



AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE DESESTABILIZAÇÃO DE MOLHOS DE SALADA

**Bianca Morcillo De Floriani Pozza
Livia Santana de Arruda**

Projeto de Final de Curso

**Orientadores
Kelly Alencar da Silva, D.Sc.
Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc.**

Novembro de 2013

AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE DESESTABILIZAÇÃO DE MOLHOS DE SALADA

Bianca Morcillo De Floriani Pozza
Livia Santana de Arruda

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Karen Signori Pereira, D.Sc.

Mariana Miguez Tardelli Garcia, M.Sc.

Fernanda de Lima Martins, D.Sc.

Orientado por:

Kelly Alencar Silva, D.Sc.

Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Novembro de 2013

Pozza, Bianca Morcillo De Floriani; Arruda, Livia Santana.

Avaliação do mecanismo de desestabilização de molhos de
salada / Bianca Morcillo De Floriani Pozza; Livia Santana de
Arruda. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.
xiii, 78 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Escola de Química, 2013.

Orientadores: Kelly Alencar Silva e Maria Alice Zarur Coelho.

1. Emulsão. 2. Aditivos alimentares. 3. Processamento Digital
de Imagem. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.
Kelly Alencar Silva e Maria Alice Zarur Coelho. I

“O fracasso não acontece quando se erra, mas quando se desiste face ao erro.”
Mário Sergio Cortella

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois sem Ele nada teria sido possível.

A minha família pelo suporte dado durante toda a graduação. Em especial, aos meus pais, José e Alba, pela ajuda em superar todos os momentos difíceis enquanto eu estive na graduação.

E à minha avó Maria de Lourdes, que mesmo longe se faz presente em cada momento da minha vida.

Aos meus familiares: padrinhos, tios, primos e avó, que torceram muito pelo meu sucesso!

Aos meus mestres pela dedicação em me transmitirem seus conhecimentos e por buscarem nosso melhor potencial enquanto profissionais.

Aos meus amigos pelo companheirismo e por tornarem essa jornada menos penosa.

Agradeço também aos professores orientadores Maria Alice Coelho e Kelly Silva por contribuir para a realização e melhoria deste projeto.

Ao Laboratório de Sistemas Particulados e a técnica Rosana pela ajuda e esclarecimentos prestados.

Ao Professor Bernardo Dias pelo compartilhamento de conhecimento durante o estágio.

Deixo registrado todo meu agradecimento ao Departamento de Engenharia Bioquímica (DEB-UFRJ), sem o qual o trabalho não poderia ter se desenvolvido.

Gostaria igualmente de agradecer a turma do laboratório 103 pela dedicação e solicitude prestada ao longo da realização dos ensaios.

Além destes, gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este projeto final de curso pudesse ser escrito.

Bianca Morcillo De Floriani Pozza

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso teria sido possível.

Aos meus pais, Ronald e Patricia, por me apoiarem em todos os momentos da vida, me ensinarem o caminho certo a ser seguido e principalmente pela compreensão durante essa enlouquecedora jornada.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional e principalmente por entenderem todas as minhas ausências, que não foram poucas ao longo de todos esses anos.

A família Lo Bianco que acompanhou boa parte desta caminhada dando apoio e torcendo pela minha vitória.

Aos meus amigos: Everton, que esta comigo desde o primeiro dia e com certeza para sempre; Camila, pela companhia nas voltas para casa; Marcelle, pelas risadas durante o almoço; Leandro, meu mestre cuca preferido; Amanda, amiga, companheira, conselheira, professora de OP2 e irmã gêmea; Mari Zonatto, amiga que mesmo optando por percorrer outro caminho continuará sempre na minha vida; Bianca, por dividir comigo este trabalho; a Família DAEQ que fez meus dias serem muito mais agradáveis e todos os meus amigos de Marília-SP que, mesmo distantes, torceram muito por mim. Enfim... a todos os amigos que fizeram parte dessa história e nunca me deixaram desistir!

Agradeço também a todos os professores que gentilmente compartilharam seu conhecimento para me tornar uma profissional capacitada.

Um agradecimento mais que especial as minhas orientadoras Kelly Alencar, que não poupou esforços para que este trabalho fosse realizado da melhor maneira possível e a professora Maria Alice Coelho, que esteve sempre disponível para nos auxiliar e resolver todos os obstáculos que encontramos (e que não foram poucos).

Agradeço ainda a Professora Andrea Salgado e a Marcia Valladão por estarem sempre disponíveis, por todo auxílio prestado ao longo desses anos e por dividirem suas hilárias histórias de viagens durante as reuniões da sessão de ensino.

A todos o meu muito obrigado!

Livia Santana de Arruda

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química e Engenheira de Alimentos respectivamente.

AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE DESESTABILIZAÇÃO DE MOLHOS DE SALADA

Bianca Morcillo De Floriani Pozza
Livia Santana de Arruda

Novembro, 2013

Orientadores: Kelly Alencar Silva, D. Sc.
Maria Alice Zarur Coelho, D. Sc.

Os molhos de salada são constituídos de uma mistura instável contendo fases distintas: uma oleosa e outra aquosa. O desenvolvimento de molhos industrializados é uma tarefa árdua, pois é preciso garantir sua estabilidade e suas propriedades sensoriais e reológicas. Para tanto, são necessários conhecimento e experiência na identificação dos ingredientes e processos que garantirão um produto de qualidade para o consumidor. No presente trabalho foram analisadas, utilizando-se a metodologia do processamento digital de imagem, três marcas diferentes de molho para salada de limão, três sabores distintos (Caseiro, Italiano e Rose) da marca D e um molho sabor limão preparado em laboratório. O processamento digital de imagem foi o método utilizado para analisar a distribuição do tamanho das micelas ao longo do tempo e o tipo de desestabilização da emulsão: por coalescência ou difusão molecular. Realizou-se também análises reológicas para avaliar o comportamento do fluido através de parâmetros como taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e coeficiente de viscosidade. No estudo de estabilidade todas as emulsões mostraram conter entre 91% e 99% de objetos circulares ao longo do experimento. As análises por processamento de imagem mostraram que o processo de perda de estabilidade nos molhos comerciais de limão dar-se-á por difusão molecular, pois apresentaram crescimento linear ao longo do tempo de armazenamento. As amostras do molho Rose e Italiano da marca D apresentaram mínima perda de estabilidade, não permitindo distinguir o mecanismo de desestabilização. Já o molho Caseiro da marca D apresentou um processo de floculação e o molho de limão preparado no laboratório, apesar de apresentar claramente desestabilização, não foi possível identificar seu mecanismo pela técnica utilizada. Quanto às características reológicas, todos os molhos estudados apresentaram comportamento pseudoplástico e foi possível observar um aumento de viscosidade nos molhos que continham amido modificado. Observou-se por fim que a pré-homogeneização do molho preparado no laboratório é essencial.

Sumário

Capítulo I: Introdução	1
Capítulo II: Justificativa	3
Capítulo III: Objetivos	4
III.1. Objetivo Geral.....	4
III.2. Objetivo Específico.....	4
Capítulo IV: Revisão Bibliográfica	5
IV.1. Emulsões.....	5
IV.2. Estabilidade das Emulsões.....	7
IV.2.1. Separação Gravitacional	8
IV.2.2. Flocculação e Coalescência	9
IV.2.3. Inversão de Fase.....	10
IV.2.4. Mecanismo de ação da degradação física	10
IV.3. Propriedades das emulsões alimentícias que determinam sua estabilidade.....	11
IV.3.1. Concentração e distribuição do tamanho de partícula	11
IV.3.2. Propriedade Interfacial	12
IV.3.3. Cristalinidade da Gotícula.....	12
IV.3.4. Carga da gotícula	13
IV.4. Aditivos alimentares	13
IV.4.1. Emulsificantes e estabilizantes.....	14
IV.4.2. Goma Xantana.....	16
IV.4.3. Maltodextrina	16
IV.4.4. Conservantes	17
IV.5. Molhos	17
IV.5.1. Molhos para salada.....	18
IV.5.2. Mercado	19
IV.5.3. Produtos Light.....	19
IV.6. Vida-de-Prateleira.....	20
IV.7. Reologia.....	20
IV.7.1. Reômetros	25
IV.8. Microscopia Óptica e Análise do Processamento Digital de Imagem.....	26
Capítulo V: Materiais e Métodos	28
V.1. Preparo do molho.....	28

V.1.1. Materiais	28
V.1.2. Métodos	28
V.2. Molhos Comerciais	30
V.2.1. Materiais	30
V.2.2. Método.....	33
V.3. Análise Reológica dos Molhos	33
V.3.1. Materiais	33
V.3.2. Métodos	33
V.4. Processamento Digital de Imagem dos Molhos.....	34
V.4.1. Materiais	34
V.4.2. Métodos	35
Capítulo VI: Resultados e Discussões	38
VI.1. Análise do Comportamento Reológico.....	38
VI.2. Análise da circularidade dos objetos	41
VI.3. Análise da estabilidade das emulsões	41
VI.4. Análise da influência do prazo de validade na estabilidade da emulsão	47
Capítulo VII – Conclusões	48
Capítulo VIII - Bibliografia.....	49
VIII.1. Bibliografia consultada	51
Capítulo IX - Apêndice	514
Apêndice A: Tabela com os valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), valores encontrados para os parâmetros da Lei de Potências e gráfico representativo de cada amostra.....	54
Apêndice A1: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada marca A.....	54
Apêndice A2: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada da marca A em 81 dias.	56
Apêndice A3: Gráfico do molho para salada da marca A com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	56
Apêndice A4: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada da marca B.	57
Apêndice A5: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada da marca B em 35 dias.....	58

Apêndice A6: Gráfico do molho para salada da marca B com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	58
Apêndice A7: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada light marca C.....	59
Apêndice A8: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada light marca C em 81 dias.	60
Apêndice A9: Gráfico do molho para salada light marca C com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	60
Apêndice A10: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho PL.	61
Apêndice A11: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho PL em 81 dias.	62
Apêndice A12: Gráfico do molho de limão PL com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	62
Apêndice A13: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Caseiro da marca D.....	63
Apêndice A14: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada tipo Caseiro da marca D em 70 dias.	64
Apêndice A15: Gráfico do molho tipo Caseiro da marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	64
Apêndice A16: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Rose da marca D.....	65
Apêndice A17: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada tipo Rose da marca D em 81 dias.	66
Apêndice A18: Gráfico do molho tipo Rose da marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	66
Apêndice A19: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Italiano da marca D.....	67
Apêndice A20: Gráfico do molho tipo Italiano marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).....	68
Apêndice B: Estabilidade dos molhos para salada depois de 84 dias.....	69
Apêndice C: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade de cada molho estudado.....	70

Apêndice C1: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada da marca A.	70
Apêndice C2: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada da marca B.	70
Apêndice C3: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada light marca C.	71
Apêndice C4: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do Molho de limão PL.	71
Apêndice C5: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada tipo Caseiro marca D.	72
Apêndice C6: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada Rose da marca D.	72
Apêndice C7: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada tipo Italiano da marca D.	73
Apêndice D: Distribuição do tamanho das micelas em diferentes períodos de armazenamento.	74
Apêndice D1: Parâmetros obtidos pelo programa Origin-Pro OriginLab [®]	74
Apêndice D2: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada da marca A nos dias 0, 28 e 84.	75
Apêndice D3: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada da marca B nos dias 0, 28 e 84.	75
Apêndice D4: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada light da marca C nos dias 0, 28 e 84.	76
Apêndice D5: Distribuição do diâmetro das micelas do molho de limão PL nos dias 0, 28 e 84.	76
Apêndice D6: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Caseiro da marca D nos dias 0, 28 e 84.	77
Apêndice D7: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Rose da marca D nos dias 0, 28 e 70.	77
Apêndice D8: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Italiano da marca D nos dias 0, 28 e 84.	78

Lista de figuras

Figura 1: Efeito da proporção de emulsificante na porcentagem de separação da emulsão para emulsões A/O e O/A/O com 15% em volume de água e emulsão O/A com 15% em volume de óleo (LIN & LI-WEI, 2005).	6
Figura 2: Representação das formas de desestabilização de uma emulsão (adaptado de McCLEMENTS, 1999).	8
Figura 3: Etapas da estabilização de uma emulsão alimentícia contendo óleo em água quando adicionado um emulsificante (SANTOS, 2008).	15
Figura 4: Representação esquemática de emulsão O/A (SILVA, 2008 <i>apud</i> McCLEMENTS, 2000).	18
Figura 5: Placas paralelas usadas por Isaac Newton para definir viscosidade. (BARNES <i>et al.</i> , 1989).	21
Figura 6: Perfis de curvas do fluxo newtoniano (BRAUN & ROSEN, 2000).	22
Figura 7: Perfis de curvas do fluido pseudoplástico (BRAUN & ROSEN, 2000).	22
Figura 8: Perfis das curvas do Plástico de Bingham (BRAUN & ROSEN, 2000).	23
Figura 9: Perfis das curvas do fluido dilatante (BRAUN & ROSEN, 2000).	23
Figura 10: Perfis do fluido tixotrópico. (A) com limite de elasticidade inalterado e (B) com o limite de elasticidade diminuindo (BRAUN & ROSEN, 2000).	24
Figura 11: Reômetro do tipo Cilindros Concêntricos (BRUMMER, 2006).	26
Figura 12: Reômetro do tipo Cone-placa (BRUMMER, 2006).	26
Figura 13: Reômetro de placas paralelas (BRUMMER, 2006).	26
Figura 14: Ultra Turrax T25 Basic IKA.	28
Figura 15: Reômetro ARES® (Advanced Rheometric Expansion System).	34
Figura 16: Conjunto de equipamentos para captura de imagem.	35
Figura 17: Imagens obtidas no Processamento de Imagem no primeiro dia de análise. Sendo que (a), (b) e (c) representam respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada para a amostra preparada em laboratório. (d), (e) e (f) são respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada da marca A. (g), (h) e (i) apresentam respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada da marca B (j), (k) e (l) mostram a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada light da marca C.	37
Figura 18: Avaliação da variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para todos os molhos para salada estudados.	38
Figura 19: Avaliação da variação do coeficiente de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os molhos para salada sabor limão comerciais e para o molho PL.	39
Figura 20: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Rose da marca D em função do tempo.	43
Figura 21: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Italiano da marca D em função do tempo.	43
Figura 22: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada da marca B em função do tempo.	44

Figura 23: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada da marca A em função do tempo.	44
Figura 24: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada light da marca C em função do tempo.	45
Figura 25: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Caseiro da marca D em função do tempo.	45
Figura 26: Diâmetro médio ao cubo do molho de limão PL em função do tempo.	46

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação de emulsões	5
Tabela 2: Conteúdo de gordura típico de vários molhos.....	7
Tabela 3: Polissacarídeos e seu uso em molhos e coberturas.....	16
Tabela 4: Método experimental usado para o preparo da amostra por Silva (2008) e Pozza e Arruda (2013). A parte em negrito destaca a diferença entre os dois procedimentos.....	29
Tabela 5: Tabela nutricional do molho para salada marca A. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa).....	30
Tabela 6: Tabela nutricional do molho para salada marca B. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa).....	30
Tabela 7: Tabela nutricional do molho para salada light marca C. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa.).....	31
Tabela 8: Tabela nutricional do molho para salada tipo Italiano marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa.).....	31
Tabela 9: Tabela nutricional do molho para salada tipo Caseiro marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa.).....	31
Tabela 10: Tabela nutricional do molho para salada tipo Rose marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa).	32
Tabela 11: Ingredientes dos molhos para salada sabor limão estudados.....	32
Tabela 12: Ingredientes dos molhos para salada da marca D estudados.	33
Tabela 13: Expressões do modelo de ajuste e coeficiente de correlação (R^2) para mecanismo de perda de estabilidade em 84 dias para os molhos comerciais de limão. (\bar{a}^3 = diâmetro médio da micela (μm^3) e t = tempo (dias))......	41
Tabela 14: Parâmetros da distribuição Gaussiana do tamanho das micelas por emulsão no início (dia 0) e após 84 dias de armazenamento.....	42

Capítulo I: Introdução

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, formados de pelo menos duas fases: fase orgânica e fase aquosa. Por serem essas duas fases imiscíveis, é necessária a adição de emulsionantes ou surfactantes para garantir sua estabilidade por um período razoável de tempo. Os produtos emulsionados são largamente utilizados, sobretudo na área cosmética e alimentícia, na qual podemos destacar os molhos para salada.

