p. 1-8.
- CHANG, C. *et al.* Effect of protein microparticle and pectin on properties of light mayonnaise. **LWT - Food Science and Technology**, v. 82, p. 8-14, 2017.
- DERKACH, S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, n. 1-2, p. 1-23, 2009.
- GOULD, J.; WOLF, B. Interfacial and emulsifying properties of meal worm protein at the oil/water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 57-65, 2018.
- KELLER, J. D. Sodium carboxymethylcellulose (CMC). **Food Hydrocolloids**. v. 3. Ed. M. Glicksman. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1983, p. 43-109.
- MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques**, Second Edition. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- MENDES, M. P. *et al.* Determinação da qualidade físico-química e instrumental de maionese desenvolvida à base de óleo de coco. **Higiene Alimentar**, v. 30, p. 260-261, 2016.
- MORA-GUITIERREZ, A.; ATTAIE, R.; NÚÑEZ, M. Lutein-Enriched Emulsion-Based Delivery System: Impact of Casein-Phospholipid Emulsifiers on Chemical Stability. *In: ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; ROSSO, V. V. Progress in Carotenoid Research*. IntechOpen, 2018. p. 163-170.