O consumo de molho para salada pela população brasileira está crescendo. Isso se deve, sobretudo, a dois fatores: a inserção da mulher no mercado de trabalho e a busca do corpo ideal. Com a entrada da mulher no mercado de trabalho, elas passaram a buscar refeições rápidas e fáceis de preparar de modo que não tenham que perder tanto tempo na cozinha. Além disso, a busca do corpo ideal está levando as pessoas a optarem por uma alimentação saudável com as saladas.

Estudos vêm mostrando que a dieta mediterrânea está associada a um aumento da expectativa de vida. Nessa dieta é destacada a importância do azeite de oliva extra virgem em função do alto nível de trigliceróis monoinsaturados e da presença de antioxidantes naturais, principalmente o tocoferol (SILVA *et al.*, 2010).

Para analisar um sistema micro-emulsionado um dos métodos possíveis é a análise digital da imagem obtida a partir de um microscópio óptico. Essa é uma área em crescimento, pois aborda diversos temas científicos de caráter multidisciplinar. Esse não é um processo simples e envolve sete etapas: aquisição e tratamento da imagem, melhoramento, segmentação da informação, parametrização, reconhecimento e análise quantitativa (ALBUQUERQUE & ALBUQUERQUE, 2013).

Com o processamento digital de imagem é possível estudar a evolução do tamanho das micelas da emulsão e sua distribuição de tamanhos. O aumento no diâmetro médio da gotícula é indicativo de perda de estabilidade da emulsão e a taxa de crescimento das micelas revela o mecanismo de desestabilização. Os dois mecanismos principais são a coalescência e a difusão molecular.

O estudo das propriedades das emulsões permite a escolha adequada dos ingredientes a serem usados e a melhoria das técnicas utilizadas de forma a aumentar a estabilidade do produto final com a otimização do processo. Dentre os fatores que afetam a estabilidade do produto final destacam-se: fração volumétrica da fase dispersa, distribuição do tamanho das partículas, carga da gotícula, propriedade interfacial, cristalinidade da gotícula, atividade microbiológica e fim da vida-de-prateleira do produto (McCLEMENTS, 1999).

A vida-de-prateleira de um produto depende da natureza das reações que determinam sua qualidade. É importante conhecer os mecanismos cinéticos das principais reações de deterioração que conduzem a perda de qualidade do produto. A partir disso é possível gerenciar melhor a distribuição do produto e informar suas condições de armazenamento pelos consumidores (OLIVEIRA, 2010).

O estudo da estabilidade de molhos de salada é importante uma vez que a desestabilização provoca alterações na aparência, textura e sabor. Como o consumidor espera encontrar um produto com aparência homogênea, a desestabilização causaria rejeição. Logo, visando melhorar a qualidade e aumentar a vida de prateleira é importante estar apto para prever e tentar controlar qualquer possível mecanismo de desestabilização.

Para aumentar a vida-de-prateleira dos alimentos são adicionados aditivos, que preservam o alimento. Eles são divididos em onze categorias: acidulantes, antiespumíferos, antioxidantes, anti-umectantes, aromatizantes, conservantes, corantes, edulcorantes, espessantes, estabilizantes e umectantes. Alguns aditivos são extraídos de plantas como a goma arábica obtida de duas espécies de árvores africanas, *Acácia senegal* e *Acácia seyel*.

Porém, outros são sintetizados em laboratório como a goma xantana, estabilizante que ajuda a manter emulsões estáveis, sem separação (VALSECHI, 2001).

Outro método usado na análise das emulsões é a reologia cujo objetivo principal é estudar a deformação e o fluxo de matéria. Envolvendo fenômenos de elasticidade, plasticidade e viscosidade, o comportamento reológico das emulsões consiste na realização de ensaios de medidas da tensão de cisalhamento, gerando curvas de fluxo. Os ensaios podem ser realizados com a utilização de viscosímetros de tubo ou rotacionais (FERREIRA *et al.*, 2005).

Capítulo II: Justificativa

O consumo dos molhos para salada vem crescendo e novas marcas estão investindo nesse ramo. Porém, existem poucas informações disponíveis sobre esse tipo de produto, por ser um produto difícil de trabalhar devido à instabilidade termodinâmica tornando-se necessário um estudo mais aprofundado nessa área.

Optou-se por estudar três marcas de molho para salada sabor limão (marcas A, B e C) para tornar possível sua comparação com um molho de limão desenvolvido em laboratório a partir de algumas modificações do trabalho realizado por Silva (2008). E outros três molhos de sabores diferentes da mesma marca (tipo Rose, Caseiro e Italiano – marca D) para estudar o comportamento de diferentes formulações na estabilização de emulsões.

A marca A foi escolhida por ser a mais comercializada em supermercados no Rio de Janeiro. Sua principal concorrente é a marca D e por isso também foi escolhida para avaliação.

O molho para salada do tipo italiano apresenta apenas goma xantana, enquanto o do tipo Rose apresenta a associação da goma xantana com o amido modificado. O molho tipo caseiro por sua vez apresenta, além da goma xantana e do amido modificado, alginato de propilenoglicol.

Dentre as variedades de molho de limão no mercado, só apresentam suco de limão em sua composição as marcas A, B e D. Então, apesar de ser uma marca menos comum, mais difícil de ser encontrada nos mercados optou-se pela análise do molho para salada da marca B.

Devido à busca dos consumidores por alimentos light, diet, funcionais e integrais que gerou um crescimento do setor, o terceiro molho escolhido foi o molho para salada light da marca C, pois é o único molho desse sabor que apresenta versão light.

A microscopia óptica tem a vantagem de poder observar a morfologia dos objetos em questão sendo uma técnica de fácil utilização e mais barata do que a dispersão de luz laser de pequeno ângulo (LALLS).

O processamento digital de imagem foi o procedimento empregado como método de contagem e medição do tamanho das micelas das emulsões comerciais e da formulada em laboratório. Isso se deu, pois esse método permite automaticamente extrair e identificar informações e melhorar a qualidade visual de certos aspectos estruturais (SILVA, 2008 *apud* PEDRINI & SCHWARTZ, 2007).

Empregou-se também a análise reológica, uma vez que as propriedades reológicas estão relacionadas com a textura, sendo a viscosidade uma característica usada no controle de qualidade de molho para salada (FONSECA, 2008).

Capítulo III: Objetivos

III.1. Objetivo Geral

Avaliar através do processamento digital de imagem a estabilidade de 6 molhos de salada comerciais ao longo do tempo de armazenamento, caracterizar o comportamento reológico e comparar com um molho de salada produzido com um azeite extra virgem e suco de limão.

III.2. Objetivo Específico

- Elaborar o molho para salada com azeite de oliva extra virgem e suco de limão.
- Estabilizar o molho produzido com a goma xantana e a maltodextrina.
- Determinar a estabilidade da emulsão preparada e dos seis molhos comerciais durante 84 dias de armazenamento em geladeira.
- Analisar a distribuição do tamanho das micelas dos molhos por processamento digital de imagem.
- Caracterizar reologicamente as amostras quanto aos valores da taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e coeficiente de viscosidade.
- Analisar a influência do prazo de validade na estabilidade das emulsões.

Capítulo IV: Revisão Bibliográfica

IV.1. Emulsões

Uma emulsão é um sistema heterogêneo, formado por pelo menos um líquido imiscível disperso em outro na forma de gotículas, com diâmetro superior a 0,1 μm . Esses sistemas possuem uma mínima estabilidade que pode ser acentuada com a adição de aditivos (BECHER, 2001). As gotículas em uma emulsão são a chamada fase dispersa ou fase interna, enquanto o líquido circulante é a fase contínua ou fase externa. (McCLEMENTS, 1999).

As emulsões são convenientemente classificadas em função da razão volumétrica das fases (DICKINSON & McCLEMENTS, 1995), pela ordem de adição e da natureza do emulsificante (ABISMAÏL *et al.*, 1999 *apud* FRIBERG *et al.*, 1994). A Tabela 1 esquematiza a classificação em função da razão volumétrica das fases.

O processo de conversão de dois líquidos imiscíveis em uma emulsão ou de redução do tamanho das gotículas na emulsão pré-existent é chamado de homogeneização, e o aparelho mecânico projetado para executar esse processo é chamado homogeneizador (McCLEMENTS, 1999 *apud* LONCIN & MERSON, 1979).

Para criar uma emulsão, é necessário então, fornecer energia a fim de perturbar e misturar as duas fases, pois elas a princípio ficam na sua condição termodinamicamente favorável, que consiste na camada de óleo no topo e a de água no fundo. Essa energia é fornecida através da agitação mecânica (McCLEMENTS, 1999 *apud* WALSTRA, 1993).

Tabela 1: Classificação de emulsões

Classificação da emulsão	Descrição
Óleo em água (O/A)	Sistema que consiste em gotículas de óleo dispersas em uma fase aquosa.
Água em óleo (A/O)	Sistema que consiste em gotículas de água dispersas na fase óleo.
Óleo em água em óleo (O/A/O)	Emulsão múltipla que consiste de gotículas de óleo dispersas em gotículas de água, as quais encontram-se dispersas numa fase oleosa contínua.
Água em óleo em água (A/O/A)	Emulsão múltipla que consiste de gotículas de água dispersas em gotículas de óleo, as quais encontram-se dispersas numa fase aquosa contínua.

Fonte: Adaptada de DICKINSON & McCLEMENTS, 1995.

A intensidade e duração da homogeneização dependem do tempo necessário para a solvatação e da distribuição uniforme dos ingredientes. A solvatação adequada é importante para garantir a funcionalidade de diversos componentes. As propriedades emulsificantes das proteínas, por exemplo, são frequentemente melhoradas permitindo a hidratação delas em água por alguns minutos ou horas antes da homogeneização (McCLEMENTS, 1999 *apud* KINSELLA & WHITEHEAD, 1989).

É possível formar uma emulsão homogeneizando água e óleo puros juntos, mas as duas fases rapidamente se separam em um sistema que consiste em uma camada de óleo de menor densidade sobre uma camada de água de maior densidade. Isto ocorre, pois as gotículas tendem a se fundir quando colidem umas com as outras, o que leva eventualmente a completa separação de fases (McCLEMENTS, 1999).

Muita energia é necessária, já que, a divisão das gotículas grandes em menores, envolve força cisalhante adicional a fim de compensar a energia absorvida durante a agitação devido à força viscosa (ABISMAÏL *et al.*, 1999 apud FIBERG *et. al.*, 1994; BECHER, 1985). A energia em excesso é dissipada na forma de calor (ABISMAÏL *et al.*, 1999).

Porém, só a agitação não é suficiente uma vez que as gotículas de óleo formadas durante a agitação mecânica, por estarem em constante movimento, frequentemente colidem com outras gotículas e coalescem. Então, para que a emulsão fique estável cineticamente por um razoável período de tempo é necessário retardar essa coalescência (McCLEMENTS, 1999 *apud* WALSTRA, 1993).

Isto é conseguido pela adição de emulsificante no processo. Essa substância adsorve a superfície das gotículas, formando uma membrana protetora que as impedem de entrarem em contato e coalescer. O tamanho das gotículas provenientes da homogeneização depende de dois fatores: o tamanho das gotículas geradas inicialmente e a rapidez da estabilização destas frente à coalescência (McCLEMENTS, 1999).

Cherg-Yuang Lin e Li-Wei Chen (2005) realizaram um experimento de análise das características de emulsões de duas e três fases, preparadas no homogeneizador e verificaram que as emulsões mais estáveis e as com menor porcentagem de separação foram as que tinham maior quantidade de emulsificante como mostrado na Figura 1.

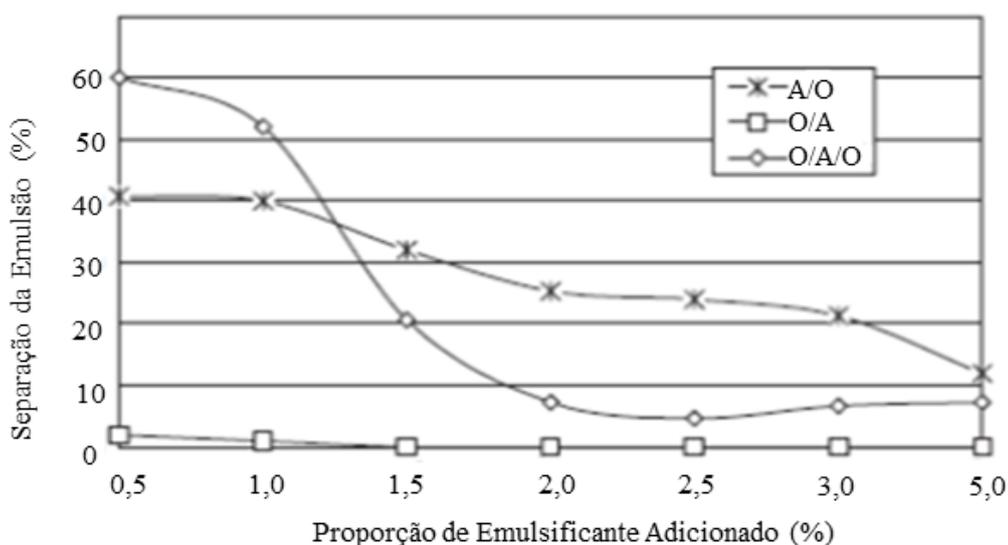


Figura 1: Efeito da proporção de emulsificante na porcentagem de separação da emulsão para emulsões A/O e O/A/O com 15% em volume de água e emulsão O/A com 15% em volume de óleo (LIN & CHEN, 2006).

Existem diversos tipos de emulsões em alimentos como sorvetes, leite, margarina, maionese, molhos para salada, molhos para macarrão, molho para carnes, mistura para bolo, dentre outros. (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000). Esses produtos variam consideravelmente no conteúdo de gordura como mostra a Tabela 2.

As principais características físico-químicas e sensoriais das emulsões alimentícias dependem do tamanho das gotículas, incluindo a estabilidade, textura, aparência e sabor. Por isso, é importante observar os principais fatores que determinam o tamanho das gotículas durante a homogeneização (McCLEMENTS, 1999).

Tabela 2: Conteúdo de gordura típico de vários molhos.

Molho	Gordura (%)
Maionese	70-84
Molho para salada	30-60
Molho de salada Francês	36-40
Molho Thousand Island	30-45
Molho Barbecue	1,0-2,0
Ketchup	0,1-0,2

Fonte: KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000 *apud* Ford *et al.*, 1997

IV.2. Estabilidade das Emulsões

O termo “estabilidade da emulsão” refere-se à habilidade da emulsão de resistir a mudanças em suas propriedades ao longo do tempo: quanto mais estável a emulsão, mais vagarosamente suas propriedades são alteradas. Uma emulsão pode tornar-se estável devido a vários tipos diferentes de processos físicos e químicos (McCLEMENTS, 1999).

A instabilidade física resulta em uma alteração na distribuição espacial ou organização estrutural das moléculas, enquanto a instabilidade química resulta em uma alteração na estrutura química das moléculas. A formação de creme, floculação, coalescência, sedimentação e inversão de fase são exemplos de instabilidade física (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & STAINSBY 1982, DICHINSON 1992, WASTRA 1996), enquanto a oxidação e a hidrólise são exemplos de instabilidade química (McCLEMENTS, 1999 *apud* FENNEMA 1996).

Na prática, dois ou mais desses mecanismos podem operar juntos, sendo, portanto importante identificar a importância de cada um deles, a relação entre eles, e os fatores que os influenciam, de modo que meios efetivos de controle da estabilidade e das propriedades físico-químicas da emulsão possam ser estabelecidos (McCLEMENTS, 1999).

Dentro do conceito de “estabilidade” de uma emulsão, é extremamente importante diferenciar estabilidade termodinâmica e estabilidade cinética (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON, 1992). A estabilidade termodinâmica determina se um dado processo irá ou não ocorrer, enquanto a estabilidade cinética determina a taxa de ocorrência desse processo (McCLEMENTS, 1999 *apud* ATKINS, 1994).

A taxa de quebra de uma emulsão, e o mecanismo pelo qual esse processo ocorre, depende da composição e microestrutura, assim como das condições de preparo e estocagem (McCLEMENTS, 1999). A quebra de uma emulsão pode se dar por dois processos principais: aqueles geralmente reversíveis, que envolvem agregação e migração; e os irreversíveis, relacionados à modificação do tamanho das partículas representados na Figura 2 (ABISMAÏL, 1999).

Se por um lado, a floculação das gotículas é reversível, esta pode ser seguida por processo irreversível, como cremação e sedimentação, em função das densidades das fases dispersa e contínua. Por outro, as mudanças irreversíveis levam a formação de gotículas maiores, emulsões menos estáveis e a separação de fases (ABISMAÏL, 1999).

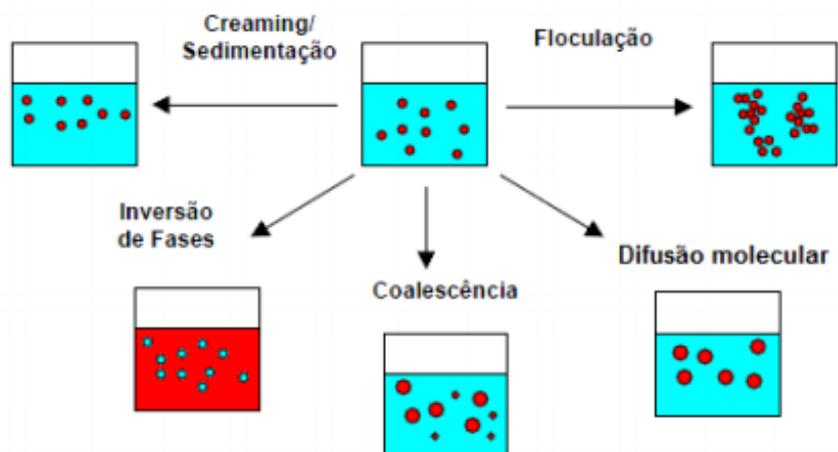


Figura 2: Representação das formas de desestabilização de uma emulsão (adaptado de McCLEMENTS, 1999).

IV.2.1. Separação Gravitacional

Em geral, as gotículas em uma emulsão apresentam densidades diferentes daquela do líquido ao redor delas. (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & STAINSBY, 1982; HUNTER, 1989; DICKINSON, 1992; WALSTRA, 1996).

Se as gotículas apresentam menor densidade que o líquido, elas tendem a mover-se para cima formando um creme. Caso a densidade seja maior que o líquido tendem a mover-se para baixo, e esse fenômeno é chamado sedimentação (Figura 2) (McCLEMENTS, 1999).

A densidade do óleo no estado líquido é menor do que da água, e então existe uma tendência para o óleo acumular no topo da emulsão e a água no fundo. Dessa forma, gotículas na emulsão óleo em água tendem a formar creme enquanto aquelas na emulsão água em óleo tendem a sedimentar (McCLEMENTS, 1999).

A separação gravitacional é geralmente vista como um efeito adverso na qualidade da emulsão. Um consumidor espera ver um produto com aparência homogênea e, portanto, a separação de uma emulsão em uma camada rica em gotículas, opticamente opacas, e uma camada menos opaca empobrecida em gotículas é indesejável (McCLEMENTS, 1999).

Os atributos de textura de um produto são também afetados adversamente pela separação gravitacional, pois a camada rica em gotículas tende a ser mais viscosa do que o esperado, enquanto a camada mais empobrecida em gotículas tende a ser menos viscosa (McCLEMENTS, 1999).

A separação gravitacional também pode ocorrer pela proximidade das gotículas por longos períodos, o que pode levar a uma maior floculação ou coalescência e eventualmente a formação de uma camada de óleo puro no topo da emulsão (McCLEMENTS, 1999).

Segundo McClements (1999) alguns métodos para tentar controlar a separação gravitacional são:

- Minimizar a diferença de densidade que, para emulsões com gotículas pequenas, pode ser feito com o uso de emulsificantes.
- Reduzir o tamanho das gotículas de óleo.
- Modificar a reologia da fase contínua, já que o aumento da viscosidade do líquido diminui a velocidade de movimento da gotícula.
- Aumentar a concentração de gotículas, pois nesse caso, as gotículas ficam muito próximas uma das outras impedindo seu movimento.
- Alterar o grau de floculação das gotículas.

IV.2.2. Flocculação e Coalescência

A flocculação e a coalescência são tipos de agregação de gotículas. A primeira ocorre quando duas ou mais gotículas se juntam para formar um agregado no qual as gotículas retêm sua integridade individual. Enquanto, a coalescência é o processo no qual duas ou mais gotículas fundem para formar uma única grande gotícula. Extensa coalescência de gotículas pode eventualmente levar a formação de uma camada separada de óleo no topo da amostra (McCLEMENTS, 1999).

A flocculação pode ser vantajosa ou prejudicial para a qualidade da emulsão dependendo da natureza do produto alimentício. A flocculação acelera a taxa de separação gravitacional de emulsões diluídas, que é indesejável, pois reduz sua vida de prateleira (McCLEMENTS, 1999 *apud* LUYTEN *et al.*, 1993).

Ela também provoca um considerável aumento na viscosidade da emulsão e pode ainda levar a formação de um gel (McCLEMENTS, 1999 *apud* DEMETRIADES *et al.*, 1997). Em alguns alimentos, nos quais é esperada baixa viscosidade, a flocculação é prejudicial. Em outros, uma flocculação controlada pode ser vantajosa já que cria uma textura desejável ao produto (McCLEMENTS, 1999).

A melhora na qualidade dos produtos alimentícios emulsionados depende então, do melhor entendimento dos fatores que determinam o grau de formação do floco, a estrutura do floco formado e a taxa de flocculação. Além disso, é importante entender o efeito da flocculação nas principais propriedades físico-químicas das emulsões para facilitar o desenvolvimento de estratégias efetivas de controle (McCLEMENTS, 1999).

A flocculação pode ser evitada pela escolha de uma emulsão na qual as interações repulsivas entre as gotículas são significativamente maiores que as interações atrativas (McCLEMENTS, 1999).

A coalescência é o principal mecanismo pelo qual uma emulsão passa para um estágio mais estável, porque envolve uma redução da área de contato entre as fases oleosa e aquosa. Provoca maior rapidez de cremação ou sedimentação, uma vez que, aumenta o tamanho das gotículas (McCLEMENTS, 1999).

Em emulsões óleo em água, a coalescência leva a formação de uma camada de óleo no topo. Nas emulsões água em óleo, ocorre acúmulo de água no fundo do material. Por essas razões, o entendimento dos fatores que influenciam a coalescência é importante para a criação de produtos com uma maior vida de prateleira (McCLEMENTS, 1999).

O processo de coalescência ocorre apenas quando as gotículas estão muito próximas umas das outras e a membrana interfacial é rompida. Em geral, a susceptibilidade das gotículas a coalescência é determinada pelas forças que agem entre as gotículas (forças: gravitacional, coloidal, hidrodinâmica e mecânica) e a resistência da membrana da gotícula a ruptura (McCLEMENTS, 1999).

A taxa de coalescência é fortemente dependente da estrutura e dinâmica da membrana interfacial que envolve a gotícula. Consequentemente, o mais apropriado método de controle da coalescência é altamente dependente do tipo de emulsificante usado para estabilizar o sistema, assim como, das condições ambientais existentes (McCLEMENTS, 1999).

Além disso, a coalescência pode ser evitada pela redução do tempo de contato entre as gotículas, pelo impedimento do contato entre elas, pelo aumento da tensão interfacial, pelo aumento da viscosidade da emulsão e pelo aumento da espessura da membrana (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON, 1992).

IV.2.3. Inversão de Fase

A inversão de fase é o processo no qual uma emulsão óleo em água é convertida numa emulsão água em óleo ou vice versa. A inversão de fase é uma etapa essencial na manufatura de um grande número de produtos alimentícios, incluindo manteiga e margarina (McCLEMENTS, 1999 *apud* MULDER & WALSTRA, 1974; DICKINSON & STAINSBY, 1982; MORAN, 1994).

Em outros alimentos a inversão de fase é indesejável porque provoca efeitos adversos na aparência, textura, estabilidade e sabor (McCLEMENTS, 1999).

A inversão de fase é geralmente provocada por alguma alteração na composição ou nas condições ambientais da emulsão (fração volumétrica da fase dispersa, tipo de emulsificante, concentração de emulsificante, condições do solvente, temperatura ou agitação mecânica) (McCLEMENTS, 1999 *apud* SHINODA & FRIBERG, 1986; DICKINSON, 1992; CAMPELL *et al.*, 1996).

Apenas certos tipos de emulsões como as estabilizadas por um surfactante iônico são capazes de passar pela inversão de fase e não quebrar completamente em suas fases componentes. Essas emulsões são capazes de existir num estado cineticamente estável depois da inversão de fase (McCLEMENTS, 1999).

McClements (1999) mostra que a probabilidade para a inversão de fase ocorrer em uma emulsão pode ser reduzida pelos seguintes métodos:

- Assegurando que a concentração de gotículas se mantenha abaixo da fração volumétrica crítica
- Concentração e tipo adequados de emulsificantes. Os emulsificantes que formam uma espessa membrana viscoelástica garantem uma maior proteção para a emulsão contra esse tipo de inversão de fase porque retardam a coalescência parcial.
- Evitando a agitação mecânica.
- Mantendo a temperatura constante.

IV.2.4. Mecanismo de ação da degradação física

A degradação física da emulsão se deve a uma tendência espontânea de redução da energia livre de Gibbs (ΔG), conseguida pela redução do tamanho da interface óleo/água (ΔA) e da tensão interfacial entre as fases contínua e dispersa (γ) como mostrado na equação 1.

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (1)$$

A redução da área interfacial é derivada principalmente de dois mecanismos: a coagulação seguida da coalescência e a difusão molecular. (SILVA *et al.*, 2010)

De acordo com a teoria de Van den Tempel a degradação da emulsão por coalescência se caracteriza por uma ampliação na distribuição de tamanho das gotículas, com um aumento exponencial no tamanho médio das gotículas com o tempo como indicado na equação 2 (FREIRE *et al.*, 2005).

$$\bar{a}^3 = \bar{a}_0^3 \exp (Kt) \quad (2)$$

Na qual \bar{a}_0 é o raio médio inicial das partículas, \bar{a} é o raio médio das partículas no tempo t e K é a constante de coalescência.

O espessamento das emulsões por meio da difusão molecular se deve ao crescimento gradual das gotículas maiores de emulsão à custa das menores. Esta é uma consequência

direta de efeito de Kelvin que afirma ser a solubilidade da partícula inversamente proporcional ao seu raio, significando que as moléculas individuais tendem a deixar as partículas menores e se difundir através da fase contínua para se juntar as maiores (SILVA *et al.*, 2010).

A teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner afirma que o mecanismo de difusão molecular é caracterizado por um crescimento linear do tamanho das gotículas com o tempo conforme a equação 3.

$$\frac{d(\bar{a})^3}{dt} = \frac{8CD\gamma V_m^2}{9RT} \quad (3)$$

Sendo C a solubilidade, D o coeficiente de difusão da fase dispersa no meio contínuo, V_m o volume molar da substância dispersa, R a constante normal dos gases e T a temperatura absoluta (FREIRE *et al.*, 2005).

De acordo com a última equação, um aumento no volume das micelas é proporcional à solubilidade, ao coeficiente de difusão e a tensão interfacial da fase dispersa (Fase B, fase oleosa) na fase contínua (Fase A, fase aquosa). Então, esse tipo de emulsão pode ser estabilizado pela diminuição de pelo menos um desses três fatores apresentados (TRINDADE *et al.*, 2008).

IV.3. Propriedades das emulsões alimentícias que determinam sua estabilidade

As principais propriedades físico-química e sensoriais das emulsões alimentícias dependem do modo como diferentes estruturas presentes no seu interior, como agregados moleculares, cristais, micelas, gotículas, bolhas de ar e fases individuais interagem uma com as outras para formar a gotícula de emulsão, a região interfacial e a fase contínua (McCLEMENTS, 1999).

IV.3.1. Concentração e distribuição do tamanho de partícula

A concentração das gotículas em uma emulsão é geralmente descrita em termos da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ), que é o volume de gotículas de emulsão (V_D) dividido pelo volume total da emulsão (V_E). O conhecimento desse valor é importante porque a concentração de gotículas influencia atributos como: aparência, textura, sabor e estabilidade do produto emulsionado (McCLEMENTS, 1999).

Outra propriedade que também exerce influência nos atributos citados é o tamanho das gotículas que ele contém. Portanto é de grande importância estar apto para controlar, prever, medir e informar com segurança o tamanho das gotículas em uma emulsão (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & STAINSBY, 1982; DICKINSON, 1992).

Quando as gotículas da emulsão apresentam mesmo tamanho, dizemos que ela é monodispersa, mas se existe uma faixa de tamanhos, a emulsão é chamada polidispersa. O tamanho das gotículas em uma emulsão monodispersa pode ser completamente caracterizado por um único número como o diâmetro ou o raio da gotícula. Como a interpretação das medidas experimentais desse tipo de emulsão é muito mais simples, geralmente elas são utilizadas em estudos fundamentais (McCLEMENTS, 1999).

Porém, a emulsão final sempre contém uma distribuição de tamanhos de partículas, assim, o ideal seria conhecer a distribuição de tamanho de todas as partículas do sistema. No entanto, em muitas situações, é suficiente conhecer o tamanho médio das gotículas e a faixa

de variação da distribuição (McCLEMENTS, 1999 *apud* HUNTER, 1986). Os números mais utilizados são diâmetro médio, que é uma medida da tendência central da distribuição, e o desvio padrão (McCLEMENTS, 1999).

A distribuição de tamanho das partículas de uma emulsão pode ser modelada por uma teoria matemática, o que é conveniente, pois significa que todos os dados agrupados podem ser descritos por um pequeno número de parâmetros (McCLEMENTS, 1999 *apud* HUNTER, 1986).

O aumento da estabilidade das emulsões está frequentemente associado com partículas uniformemente distribuídas em tamanhos menores. Sendo o tamanho da partícula diretamente afetado pela forma de produção da emulsão. Isso inclui a forma de adição dos ingredientes, bem como, a quantidade de trabalho necessário para confeccionar a emulsão (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000).

IV.3.2. Propriedade Interfacial

A interface da gotícula consiste de uma fina região, geralmente com poucos nanômetros de espessura, que circunda cada gotícula de emulsão e contém uma mistura de óleo, água, e moléculas de emulsificante (McCLEMENTS, 1999 *apud* HUNTER, 1986).

A região interfacial apenas constitui uma fração significativa do volume total de uma emulsão quando o tamanho das gotículas é menor que 1µm. Ainda assim, ela desempenha um papel de destaque na determinação de muitas propriedades sensoriais e físico-químicas. Por essa razão, os cientistas estão particularmente interessados em elucidar os fatores que determinam a composição, estrutura, espessura, reologia e carga da região interfacial (McCLEMENTS, 1999).

A composição e estrutura da região interfacial são determinadas pelo tipo e concentração da espécie presente na superfície ativa, assim como, pelos eventos que ocorrem antes e depois da formação de emulsão (McCLEMENTS, 1999).

A espessura e reologia da região interfacial influenciam a estabilidade das emulsões pela separação gravitacional, coalescência e floculação e determinam a taxa que as moléculas entram e saem das gotículas (McCLEMENTS, 1999).

IV.3.3. Cristalinidade da Gotícula

O estado físico das gotículas em uma emulsão podem influenciar várias das mais importantes propriedades físico-químicas e organolépticas, incluindo aparência, reologia, sabor, aroma e estabilidade (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & McCLEMENTS, 1995; BOODE, 1992; BOODE & WALSTRA, 1993; WALSTRA, 1996).

O conhecimento dos fatores que determinam a cristalização e derretimento das substâncias emulsionantes, e o efeito da transição de fase nas propriedades da emulsão são particularmente importantes (McCLEMENTS, 1999).

Deve-se notar que a fase contínua de uma emulsão também é capaz de derreter ou cristalizar, o que pode influenciar profundamente as propriedades globais. Na emulsão óleo em água, a preocupação é com a transição de fase da gordura emulsionada, na emulsão água em óleo, a preocupação é com a transição de fase da água emulsionada (McCLEMENTS, 1999 *apud* CLAUSSE, 1985).

O comportamento de derretimento ou cristalização da substância emulsificada pode ser muito diferente daquele da substância principal (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & McCLEMENTS, 1995).

IV.3.4. Carga da gotícula

As principais propriedades físico-químicas e sensoriais de muitas emulsões são governadas pela magnitude e sinal da carga elétrica da gotícula (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON & STAINSBY, 1982).

A origem dessa carga é normalmente a absorção de moléculas de emulsificante que são ionizadas ou ionizáveis (McCLEMENTS, 1999).

Surfactantes apresentam grupos hidrofílicos que podem ser carregados positivamente, negativamente ou neutros. As proteínas podem também ser carregadas positivamente, negativamente ou neutras dependendo do pH da solução comparada com seu ponto isoelétrico. Consequentemente, as gotículas de emulsão podem ter uma carga elétrica que depende do tipo de molécula surfactante presente e do pH da fase aquosa (McCLEMENTS, 1999).

A carga da gotícula é importante porque determina a natureza de suas interações com outras espécies carregadas ou seu comportamento na presença de campo elétrico. Uma vez que, duas espécies com cargas de sinais opostos se atraem e de sinais iguais se repelem. Como todas as gotículas em uma emulsão são revestidas com o mesmo tipo de emulsificante, elas apresentam a mesma carga elétrica, se o emulsificante for ionizado (McCLEMENTS, 1999).

Quando a carga é suficientemente grande, a agregação das gotículas é evitada devido à repulsão eletrostática entre ela. As propriedades das emulsões estabilizadas por emulsificante iônico são particularmente sensíveis ao pH e força iônica da fase aquosa (McCLEMENTS, 1999).

Se o pH da fase aquosa é ajustado para o emulsificante perder a carga, ou se sal é adicionado para evitar interações eletrostática entre as gotículas, a força repulsiva pode não ser forte o suficiente para evitar a agregação das gotículas. Essa agregação frequentemente leva a um aumento na viscosidade da emulsão e pode causar uma rápida formação de creme (McCLEMENTS, 1999).

As interações eletrostáticas também influenciam as interações entre as gotículas e outras espécies carregadas, como biopolímeros, surfactantes, vitaminas, antioxidantes, flavorizantes e minerais (McCLEMENTS, 1999 *apud* DICKINSON, 1992; LANDY *et al.*, 1996; COUPLAND & McCLEMENTS, 1996; MEI *et al.*, 1998).

Essas interações geralmente possuem implicações significantes na qualidade global de um produto emulsionado. O acúmulo de espécies carregadas na superfície das gotículas e sua taxa dependem do sinal da carga da espécie relativa àquela superfície, da força da interação eletrostática, da concentração de espécies e da presença de qualquer espécie carregada que possa competir pela superfície (McCLEMENTS, 1999).

Para muitas emulsões é difícil prever, controlar e medir a carga das gotículas com precisão devido à complexidade de composição e à falta de teorias adequadas. No entanto, existe um amplo entendimento dos principais fatores que influenciam a carga e os efeitos dela na estabilidade e reologia. Além disso, várias técnicas experimentais têm sido desenvolvidas para medir a magnitude e o sinal da carga na gotícula de emulsão (McCLEMENTS, 1999).

IV.4. Aditivos alimentares

Para a confecção de produtos que atendam ao nível de exigência do mercado, é indispensável conhecer os vários tipos de ingredientes, suas diferentes propriedades e possibilidades de aplicação. Devido à complexidade dos molhos de salada, que são emulsões instáveis termodinamicamente, raramente o desempenho desejado é conseguido com apenas

um ingrediente. Sendo necessária a utilização de um conjunto de ingredientes constituídos por emulsificantes, estabilizantes, espessantes e conservantes (PIRES, 2008).

IV.4.1. Emulsificantes e estabilizantes

Na formulação de emulsões estáveis, os dois aditivos mais utilizados são: emulsificantes e estabilizantes. Emulsificantes são substâncias de baixo peso molecular, formados por uma parte hidrofílica e uma parte lipofílica. Em função dessa característica, esse componente atua na interface óleo-água reduzindo a tensão superficial (PIRES, 2008 *apud* KROG, 1997), diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e prevenindo a coalescência das partículas devido a formação de barreiras estéricas e eletrostáticas como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3 (VASEL, 2009; PERRECHIL *et al.*, 2010).

Quanto mais forte o emulsificante, menores as chances das partículas dispersas colidirem e então, maior a estabilidade da emulsão. Uma potencial barreira energética pode ser atingida usando emulsificantes que operam por vários mecanismos (eletrostático, espacial e absorção de partícula) (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000).

Os mono, diglicerídeos de ácidos graxos e os polisorbatos são emulsificantes de grau alimentício amplamente usados e reconhecidos como seguros pelo FDA (Food and Drug Administration) (VASEL, 2009).

A escolha de um emulsificante ou combinação deles para produtos alimentícios não é trivial. Isso se deve ao fato que diferentes emulsificantes e suas variações alteram o tamanho e distribuição dos glóbulos de gordura, as propriedades reológicas, cremosidade, brilho e estabilidade térmica da emulsão (PIRES, 2008).

Estabilizantes são substâncias usadas para aumentar a viscosidade da fase aquosa e, conseqüentemente, a estabilidade da emulsão pela limitação do movimento das micelas (PERRECHIL *et al.*, 2010). Promovem ainda uma integração homogênea de ingredientes que normalmente se separariam (VALSECHI, 2001).

Os polissacarídeos são usados na indústria de alimentos para estabilizar emulsões água e óleo e controlar suas propriedades reológicas. São incolores, inodoros, insípidos, tem baixo valor calórico e boa digestibilidade. Os principais estabilizantes usados são: goma xantana, galactomananas, amido e amido modificado, alginato de propilenoglicol, pectina e carboximetilcelulose (FONSECA, 2008).

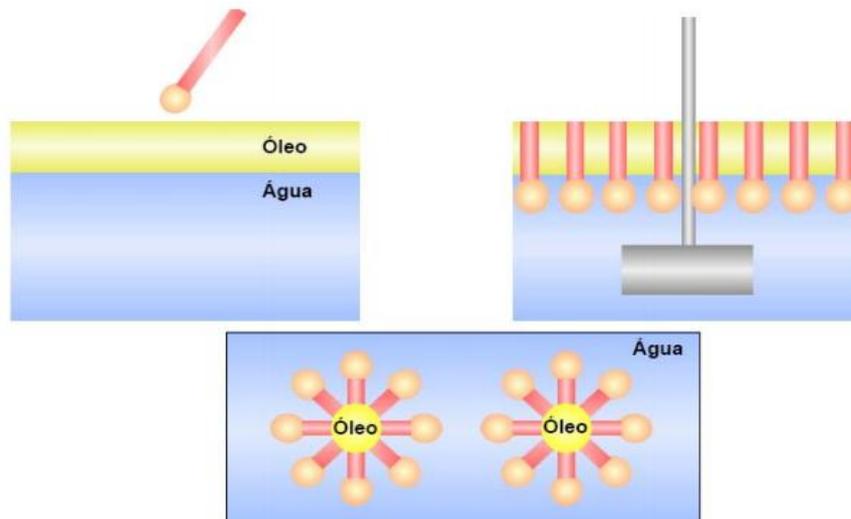


Figura 3: Etapas da estabilização de uma emulsão alimentícia contendo óleo em água quando adicionado um emulsificante (SANTOS, 2008).

Segundo a Portaria nº540, de 27 de outubro de 1997 do Ministério da Saúde, emulsificante é a substância que torna possível a formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento. E estabilizante é a substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento. Desta forma conclui-se que todo emulsificante é também um estabilizante, mas nem todo estabilizante é um emulsificante.

Não existe uma única solução que garanta a estabilidade e textura desejada ao produto. Em molhos, por exemplo, os hidrocolóides, que são vários tipos de polissacarídeos, são determinantes para a obtenção de um produto de qualidade. Normalmente, a estabilização por hidrocolóides é feita por meio de amidos e gomas (PIRES, 2008).

A tabela 3 mostra as propriedades de alguns desses polissacarídeos.

O amido é o agente de textura mais usado em molhos. As gomas garantem a obtenção de diferenciais na reologia e estabilidade do produto e permitem uma maior flexibilidade no processo (PIRES, 2008). Nos amidos, ligações cruzadas aumentam a estabilidade do produto em meio ácido, porém reduzem sua viscosidade (PIRES, 2008 *apud* RAPAILLE & HEMELRIJCK, 1992).

Tabela 3: Polissacarídeos e seu uso em molhos e coberturas.

Gomas/Amidos	Propriedades
Goma Xantana	Goma mais utilizada, resistente ao cloreto de sódio, ácido e calor, agente de suspensão; estabilizante, forma gel com goma locusta e guar
Alginato de sódio	Gel com íons Ca^{2+} , alta viscosidade em temperaturas mais elevadas
Alginato de propileno glicol	Estabilizante, emulsificante, espessante, pode formar gel com íons Ca^{2+} , pH tolerante
Goma Locusta	Espessante, forma gel com xantana; intensificado por íons Ca^{2+}
Goma Guar	Espessante, intensificado por íons Ca^{2+} , alto custo
Goma Arábica	Alguma atividade emulsificante, espessante e estabilizante
Goma Acácia	Agente de suspensão, forma filme na interface
Amido	Espessante, problema com retrogradação
Amido modificado	Inibe a retrogradação, espessante
Celulose microcristalina	Aumento de corpo e paladar

Fonte: FONSECA, 2008 *apud* FORD *et al.*, 2005

Dentre as gomas, a xantana é a mais estável em meio ácido, a carboximetilcelulose e a pectina que também são resistentes a esse tipo de meio, são usadas em sistemas com proteínas como colóides protetores (PIRES, 2008 *apud* PHILLIPS & WILLIAMS, 2000). As gomas mais usadas são: goma guar, goma xantana e goma alfarroba, mas também são utilizadas em função das características do produto a ser estabilizado as gomas: alginato, pectina, derivados de celulose e carragenas (PIRES, 2008).

IV.4.2. Goma Xantana

Goma é um material polimérico que pode ser dissolvido ou dispersado em água, formando soluções ou dispersões viscosas (FONSECA, 2008 *apud* HIRATA, SOUZA & PESSOA, 1993).

A goma xantana é um polissacarídeo extracelular produzido por fermentação de *Xanthomonas campestris* sobre substrato glicídico, é solúvel em água fria ou quente e apresenta alta viscosidade, mesmo em baixas concentrações. A viscosidade das soluções de goma xantana quase não é afetada por temperaturas entre 20° e 100° C e é completamente estável ao pH entre 1 e 11 (FONSECA, 2008; SILVA, 2008; BORGES & VENDRUSCOLO, 2008).

A composição química da goma xantana tem sido amplamente estudada, por se tratar de uma estrutura passível de mudanças ocasionadas pelas diferentes condições operacionais aplicadas durante a fermentação, como também pelo microrganismo produtor (BORGES & VENDRUSCOLO, 2008).

A goma xantana foi descoberta em 1950 e autorizada em 1969, pelo FDA, para uso como estabilizante, emulsificante e espessante em alimentos. Estima-se que 65% da produção mundial de goma xantana é utilizada pela indústria de alimentos (BORGES & VENDRUSCOLO, 2008) em diversas aplicações como estabilizante em sorvetes, substituindo a clara de ovo em merengues e doces, adicionando corpo e prevenindo a aderência em géis de frutas, aumentando a viscosidade em molhos (FONSECA, 2008).

IV.4.3. Maltodextrina

A maltodextrina é um produto da hidrólise do amido obtido pela catálise ácida ou ação enzimática específica, e consiste em uma mistura de substâncias de alto e baixo peso molecular (PERRECHIL *et al.*, 2010 *apud* LORET *et. al.*, 2004). A aplicação mais comum da maltodextrina é a substituição de parte da gordura em molho de saladas light, devido a formação de uma rede tridimensional durante o processo de gelificação que reproduz a sensação causada pela gordura (PERRECHIL *et al.*, 2010 *apud* ROLLER, 1996).

Benton (2004) definiu a maltodextrina como um carboidrato facilmente digerido feito a partir de amido de milho e composto de subunidades de glicose ligadas. É muito utilizada para dar corpo e melhorar a aparência e textura de diversos alimentos, no entanto pela sua fácil adsorção pelo organismo, provoca um aumento rápido do índice glicêmico.

IV.4.4. Conservantes

Algumas vezes a escolha do método adequado de preservação do alimento não é suficiente para garantir proteção contra todos os tipos de microrganismos. Nesse caso, uma proteção adicional pode ser garantida pela adição de inibidores químicos. Muitos produtos fazem uso desse tipo de método de controle, incluindo os molhos para salada que usam benzoato de sódio para inibir leveduras e bolores (SMITH & STRATTON, 2006).

Os conservantes atuam desnaturando proteínas, inibindo enzimas e alterando ou destruindo as paredes ou membranas celulares. (SMITH & STRATTON, 2006)

Smith e Stratton (2006) destacaram como os conservantes mais comumente utilizados:

a) Benzoatos (ácido benzoico, benzoato de sódio, benzoato de potássio e parabenos) são usados sobretudo para inibir leveduras e bolores.

b) Sorbatos (ácido sórbico, sorbato de potássio, sorbato de sódio) são utilizados para inibir bolores.

c) Ácido propiônico é usado em pães, bolos e queijos para inibir bolores.

d) Sulfitos (dióxido de enxofre) são usados em suco de limão, frutos do mar, vegetais, melaço, vinhos, frutas secas e sucos de frutas. Possuem a função de antioxidante, mas apresentam também propriedades antimicrobianas. Seu uso é restrito em muitos alimentos por poder causar asma em indivíduos susceptíveis.

e) Nitritos são empregados em combinação com sal ou açúcar, em carnes cruas e peixes defumados. Inibem o crescimento do *Clostridium botulinum*.

f) Sal é usado para reduzir a atividade de água como no caso do bacalhau salgado, e com efeito antimicrobiano em peixes defumados, impedindo o crescimento de patógenos como o *Clostridium botulinum*.

g) Nisina e natamicina são dois antibióticos que podem ser utilizados diretamente em alimentos. Servido como antimicrobianos de queijos.

IV.5. Molhos

A palavra “molho” vem do latim, *mogliu*, proveniente do verbo *molliare* que significa adoçar, acalmar. E é esse basicamente o papel do molho, conferir umidade e garantir melhores texturas para o alimento, valorizando o prato (PIRES, 2008).

Os molhos são sistemas emulsionados que dependem das propriedades organolépticas e da segurança microbiológica para serem vendidos. Com várias formulações, seguindo as

determinações específicas de cada país, são produzidas as emulsões mais populares sensorialmente (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000).

O grande desafio na produção de emulsões alimentícias é mantê-las estáveis, conservando propriedades sensoriais (textura, aparência e sabor) por um máximo de tempo possível. É importante também manter a integridade do produto em condições extremas como congelamento, descongelamento e aquecimento intenso e prolongado (PIRES, 2008).

A separação de fase das emulsões é apenas questão de tempo, já que as emulsões são sistemas instáveis termodinamicamente e todo o processo que envolve sua desestabilização tende a alterar aroma, cor e aparência do produto (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000).

O fim da vida de prateleira de um produto se dá quando os atributos sensoriais não atendem mais os padrões de qualidade do produtor. A perda de estabilidade se dá pela quebra da estrutura da emulsão (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000). Essa degradação da estrutura pode se dar pela separação da emulsão, oxidação ou hidrólise do óleo por processos químicos e crescimento de microrganismos (BAHRAMIAN *et al.*, 2009).

IV.5.1. Molhos para salada

A definição dos alimentos varia entre os países. O Food and Drug Administration (FDA), nos Estados Unidos, define molho para salada como um alimento emulsionado semissólido preparado com óleos vegetais, vinagre, suco de limão, ingredientes contendo gema de ovo e pasta de amido cozida ou parcialmente cozida (KILCAST & SUBRAMAIAM, 2000, *apud* US Department of Health, Education and Welfare, 1975).

Essa definição da FDA inclui também os seguintes parâmetros de controle para esse tipo de alimento:

- Nível mínimo de óleo vegetal comestível: 30%
- Faixa de pH: 3,2 a 3,9
- Nível de ácido acético: 0,9 a 1,2 % do produto total
- Nível da sal na fase aquosa: 3 a 4%
- Nível de açúcar na fase aquosa: 20 a 30%

A maioria dos molhos para salada são classificados como emulsão óleo em água (PIRES, 2008), esquematizada pela Figura 4.

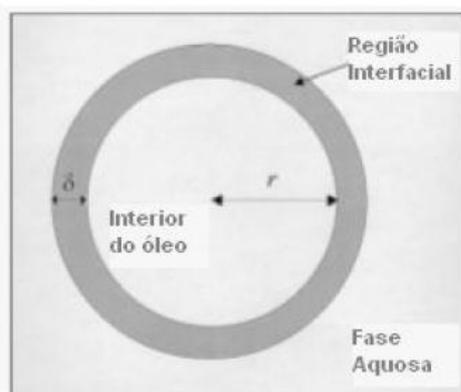


Figura 4: Representação esquemática de emulsão O/A (SILVA, 2008 *apud* McCLEMENTS, 2000).

Embora o conteúdo de nutrientes seja adequado como fonte de nutrientes para muitos organismos degradadores, o pH, os ácidos orgânicos e a baixa atividade de água restringem degradadores como leveduras, algumas bactérias e fungos (JAY *et al.*, 2005).

No Brasil, o que temos é uma definição geral para todos os tipos de molho. Essa definição foi elaborada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da resolução RDC nº 276 de 2005 que aprova o “Regulamento Técnico para Especiarias, Temperos e Molho”.

Segundo a ANVISA, os molhos são produtos líquidos, pastosos, emulsões ou suspensões a base de especiarias, temperos e outros ingredientes, fermentados ou não, usados no preparo com a função de agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas (BRASIL, 2005).

Nessa mesma resolução, a ANVISA determina que os molhos devem ser designados de “Molhos” acompanhados do ingrediente característico, de denominação consagrada pelo uso, de expressões relativas a obtenção, da forma de apresentação, da finalidade de uso ou de outra característica específica (BRASIL, 2005).

IV.5.2. Mercado

Tradicionalmente, o brasileiro não consumia muito molho para salada, entretanto devido à dinâmica da vida urbana e ao crescimento econômico, isso vem mudando. O mercado brasileiro é abastecido atualmente, sobretudo, pelas marcas Hellmann’s[®]; Liza[®] (Cargill); Castelo[®] e Predilecta[®] (LOURENÇO, 2012).

Lourenço (2012) publicou no jornal “Diário do comércio” uma pesquisa, realizada em 2011 pela Nielsen, que mostrou que o volume de venda de molhos para salada nos supermercados cresceu 4,3%, passando de 2,723 mil toneladas vendidas em 2010 para 2,839 mil toneladas em 2011.

A pesquisa também mostrou que o maior crescimento de vendas de molho de 2010 para 2011, foi nas regiões Centro-Oeste e Nordeste, com 20,6% e 11,7% respectivamente. No estado de São Paulo e no interior os números se mantiveram. Isso se deve ao fato que em São Paulo o consumo de molho já está enraizado, enquanto no Nordeste e Centro-Oeste o aumento da renda da população está incorporando o consumo de molhos para salada à alimentação.

A empresa Castelo[®] lançou em 2002 seis molhos para salada (rosé, italiano, limão, caseiro, balsâmico e parmesão) e em 2009 relançou esses molhos com novas formulações e embalagens. Apesar de só ter representado 3% do faturamento da empresa em 2011, os molhos para salada apresentam uma participação anual crescente (LOURENÇO, 2012). E em 2013 já foram lançados mais três molhos: Mostarda e Mel; Limão com Chá Verde; e Iogurte com Hortelã (CASTELO ALIMENTOS, 2013).

A Predilecta[®] apresentou três novos sabores de molho para salada na feira da Associação Paulista de Supermercados (Apas), em maio de 2012, esses molhos foram: ervas finas, iogurte e caseiro, que se juntaram aos quatro molhos já oferecidos pela empresa: parmesan, italian, french e lemon (PREDILECTA ALIMENTOS, 2013).

A Liza[®] é a líder, com 9 opções de molhos para salada no mercado, respondendo por 34,6% do volume total consumido. Sendo a Unilever a concorrente mais próxima. (LOURENÇO, 2012).

IV.5.3. Produtos Light

Os produtos light, dietéticos, integrais e funcionais estão sendo cada vez mais consumidos devido à busca dos consumidores por qualidade de vida e melhores padrões estéticos e de saúde. Segundo o presidente da Associação Brasileira da Indústria de Alimentos Dietéticos e Especiais (ABIAD), o crescimento das vendas de alimentos saudáveis é três vezes maior do que o dos produtos tradicionais (SCRIVANO, 2013).

Dados da ABIAD mostram ainda que o segmento corresponde a 5% do setor de alimentos do país e teve um faturamento de US\$ 10 bilhões de dólares em 2012, 25% maior que 2011 e 75% maior que 2008 (SCRIVANO, 2013).

Entretanto formular produtos com pouca ou nenhuma gordura, sem afetar sabor, textura, facilidade de processamento, estabilidade durante o armazenamento ou o teor de vitaminas lipossolúveis é um desafio constante para a indústria. Pois os substitutos da gordura ou do açúcar devem desempenhar funções equivalentes as do produto original, em termos funcionais e sensoriais (GOMES *et al.*, 2008).

IV.6. Vida-de-Prateleira

O IFT (Institute of Food Technologists) definiu, em 1974, o prazo de validade de um produto alimentício como o período entre fabricação e a compra no varejo, durante o qual a mercadoria é de qualidade satisfatória.

Já em 1993, o IFT caracterizou a vida útil de um alimento como o tempo durante o qual ele permanece seguro; mantém suas características sensoriais, químicas, físicas e microbiológicas desejadas; e cumpre com qualquer declaração constante no rótulo quanto a seus dados nutricionais, quando armazenado nas condições recomendadas.

A qualidade dos alimentos depende da vida-de-prateleira indicada pelos fabricantes, os quais devem conhecer os fatores intrínsecos e extrínsecos limitantes de cada produto. No primeiro caso, têm-se os parâmetros fisiológicos, valores nutricionais e atributos sensoriais; são características do produto final, sendo influenciadas por tipo e qualidade de matéria-prima, bem como, formulação e estrutura do produto final (OLIVEIRA, 2010).

No segundo caso, estão os fatores com os quais o produto final irá se deparar ao longo da cadeia produtiva como temperatura, umidade relativa, concentração de oxigênio, exposição à luz e embalagem. No caso dos molhos para salada, os principais causadores da deterioração são perda de umidade e oxidação da gordura o que leva a perda de viscosidade, alterações na aparência, crescimento microbiano e rancidez (OLIVEIRA, 2010).

Em função do tipo de produto considerado, vários critérios e técnicas são utilizados para estabelecer o fim da vida-de-prateleira de um gênero alimentício. Um deles é o critério microbiano que consiste na alta contagem microbiana ou na presença de patógenos. Outros critérios são alterações físico-químicas, que podem acarretar perdas nutricionais ou mudança de coloração, e avaliações sensoriais (OLIVEIRA, 2010).

A determinação do prazo de validade dos alimentos é uma tarefa árdua, pois não há um procedimento universal que possa ser usado para todos os produtos de uma mesma classificação. Para isso, é necessário determinar modelos de deterioração a partir do conhecimento dos mecanismos e cinética das reações que levam à perda da qualidade e do valor nutricional em função da temperatura e concentração de oxigênio (OLIVEIRA, 2010).

IV.7. Reologia

A palavra reologia foi definida pela primeira vez em 1928 por Eugene C. Bingham, significando tudo o que flui. Atualmente, a reologia está bem definida como a ciência da deformação e fluxo de matéria. Consistindo no estudo do modo como o material responde a aplicação de um stress ou tensão (STEFF, 1992).

Em 1678, Robert Hooke desenvolveu a “Verdadeira Teoria da Elasticidade”. Ele propôs que a potência de uma fonte é proporcional a tensão, ou seja, se dobrar a tensão, dobra a extensão. Essa é a premissa básica da elasticidade clássica (BARNES *et al.*, 1993).

Enquanto isso Isaac Newton estudava os líquidos, e em 1687, por meio de placas paralelas de área A com uma distância d entre elas, como mostrado na figura 5, definiu viscosidade como sinônimo de fricção interna e uma medida da resistência ao fluxo (BARNES *et al.*, 1993).

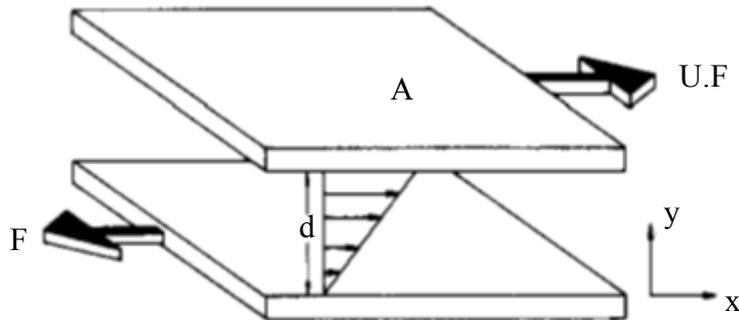


Figura 5: Placas paralelas usadas por Isaac Newton para definir viscosidade. (BARNES *et al.*, 1989)

No esquema de Newton, quando uma força F é aplicada à placa móvel superior, ela atinge uma velocidade constante (U). Já que, a placa inferior é mantida estacionária, o líquido pode ser definido como um conjunto de camadas cada qual se movendo com uma velocidade diferente entre zero (velocidade da placa estacionária) e U (velocidade da placa móvel). No caso do líquido estar sob condições de fluxo de cisalhamento laminar são válidas as 3 equações a seguir (4, 5 e 6) (BRAUN & ROSEN, 2000).

$$\text{Tensão de Cisalhamento } (\sigma) = \frac{\text{Força}}{\text{Área}} = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$\text{Taxa de Cisalhamento } (\gamma) = \frac{\text{Velocidade}}{\text{Distância entre as placas}} = \frac{U}{d} \quad (5)$$

$$\text{Coeficiente de Viscosidade } (\eta) = \frac{\text{Tensão de cisalhamento}}{\text{Taxa de cisalhamento}} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (6)$$

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não newtonianos. Os primeiros apresentam coeficiente de viscosidade constante. Ou seja, plotando a tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento obtém-se uma reta que passa pela origem (figura 6). Já que a viscosidade é constante e independe da taxa de cisalhamento, uma única medida serve para caracterizar completamente o sistema (BRAUN & ROSEN, 2000).

Para os fluidos não newtonianos quando plota-se a tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento obtém-se uma curva (figura 7 a 10). E o coeficiente de viscosidade varia em cada ponto dessa curva (BRAUN & ROSEN, 2000).

Além da classificação em newtonianos e não newtonianos, os fluidos também se classificam em dependentes do tempo e independentes do tempo.

O mais simples dos fluidos independentes do tempo é o newtoniano, que é também independente da taxa de cisalhamento. Exemplos desse tipo de fluido são: água, solventes, suspensões diluídas e óleos de silicone. Esse fluido descreve um tipo ideal de fluxo. Em alguns casos o material pode apresentar comportamento newtoniano em uma faixa de taxa de cisalhamento e comportamento não newtoniano em outra faixa (BRAUN & ROSEN, 2000).

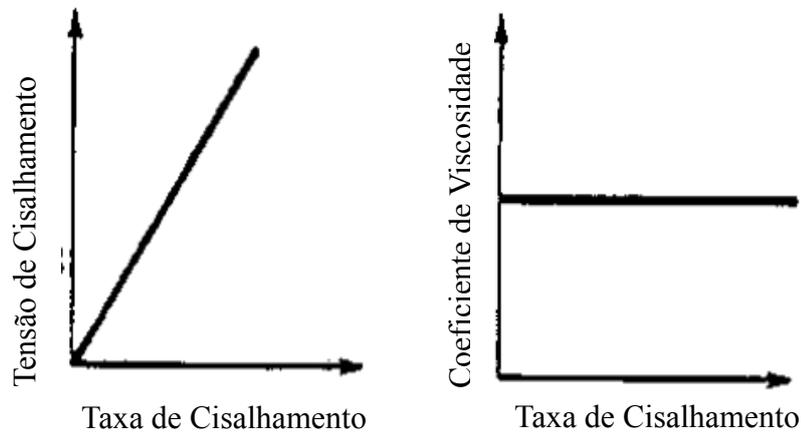


Figura 6: Perfis de curvas do fluxo newtoniano (BRAUN & ROSEN, 2000).

Outro fluido independente do tempo é o pseudoplástico, cuja viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento. Exemplos desse tipo de fluido são: soluções poliméricas, tintas e sistemas dispersos como látex e emulsões. Esse comportamento é observado quando o sistema pode ser reversivelmente quebrado, quando um stress é aplicado e depois removido (BRAUN & ROSEN, 2000).

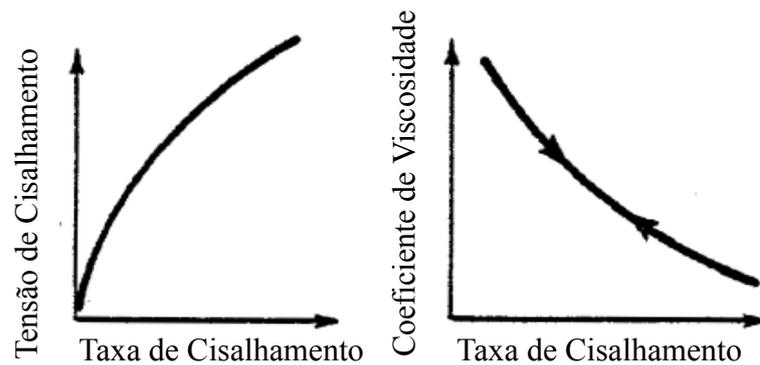


Figura 7: Perfis de curvas do fluido pseudoplástico (BRAUN & ROSEN, 2000).

O plástico de Bingham, cujo comportamento também independe do tempo, é caracterizado por uma interseção positiva quando se extrapola a curva tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento, linear, para taxa de cisalhamento zero. E esse ponto de interseção é chamado limite de elasticidade. A viscosidade apresenta comportamento assintótico, tendendo a infinito quando a taxa de cisalhamento tende a zero como apresentado na figura 8 (BRAUN & ROSEN, 2000).

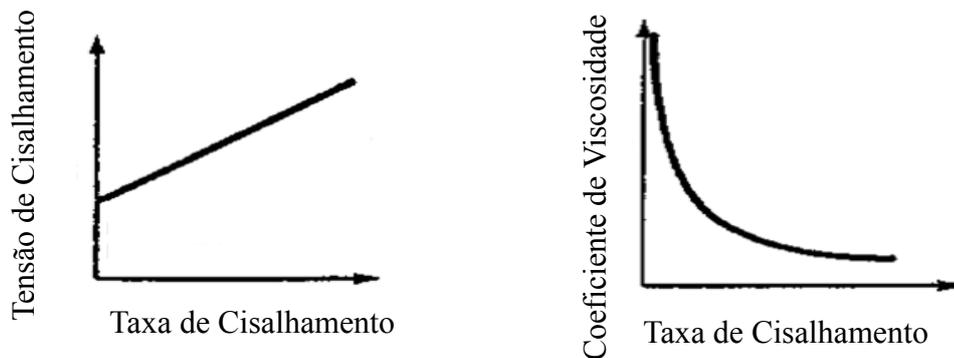


Figura 8: Perfis das curvas do Plástico de Bingham (BRAUN & ROSEN, 2000).

O Plástico de Bingham apresenta comportamento de sólido elástico se a tensão de cisalhamento for inferior à tensão crítica de cisalhamento ou ao limite de elasticidade. Se a tensão de cisalhamento exceder esse valor, o material age como um fluido (BRAUN & ROSEN, 2000).

E finalmente, o último fluido independente do tempo é o dilatante, no qual a viscosidade aumenta reversivelmente quando a taxa de cisalhamento aumenta como pode ser observado na figura 9. Exemplos desse tipo de fluido são: suspensão concentrada de argila e suspensão de barras de vidro. O mecanismo de dilatação depende de quatro fatores que determinam o aumento da interação entre as partículas. São eles: concentração, forma, tamanho e densidade (BRAUN & ROSEN, 2000).

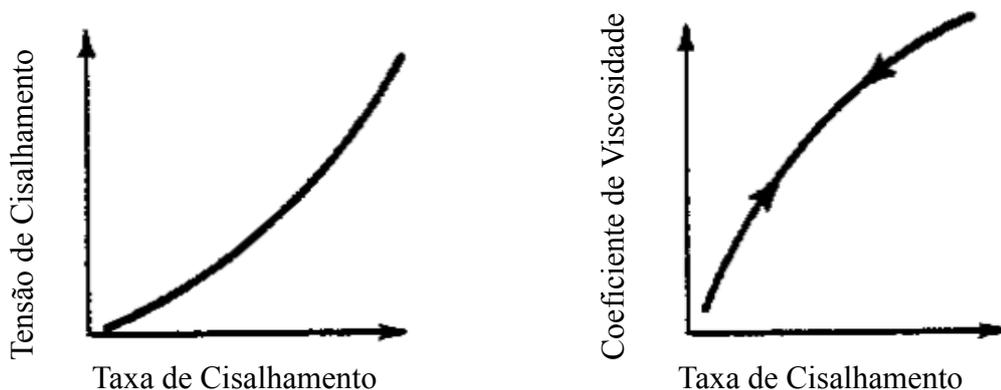


Figura 9: Perfis das curvas do fluido dilatante (BRAUN & ROSEN, 2000).

Os fluidos dependentes do tempo são apenas dois, os tixotrópicos e os reopédicos.

Quando a viscosidade é medida em condições de cisalhamento constantes e diminui com o tempo até atingir um valor de equilíbrio, o material é tixotrópico. Quando cessa o cisalhamento, a viscosidade do fluido tixotrópico aumenta com o tempo. Isso é observado na figura 10 (BRAUN & ROSEN, 2000).

Acredita-se que a tixotropia seja causada pelo rompimento das pontes intermoleculares, provavelmente de natureza elétrica. É necessário um tempo enorme para a ruptura dessas pontes, pois elas variam em magnitude e distribuição no fluido. A tixotropia está geralmente relacionada com a presença de um limite de elasticidade, em alguns casos, o limite pode permanecer inalterado com o cisalhamento, em outros, pode diminuir (BRAUN & ROSEN, 2000).

Exemplos de materiais tixotrópicos são: tinta látex, tintas a óleo alquídicas gelificadas. Esse tipo de fluido apresenta aumento da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento,

mas diminuição da viscosidade com o tempo a taxa de cisalhamento constante (BRAUN & ROSEN, 2000).

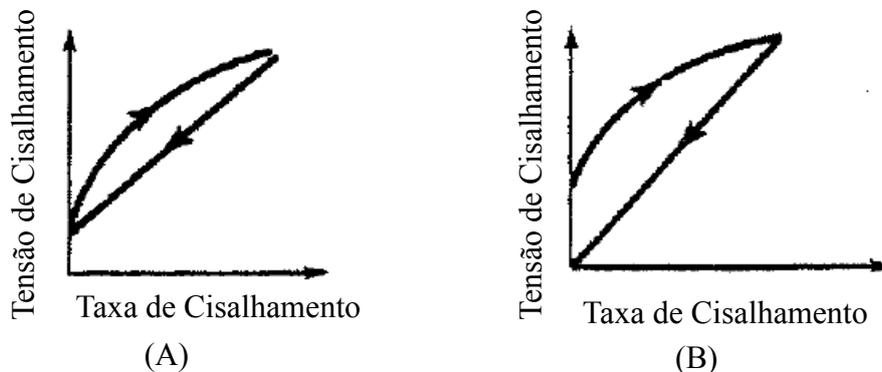


Figura 10: Perfis do fluido tixotrópico. (A) com limite de elasticidade inalterado e (B) com o limite de elasticidade diminuindo (BRAUN & ROSEN, 2000).

O outro tipo de fluxo cisalhante dependente do tempo, o reopédico, quando submetido a um estado cisalhante estacionário exibe mais resistência ao fluxo com o passar do tempo. Esse comportamento está geralmente relacionado com agregação ou associação, como consequência do cisalhamento (BRAUN & ROSEN, 2000).

Esse tipo de fluido não é muito comum, exemplos dele são soluções poliméricas diluídas e gel polimérico microcristalino. Nas soluções poliméricas, o comportamento reopédico é provocado pela formação de *cross-link* reversível. Esses sistemas apresentam redução da viscosidade com aumento do cisalhamento, mas diminuição da viscosidade com o tempo, à taxa de cisalhamento constante (BRAUN & ROSEN, 2000).

Considerando especificamente a área alimentar, o conhecimento aprofundado da reologia é importante para a otimização do desenvolvimento do produto, metodologia de processamento e qualidade do produto final. Existem numerosas áreas nas quais os dados de reologia são importantes na indústria alimentícia (STEFF, 1992):

- a- Cálculos de engenharia de processo envolvendo uma ampla faixa de equipamentos como dutos, bombas, extrusoras, misturadores, trocadores de calor, homogeneizadores, e viscosímetros em linha.
- b- Determinação da funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos.
- c- Controle de qualidade do produto intermediário ou final.
- d- Teste da vida de prateleira
- e- Avaliação da textura do alimento por correlação com os dados sensoriais.
- f- Análise reológica das equações de estado e das equações constitutivas.

IV.7.1. Reômetros

Diversos reômetros encontram-se disponíveis, sendo necessário escolher a geometria correta para o tipo de produto em análise. Dentre os viscosímetros rotacionais tem-se três tipos: cone e placa, placas paralelas e cilindro concêntrico.

O viscosímetro de cilindro concêntrico (Figura 11) tipo utilizado nesse estudo, é um instrumento muito comum operado com uma variação moderada na tensão de cisalhamento tornando-o uma boa escolha para obtenção de dados utilizados em cálculos de engenharia (STEFF, 1992).

Várias considerações são feitas no desenvolvimento das relações matemáticas que descrevem a atuação desse instrumento: fluxo laminar e constante, efeitos finais são negligenciáveis, fluido teste é incompressível, propriedades independem da pressão, temperatura é constante, não tem nenhum deslize na parede do instrumento e os componentes axiais e radiais da velocidade são nulos (STEFF, 1992).

Nesse tipo de equipamento, o eixo pode girar a uma velocidade constante e o cilindro externo permanecer estático, nesse caso será medido o torque necessário para manter a velocidade angular do eixo constante. O torque é então proveniente da tensão de cisalhamento exercida no eixo pelo fluido. Mas também pode ocorrer do eixo permanecer estático e o cilindro externo girar ou de ambos estarem em movimento (STEFF, 1992).

No aparelho com cone e placa (Figura 12), a curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento pode ser obtida diretamente. O instrumento apresenta uma taxa de cisalhamento moderada, inadequado para fluidos com partículas grandes, porque o ângulo do cone é pequeno, menor do que 0,09 rad. Na operação desse tipo de viscosímetro, o vértice do cone quase intercepta a placa e o fluido preenche o vazio (STEFF, 1992). Sendo mais adequado para substâncias semissólidas.

Nesse caso, o cone gira a uma velocidade angular conhecida e o torque resultante é medido na placa fixa ou no cone. Mas a placa pode girar e o cone permanecer fixo. O fluxo nesse tipo de equipamento pode ser muito complexo necessitando de uma solução laboratorial para as equações do movimento. No entanto se usado um cone de ângulo menor do que 5°, uma velocidade rotacional suficientemente baixa e sem erro decorrente do efeito de tensão superficial na superfície livre do líquido, a tensão de cisalhamento pode ser calculada e é constante (STEFF, 1992).

O sistema de medição com placas paralelas possui um raio constante definido (R) e um espaço entre as placas variável (h), conforme representado na Figura 13. Sendo que o raio deve ser diversas vezes superior ao espaçamento entre as placas. A velocidade angular é constante no nível paralelo entre as placas, mas aumenta com a altura (BRUMMER, 2006).

Variando o espaçamento entre as placas é possível regular a taxa de cisalhamento. O aumento do espaçamento diminui a taxa de cisalhamento se a velocidade angular ou a taxa de rotação permanecer constante. Deve-se tomar o cuidado de garantir que o espaçamento não seja muito pequeno, pois senão o efeito friccional pode falsear os resultados. O espaçamento deve ser no mínimo cinco vezes maior do que a maior partícula contida na amostra (BRUMMER, 2006).

Esse tipo de equipamento é mais utilizado para materiais semi-sólidos e apresentam a vantagem adicional de serem de fácil limpeza. Mas infelizmente, esse sistema possui uma desvantagem. A taxa de cisalhamento do modelo depende do raio. Isso significa que no modelo existe uma taxa de cisalhamento baseada no raio máximo e então, o valor registrado é muito grande (BRUMMER, 2006).

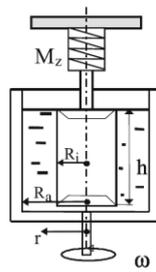


Figura 11: Reômetro do tipo Cilindros Concêntricos (BRUMMER, 2006).

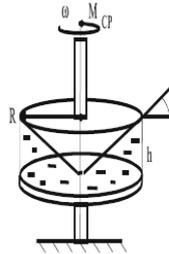


Figura 12: Reômetro do tipo Cone-placa (BRUMMER, 2006).

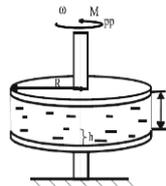


Figura 13: Reômetro de placas paralelas (BRUMMER, 2006).

Os principais instrumentos capazes de medir as propriedades reológicas dos alimentos fluidos ou semi-sólidos podem ser divididos em duas categorias gerais: tipo rotacional e o tipo tubo. Os alimentos sólidos são testados por compressão (entre placas planas paralelas), tensão ou torção. Esses instrumentos que medem as propriedades reológicas são chamados reômetros, enquanto os viscosímetros medem apenas a viscosidade (STEFF, 1992).

Os instrumentos rotacionais podem ser operados a cisalhamento constante, com velocidade angular constante, ou no modo oscilatório (dinâmico). O stress controlado facilita a obtenção dos dados de fluxo, a análise de materiais em taxas de cisalhamento muito baixas e a investigação do limite de elasticidade. Essas informações são importantes para o entendimento da estrutura interna dos materiais. O modo de taxa controlada é mais usado na obtenção de dados necessários nos cálculos de engenharia do processo (STEFF, 1992).

Os sistemas rotacionais são usados para verificar a dependência do tempo porque o tipo tubo só permite a passagem de um material para o aparato (STEFF, 1992).

IV.8. Microscopia Óptica e Análise do Processamento Digital de Imagem

Processar uma imagem é transformá-la com o objetivo de extrair as informações nela contidas. Ao contrário da computação gráfica na qual parte-se de uma informação para chegar à imagem, o processamento de imagem usa a imagem para conseguir a informação. Dessa forma, a análise quantitativa e a interpretação de imagens são importantes em diversas disciplinas científicas como a ciência dos materiais, a biofísica, a medicina, a física da matéria condensada, dentre outras (ALBUQUERQUE & ALBUQUERQUE, 2008).

Atualmente, as imagens contém uma grande quantidade de dados bidimensionais. Para a exploração automática dessas informações são usados dois tipos de técnicas. A primeira

envolve a análise de informação e a segunda, técnicas para melhorar a imagem (ALBUQUERQUE & ALBUQUERQUE, 2008).

A análise de imagem consiste na descrição da informação presente nela (ALBUQUERQUE & ALBUQUERQUE, 2008). O termo análise de imagens engloba, não somente a análise de imagem propriamente dita, como também os processos prévios de captura e tratamento da imagem, possibilitando o melhoramento de imagens, a identificação e a captura de um objeto particular para o estudo da mesma (SILVA, 2008).

Freire *et al* (2005) elaboraram a análise de imagem seguindo um procedimento de três etapas: binarização da imagem, quantificação das micelas e avaliação estatística dos parâmetros.

A análise de imagem é um método valioso para caracterização de biomassa em biorreatores. O processo de análise microscópica da imagem é usado com sucesso para caracterização morfológica do agregado microbiológico e avaliar suas mudanças, para a avaliação do conteúdo de bactérias filamentosas e para análises mais aprofundadas de informação estrutural (MESQUITA *et al.*, 2011).

Segundo Freire *et al.* (2005), a análise digital de imagem pode ser utilizada para quantificar micelas em uma emulsão, desde que o tamanho destas seja visível e mensurável na resolução disponível. Uma vez que, esse processo automatizado permite a análise de um grande número de objetos com maior precisão e acurácia do que a quantificação manual.

Trindade *et al.* (2008) usaram o processamento de imagem para avaliar o mecanismo de desestabilização das emulsões O/A preparadas com goma arábica e Yasan (bioemulsificante sintetizado por linhagem de *Yarrowia lipolytica*). Os resultados desse estudo apontaram a dependência do mecanismo de envelhecimento das emulsões com o tipo de emulsificante utilizado e com o pH do meio.

O processamento digital também foi empregado por Silva *et al.* (2010) para determinar o tipo de processo responsável pela desestabilização de emulsões de azeite de oliva com suco de limão preparadas com goma xantana e amido modificado ou maltodextrina. A partir desse estudo concluiu-se que a goma xantana apresenta grande influência no comportamento reológico de molhos para salada.

Capítulo V: Materiais e Métodos

V.1. Preparo do molho

V.1.1. Materiais

- Limão Taiti
- Azeite Extra Virgem
- Goma Xantana (Rhodia[®])
- Maltodextrina (Corn Products[®])
- Ácido Benzoico (Merk[®])
- Esprededor manual
- Peneira fina
- Bécheres (10 mL e 250 mL)
- Bastão de vidro
- Tubo de vidro 100 mL
- Tubo Falcon (50 mL)
- Balança analítica Marter[®]
- Homogeneizador Ultra Turrax T25 basic da IKA (9500 rpm; 1 min)

V.1.2. Métodos

O método utilizado para a preparação da emulsão de azeite extra virgem com suco de limão na proporção 50% v/v foi elaborada de modo semelhante à amostra mais estável (Amostra VII) obtida por Silva (2008). Mas algumas modificações foram feitas visando otimizar o processo, tornando-o mais rápido para uma possível utilização em escala industrial. Na tabela 4 é possível verificar a diferença entre os dois processos.

O homogeneizador Ultra Turrax T25 Basic da IKA[®] utilizado no preparo da emulsão é um aparelho de dispersão apropriado para preparação de emulsões e pertence ao Laboratório Biose da Escola de Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro. Neste caso, foi usado para agitar a amostra e quebrar as micelas de óleo durante sua síntese. Existem diversas hastes dispersantes para materiais e cisalhamentos diferentes, no caso foi utilizado o modelo S 25 N-25 G apresentado na figura 14.

Ao longo deste trabalho o molho preparado no laboratório será chamado de molho de limão PL.



Figura 14: Ultra Turrax T25 Basic IKA.

Tabela 4: Método experimental usado para o preparo da amostra por Silva (2008) e Pozza e Arruda (2013). A parte em negrito destaca a diferença entre os dois procedimentos.

Etapa	Método de Preparo utilizado por Silva (2008)	Método de Preparo utilizado por Pozza e Arruda (2013)
1	Os limões comprados em supermercado local foram lavados em água corrente e seu suco espremido com espremedor manual, utilizou-se também luva cirúrgica para que não houvesse contato direto da mão do manipulador.	Os limões comprados em supermercado local foram lavados em água corrente e seu suco espremido com espremedor manual, um dia antes de sua utilização . Até o preparo da emulsão o suco foi mantido em garrafa plástica envolta com papel alumínio para evitar oxidação pela luz.
2	Dispersou-se vagorosamente no suco de limão concentrações de 0,6% p/v de goma xantana e 1,0% p/v de maltodextrina até sua parcial diluição.	Dispersou-se vagorosamente no suco de limão concentrações de 0,6% p/v de goma xantana e 1,0% p/v de maltodextrina até sua parcial diluição.
3	O ácido benzoico foi adicionado na concentração de 1% p/v na fase contínua como conservante e o azeite extra virgem foi adicionado e colocado no vórtex a 2200 rpm por 2 minutos .	O azeite extra virgem, foi adicionado e em seguida, 1% p/v de ácido benzóico, como conservante.
4	A pré-emulsão formada foi homogeneizada no homogeneizador Ultra Turrax T25 a 9500 rpm por 1 minuto.	A emulsão formada foi homogeneizada no homogeneizador Ultra Turrax T25 a 9500 rpm por 1 minuto.
5	A amostra foi armazenada a temperatura ambiente (25°C) e mantida estática até o último dia de análise, dentro de tubo Falcon de 50 mL com tampa de rosca, colocada em estante própria.	A amostra foi armazenada em geladeira e mantida estática até o último dia de análise, dentro de tubo Falcon de 50 mL com tampa de rosca, colocada em estante própria.

V.2. Molhos Comerciais

V.2.1. Materiais

- Molho para Salada marca A
- Molho para Salada marca B
- Molho para Salada Light marca C
- Molho para Salada tipo Italiano marca D
- Molho para Salada tipo Caseiro marca D
- Molho para Salada tipo Rose marca D
- Tubos Falcon 50 mL

As informações nutricionais dos molhos comerciais estudados estão descritos nas tabelas 5, 6, 7, 8, 9 e 10. E nas tabelas 11 e 12 se encontram os ingredientes de elaboração desses molhos, destacados os ingredientes aqui estudados. Todas as informações foram retiradas do rótulo de cada produto.

Tabela 5: Tabela nutricional do molho para salada marca A. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	19 kcal = 80 kJ	1%
Carboidratos	0 g	0%
Proteínas	0 g	0%
Gorduras Totais	2,0 g	4%
Gorduras Saturadas	0,3 g	1%
Gorduras Trans	Não contém	**
Gorduras Monoinsaturadas	0,5 g	**
Gorduras Poli-insaturadas	1,1 g	**
Colesterol	0 mg	0%
Fibra Alimentar	0 g	0%
Sódio	133 mg	6%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. ** VD não estabelecido.

Tabela 6: Tabela nutricional do molho para salada marca B. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	58 kcal = 247 kJ	3%
Gorduras Totais	6,4 g	12%
Gorduras Saturadas	1,1 g	5%
Sódio	415 mg	17%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas.

Tabela 7: Tabela nutricional do molho para salada light (menos 70% de gorduras totais comparado com sua versão original) da marca C. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	20 kcal = 84 kJ	1%
Carboidratos	0,6 g	0%
Proteínas	0 g	0%
Gorduras Totais	2,0 g	4%
Gorduras Saturadas	0,3 g	1%
Gorduras Trans	0 g	**
Gorduras Monoinsaturadas	0,5 g	**
Gorduras Poli-insaturadas	1,1 g	**
Colesterol	0 mg	**
Fibra Alimentar	0 g	0%
Sódio	149 mg	6%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. ** VD não estabelecido.

Tabela 8: Tabela nutricional do molho para salada tipo Italiano marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	35 kcal = 147 kJ	2%
Carboidratos	1,0 g	0%
Proteínas	0 g	0%
Gorduras Totais	3,4 g	6%
Gorduras Saturadas	0,5 g	2%
Gorduras Trans	0 g	**
Colesterol	0,1 mg	**
Fibra Alimentar	0 g	0%
Sódio	123 mg	5%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. ** VD não estabelecido.

Tabela 9: Tabela nutricional do molho para salada tipo Caseiro marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	42 kcal = 176 kJ	2%
Carboidratos	0,7 g	0%
Proteínas	0 g	0%
Gorduras Totais	4,3 g	8%
Gorduras Saturadas	0,6 g	3%
Gorduras Trans	0 g	**
Colesterol	0 mg	**
Fibra Alimentar	0 g	0%
Sódio	127 mg	5%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. ** VD não estabelecido.

Tabela 10: Tabela nutricional do molho para salada tipo Rose marca D. (Para porção de 13 mL = 1 colher de sopa)

Nome	Valor	% VD (*)
Valor energético	27 kcal = 113 kJ	2%
Carboidratos	2,0 g	1%
Proteínas	0 g	0%
Gorduras Totais	4,2 g	8%
Gorduras Saturadas	0,4 g	3%
Gorduras Trans	0 g	**
Colesterol	0 mg	0%
Fibra Alimentar	1 g	0%
Sódio	100 mg	4%

*% Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. ** VD não estabelecido.

Tabela 11: Ingredientes dos molhos para salada sabor limão estudados.

Molho para Salada	Ingredientes
Marca A	Água, óleo vegetal de soja, vinagre, sal, açúcar, amido modificado, salsa, pimenta preta, suco concentrado de limão , acidulante ácido cítrico, conservadores sorbato de potássio e benzoato de sódio, estabilizante goma xantana, corante natural clorofila, aromatizantes, realçador de sabor glutamato monossódico, sequestrante EDTA cálcio dissódico e antioxidante TBHQ.
Marca B	Água, óleo vegetal, sal, açúcar, suco de limão , cebola, alho, salsa, acidulante ácido cítrico, realçador de sabor glutamato monossódico, espessante goma xantana, conservadores sorbato de potássio, antioxidante TBHQ, sequestrante EDTA cálcio dissódico, corante clorofila natural.
Marca C	Água, óleo de soja, vinagre, sal, açúcar, maltodextrina, fibra de milho, cebola, alho, cebolinha, salsa, pimenta branca, espessante: goma xantana, aroma sintético idêntico ao natural de limão, conservador sorbato de potássio, acidulante: ácido cítrico, realçador de sabor: glutamato monossódico, sequestrante EDTA, corante orgânico natural clorofila e antioxidante TBHQ. Não contém glúten.

Fonte: Rótulo de cada produto.

Tabela 12: Ingredientes dos molhos para salada da marca D estudados.

Molho para Salada	Ingredientes
Tipo Caseiro	Água, óleo vegetal, vinagre, sal, açúcar, amido modificado , alho, cebola, salsa, proteínas de leite e de soja, espessantes celulose microcristalina e goma xantana , realçador de sabor glutamato monossódico, estabilizantes polisorbato 60 e alginato de propileno glicol , conservador ácido sórbico, acidulante ácido láctico, aromatizante, sequestrante EDTA e antioxidantes BHT E BHA.
Tipo Rose	Óleo vegetal, água, vinagre, açúcar, polpa de tomate, sal, alho, amido modificado , leite em pó desnatado, aromatizantes (óleos essenciais de mostarda e de páprica), estabilizantes polisorbato 60 e goma xantana , acidulantes ácidos cítrico e láctico, conservador sorbato de potássio, sequestrante EDTA cálcio dissódico e antioxidantes BHT E BHA. Não contém glúten.
Tipo Italiano	Água, óleo vegetal, vinagre, açúcar, sal, queijo parmesão, pimentão, alho, suco de limão, cebola, orégano, cenoura, mostarda, pimenta do reino, salsa, manjeriço, aipo, realçador de sabor glutamato monossódico, acidulante ácido láctico, espessante goma xantana , conservador sorbato de potássio, sequestrante EDTA e antioxidantes BHT e BHA. Não contém glúten.

Fonte: Rótulo de cada produto.

V.2.2. Método

As embalagens foram abertas e cerca de 30 ml de cada molho foi colocado em tubos Falcon. Os 3 tubos para cada amostra foram armazenados em geladeira e mantidos estáticos até o último dia de análise em estante própria.

V.3. Análise Reológica dos Molhos

V.3.1. Materiais

- Reômetro ARES[®] (Advanced Rheometric Expansion System)

V.3.2. Métodos

Os parâmetros reológicos foram determinados em reômetro ARES-TA[®] (Advanced Rheometric Expansion System) (figura 15), do tipo rotacional. Esse é o equipamento adequado para caracterização de vários tipos de materiais inclusive polímeros derretidos, sólidos e fluidos de alta viscosidade. A esse aparelho foram acoplados um banho termostatizado e o software Orchestrator[™] (Silva, 2008).

O estudo foi realizado a temperatura de 25°C e frequência de 0,2Hz, com geometria de cilindro concêntrico (couette). Os sensores tinham as seguintes dimensões: diâmetro do copo = 34 mm; diâmetro do cilindro concêntrico = 32mm e comprimento do cilindro = 33mm. No

teste de intensidade de fluxo, a taxa de cisalhamento sofreu um aumento logarítmico de $0,10 \text{ s}^{-1}$ a 450 s^{-1} .

A determinação da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), tensão de cisalhamento (σ) e coeficiente de viscosidade (η) foram avaliados após 20 dias da abertura dos frascos das amostras comerciais e do preparo da amostra no Ultra Turrax.

Para as curvas obtidas foi aplicado o modelo de lei de potência descrito pela equação 9, utilizando-se o Excel. Por esta lei temos quando $n > 1$ o fluido será classificado como dilatante, se $n = 1$ será classificado como Newtoniano e, $n < 1$ como fluido pseudoplástico.

$$\sigma = K * \dot{\gamma}^n \quad (9)$$

Onde:

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento

σ é a tensão de cisalhamento

K é o índice de consistência

n é o índice do comportamento reológico



Figura 15: Reômetro ARES® (Advanced Rheometric Expansion System).

V.4. Processamento Digital de Imagem dos Molhos

V.4.1. Materiais

- Água destilada
- Pipetas automáticas
- Ponteiras descartáveis
- *Eppendorf* 2 mL
- Lâminas
- Lamínulas
- Microscópio Nikon Eclipse E200®
- Câmera digital Evolution VF fast cooled color MediaCybernetics QImaging®
- Programa computacional Qcapture-Pro QImaging®
- Programa computacional Matlab v.7.0.1®
- Programa computacional Origin-Pro OriginLab®

V.4.2. Métodos

As quatro emulsões de limão e o molho para salada Italiano foram diluídos cada um a uma proporção de 50 μL de amostra para 250 μL de água destilada em eppendorf utilizando pipeta automática. O molho para salada Caseiro foi diluído na proporção de 25 μL de amostra para cada 1000 μL de água destilada em eppendorf utilizando pipeta automática e o molho para salada Rose foi diluído na proporção de 25 μL de amostra para cada 1100 μL de água destilada em eppendorf utilizando pipeta automática.

Destas diluições, 20 μL foram colocados na lâmina de vidro e sobrepostos com a lamínula a fim de observar as micelas no microscópio óptico.

Para aquisição das imagens dos molhos sabor limão, Caseiro e Italiano, utilizou-se microscópio óptico (Eclipse E200, Nikon[®]) acoplada a uma câmera digital (Evolution VF fast colled color, Media Cybernetics[®]) ligada a um computador pessoal, conforme mostrado na figura 16. A ampliação utilizada foi de 400, sendo que para o molho Rose o aumento utilizado foi de 1000.

As imagens obtidas foram processadas com um programa desenvolvido no Matlab v.7.0.4 para este propósito, como foi desenvolvido no trabalho de Freire *et al.*(2005). Um micrometro e um software apropriado, Image-Pro Plus 5.0, foram usados para calibrar o tamanho das micelas.

As imagens foram obtidas a cada 7 dias durante 84 dias de armazenamento das amostras à geladeira.



Figura 16: Conjunto de equipamentos para captura de imagem.

V.4.3. Validação do Método

De acordo com Freire *et al.* (2005), a análise de imagem envolve três etapas sequenciais: binarização da imagem, quantificação das micelas e avaliação dos parâmetros estatísticos.

A binarização consiste na conversão da imagem para preto e branco com remoção do ruído. Essa é a parte primordial do processamento já que todos os dados medidos são obtidos nesse ponto. O conjunto de operações envolvidas nessa fase pode ser dividido em cinco etapas primordiais:

- Conversão da imagem RGB (red-green-blue) para uma imagem com as bordas intensificadas e prévia subtração do fundo.

- Criação de uma imagem binarizada a partir da imagem com as bordas intensificadas baseada no limite de luminescência. A figura 17 mostra os três tipos de imagens obtidos para cada tipo de amostra.

- Uso de um filtro médio para remoção de ruído.

- Supressão das estruturas conectadas com a borda da imagem

- Erosão da imagem binarizada e reconstrução morfológica usando uma máscara previamente criada.

A segunda etapa baseia-se na quantificação das micelas presentes na imagem e no cálculo de parâmetros geométricos morfológicos Euclidianos como diâmetro, volume, área e forma das micelas.

A última etapa fundamenta-se na análise estatística dos dados adquiridos nas diversas imagens a fim de avaliar o número total de objetos analisados, o diâmetro médio das micelas e o desvio padrão. Permite também a determinação da esfericidade da partícula, útil para detectar se outros objetos além das micelas estão sendo considerados, e da distribuição de tamanho das partículas.

Dessa forma, no presente estudo, o número de micelas foi calculado a partir do número total destas que não interceptam a borda da imagem. Sua área foi dada pelo número de pixels do objeto convertido para unidade de medida métrica segundo a equação 7.

$$\text{Área } (\mu\text{m}) = \frac{\text{área (pixels)}}{5,1978726} \quad (7)$$

Nesse trabalho, as micelas dos molhos de limão comerciais e do molho PL foram divididas em 61 classes com respeito ao seu diâmetro médio (D_{eq}), começando em maiores que 0 e menores que $0,1\mu\text{m}$ e subindo $0,1\mu\text{m}$ em cada classe até a 61 que corresponde as micelas maiores do que $6,0\mu\text{m}$. Os molhos Italiano, Caseiro e Rose foram divididos em 41 classes, seguindo os mesmos critérios anteriores.

O D_{eq} calculado segundo a equação 8, foi determinado baseado na área da micela (área) e no fator de calibração (F_{Cal}), obtido utilizando o micrômetro a fim de transformar o pixel em micrômetro segundo a equação 7 (Mesquita *et al.*, 2011).

$$D_{eq} = 2 F_{Cal} \sqrt{\frac{\text{área}}{\pi}} \quad (8)$$

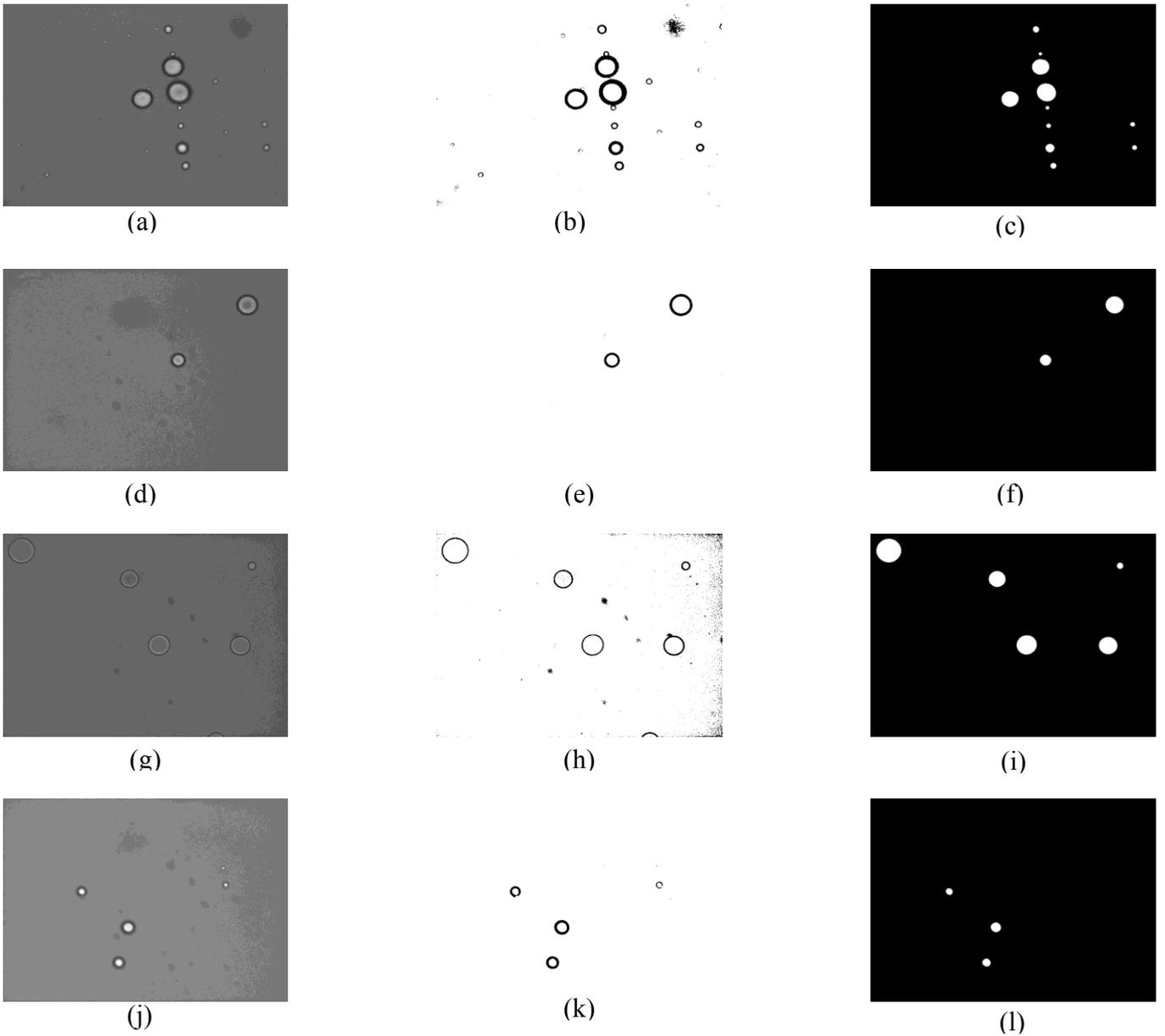


Figura 17: Imagens obtidas no Processamento de Imagem no primeiro dia de análise. Sendo que (a), (b) e (c) representam respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada para a amostra preparada em laboratório. (d), (e) e (f) são respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada da marca A. (g), (h) e (i) apresentam respectivamente a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada da marca B (j), (k) e (l) mostram a imagem RGB, a imagem com borda intensificada e a imagem binarizada do molho para salada light da marca C.

Capítulo VI: Resultados e Discussões

A seguir serão apresentadas as análises do comportamento reológico, da circularidade, do estudo de estabilidade dos molhos para salada estudados assim como a influência do prazo de validade na estabilidade da emulsão.

VI.1. Análise do Comportamento Reológico

A reologia é considerada um fator importante para a produção de vários alimentos por influenciar as condições de processo e qualidade dos produtos (SILVA *et al.*, 2010). As propriedades reológicas estão relacionadas com a textura, sendo a viscosidade uma característica usada no controle de qualidade de molhos para salada (FONSECA, 2008).

Apresentando os dados obtidos (taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), a tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η)) para todos os molhos em um mesmo gráfico (figura 18) observou-se que a tensão de cisalhamento cresce com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as amostras. Fluidos nos quais a taxa de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação são chamados fluidos não newtonianos (FOX, MCDONALD & PRITCHARD, 2006).

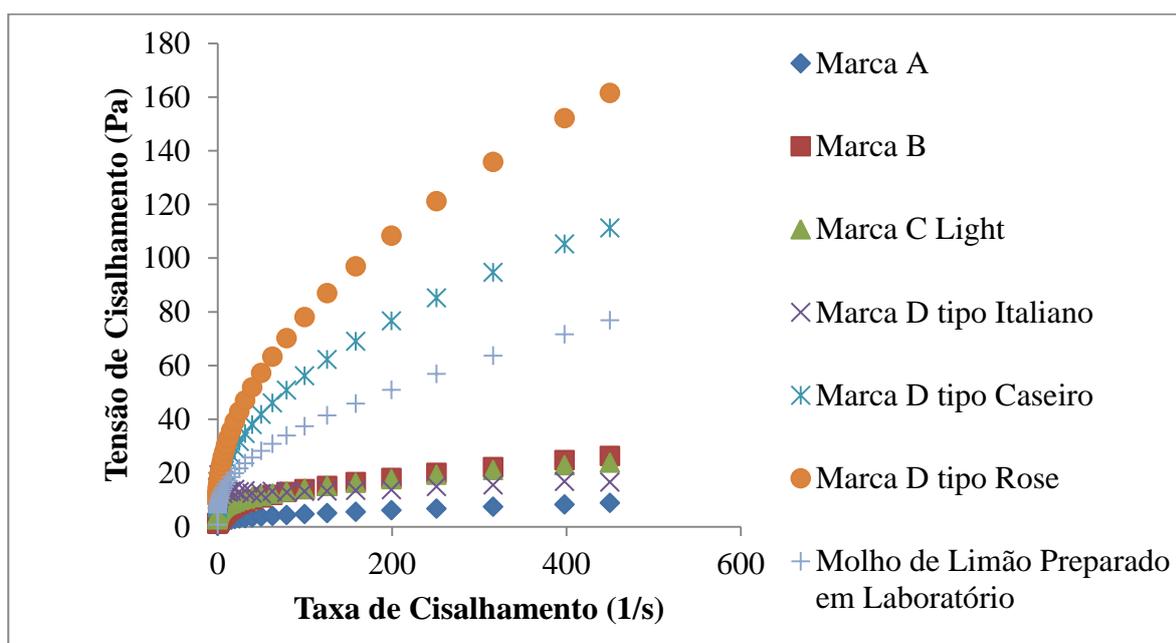


Figura 18: Avaliação da variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para todos os molhos para salada estudados.

Segundo Braun e Rosen (2000), o comportamento pseudoplástico é caracterizado também pelo fato da viscosidade diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento, o que neste trabalho pode ser observado para todos os molhos estudados, conforme mostram os gráficos apresentados nas figuras 19 e 20.

Isso pode ser explicado devido a forças hidrodinâmicas que se tornam mais intensas, provocando uma ruptura progressiva e um alongamento do sistema que permite um alinhamento com o escoamento e, por consequência, uma redução da viscosidade (FONSECA, 2008).

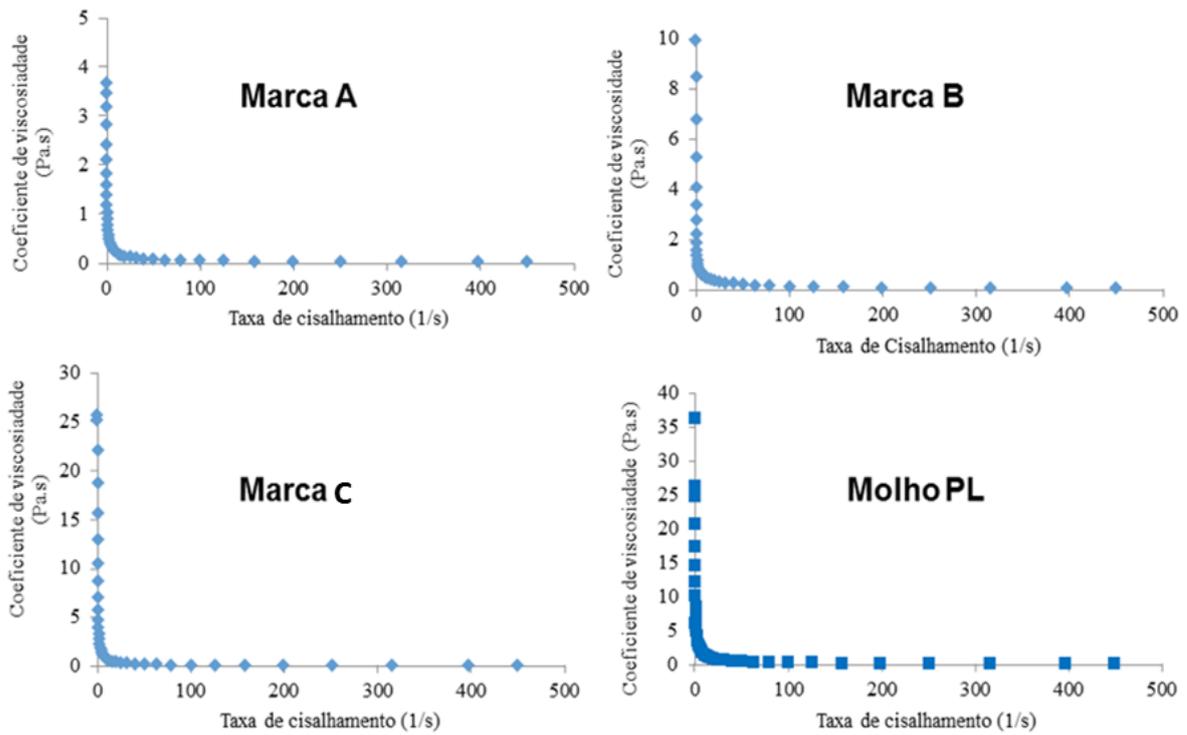


Figura 19: Avaliação da variação do coeficiente de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os molhos para salada comerciais sabor limão das marcas A, B e C e para o molho PL.

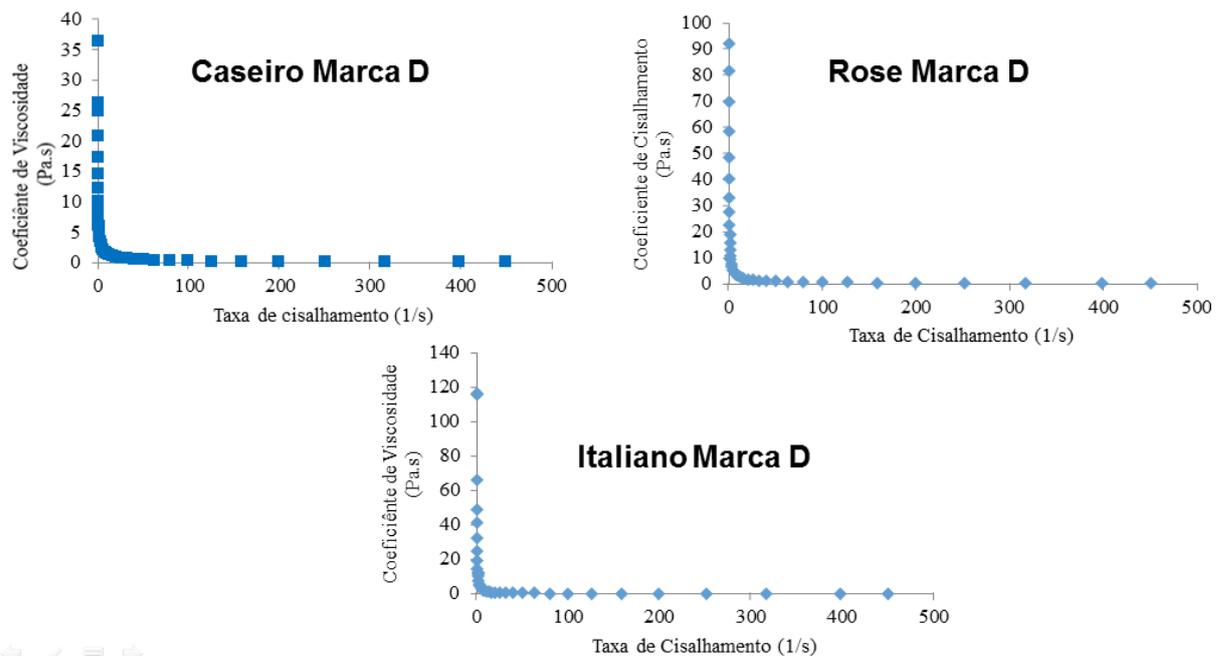


Figura 20: Avaliação da variação do coeficiente de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os molhos para salada comerciais tipo caseiro, italiano e rose da marca D.

Taxas de cisalhamento elevadas podem ocasionar tanto um alinhamento das moléculas quanto o rompimento de ligações, pois as forças aplicadas são mais fortes do que as forças de ligações entre as moléculas. Consequentemente, o cisalhamento determina muitas vezes um rompimento irreversível das ligações entre os elementos estruturais do material (SILVA, 2008; *apud* SHAW, 1975).

O comportamento pseudoplástico dos molhos estudados também foi comprovado aplicando-se a lei de potências que gerou para todos os molhos estudados um índice de comportamento reológico(n) menor do que 1, com coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,98 para o ajuste de resultados da lei de potência, semelhante ao encontrado por Campos *et al.* (2008) para molho cremoso a base de extrato de soja.

O Apêndice A apresenta os dados e gráficos de cada molho separadamente.

O comportamento não esperado da tensão de cisalhamento apresentado pelo molho Italiano com o aumento da taxa de cisalhamento impediu que fossem calculados os parâmetros da lei de potência. Esse comportamento atípico pode ser relacionado a erros experimentais associados à metodologia utilizada.

No entanto, o comportamento do coeficiente de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento corrobora com a conclusão anterior que todos os molhos estudados podem ser classificados como pseudoplásticos.

Como pode ser visto nas tabelas 11 e 12, todos os molhos estudados continham goma xantana. A goma xantana caracteriza-se por ser altamente pseudoplásticas, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, mas recuperam rapidamente a viscosidade na remoção da tensão de cisalhamento, não se pronunciando o fenômeno da histerese (BORGES & VENDRUSCOLO, 2008).

Uma das propriedades mais importantes do amido modificado é a gomificação, que possibilita absorção no aquecimento de até 2,5 mil vezes seu peso em água, sendo o espessante mais usado na indústria de alimentos. Sua alta viscosidade permite sua utilização como espessante em sopas, caldos e molhos de carne, ligante em embutidos, estabilizante em molhos de salada e ainda para proteger os alimentos durante o processamento (SILVA *et al.*, 2006).

Os molhos para salada tipo Caseiro e Rose da marca D que apresentaram a maior viscosidade continham ambos, além da goma xantana, amido modificado em sua composição. O molho da marca A que também continha amido modificado em sua composição, no entanto, apresentou a menor viscosidade. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que os amidos em geral são suscetíveis à alta acidez, podendo sofrer perda de viscosidade e alteração de textura e o molho em questão continha suco de limão.

O molho para salada tipo Caseiro da marca D, apresentou ainda alginato de propilenoglicol em sua composição, no entanto seu comportamento foi semelhante ao Rose da mesma marca, sugerindo que o alginato em combinação com a goma xantana e o amido modificado não influenciou na viscosidade.

Apesar dos molhos para salada Italiano da marca D e o molho da marca B apresentarem em sua composição apenas a goma xantana e o molho para salada light da marca C combinar goma xantana e maltodextrina, todos apresentaram viscosidades semelhantes. O mesmo ocorreu com Silva (2008), que comparando uma amostra com 0,5% p/v de goma xantana à uma com 0,5% p/v de goma xantana + 1,0% p/v de maltodextrina, observou comportamento semelhante, concluindo que a maltodextrina tem pouca influência em relação a viscosidade das amostras.

O molho de limão PL foi preparado com uma associação de goma xantana e maltodextrina, porém apresentou viscosidade superior ao molho para salada light da marca C. Campos *et al.* (2009), observaram que o aumento da quantidade de óleo da emulsão provoca um aumento também na viscosidade. O molho PL foi elaborado na proporção de suco de

limão:óleo 50:50 e não foi adicionado de condimentos e demais ingredientes usualmente utilizados na indústria de molhos para salada. Assim, parece que o molho de limão PL apresenta uma proporção maior de óleo em relação ao molho para salada light da marca C, o que pode ter contribuído para o comportamento apresentado.

VI.2. Análise da circularidade dos objetos

Utilizando-se o software foi possível obter os histogramas de circularidade dos objetos. A circularidade é definida como a razão entre o valor do eixo máximo e o valor do eixo mínimo medido para cada micela de emulsão. Quanto mais essa razão se aproximar da unidade, mais circular será o objeto.

Todos os molhos analisados apresentaram entre 91% e 99% de objetos circulares ao longo do experimento. Indicando que não havia interferência de outros objetos na análise das micelas.

VI.3. Análise da estabilidade das emulsões

Avalia-se a estabilidade das emulsões por meio da determinação do diâmetro médio das micelas em cada ponto de análise e para cada emulsão estudada.

Nesse estudo, fez-se uma análise da variação do diâmetro médio das micelas (\bar{a}^3) com o tempo de armazenagem a fim de determinar se houve perda de estabilidade e o tipo de mecanismo que prevalece dentre os apresentados na revisão bibliográfica.

A incerteza associada ao diâmetro médio (\bar{a}^3) foi calculada através do universo dos objetos analisados com 99% de intervalo de confiança.

A tabela 13 apresenta as expressões dos modelos de ajuste para a variação do diâmetro médio (\bar{a}^3) em função do tempo de armazenagem para os diferentes molhos comerciais de limão. Porém, tanto os molhos da marca D (Italiano, Caseiro e Rose) quanto o produzido em laboratório (PL) não puderam ser caracterizados por nenhum tipo de desestabilização nos 84 dias de análise.

Tabela 13: Expressões do modelo de ajuste e coeficiente de correlação (R^2) para mecanismo de perda de estabilidade em 84 dias para os molhos comerciais de limão. (\bar{a}^3 = diâmetro médio da micela (μm^3) e t = tempo (dias)).

Molho	Melhor ajuste obtido	R^2
Molho para salada da marca A	$\bar{a}^3 = 21,648 t + 124,91$	0,9417
Molho para salada da marca B (*)	$\bar{a}^3 = 82,404 t + 438,63$	0,9645
Molho para Salada Light da marca C	$\bar{a}^3 = 11,183 t + 499,74$	0,9445

(*) O molho para salada da marca B sofreu contaminação e a análise teve de ser interrompida no 35º dia, por isso esse resultado é do dia 35 e não do dia 84, como para os outros molhos.

Tabela 14: Parâmetros da distribuição Gaussiana do tamanho das micelas por emulsão no início (dia 0) e após 84 dias de armazenamento.

Molhos	Largura			Pico		
	0 dia	84 dias	Razão (*)	0 dia	84 dia	Razão (*)
Marca A	0,055 ± 0,004	0,053 ± 0,004	0,975	0,103 ± 0,002	0,076 ± 0,002	0,741
Marca B	0,068 ± 0,004	0,042 ± 0,003 (**)	0,617	0,096 ± 0,002	0,067 ± 0,001 (**)	0,691
Marca C	0,071 ± 0,005	0,072 ± 0,007	1,012	0,103 ± 0,003	0,090 ± 0,003	0,876
Limão PL	0,031 ± 0,002	0,141 ± 0,012	3,969	0,031 ± 0,002	0,107 ± 0,005	1,479
Caseiro Marca D	0,192 ± 0,002	0,222 ± 0,002 (***)	1,160	0,079 ± 0,005	0,071 ± 0,003 (***)	0,897
Rose Marca D	0,100 ± 0,003	0,092 ± 0,005	0,993	0,219 ± 0,002	0,218 ± 0,003	0,914
Italiano Marca D	0,148 ± 0,010	0,088 ± 0,009	0,720	0,197 ± 0,005	0,142 ± 0,004	0,597

(*) Razão: é a divisão entre as larguras e entre os picos dos gráficos das gaussianas do último dia do experimento em relação ao dia 0.

(**) O molho para salada da marca B sofreu contaminação e a análise teve de ser interrompida no 35º dia, por isso, esse resultado é do dia 35 e não do dia 84, como para os outros molhos.

(***) O molho para salada tipo Caseiro da marca D floculou, só sendo possível realizar as medições até o dia 70, logo, esse resultado é do dia 70 e não do dia 84, como nos demais casos.

Durante o estudo de estabilidade realizado nas amostras do molho para salada tipo Rose (figura 21) e do molho para salada tipo Italiano (figura 22) por 84 dias de armazenagem não foi detectada perda de estabilidade já que o tamanho das micelas esteve sempre em torno de um mesmo valor, 3,5µm e 9,5µm, respectivamente.

A razão obtida pela distribuição Gaussiana confirma o fato das amostras serem homogêneas, pois a razão das larguras é menor do que 1,0, como pode ser visto na tabela 14. Por meio da Gaussiana, também é possível concluir que não houve crescimento das partículas, pois a razão do pico é menor que 1,0.

Em 84 dias como os molhos tipo Rose e Italiano permaneceram homogêneos, visualmente e também em relação à avaliação das micelas por processamento digital de imagem, pois houve maior concentração de micelas de mesmo diâmetro, portanto não sendo possível determinar por qual mecanismo de perda de estabilidade (coalescência ou difusão molecular) o sistema sofreria. O aspecto visual dessas duas emulsões com 84 dias de armazenagem pode ser visualizado no Apêndice B.

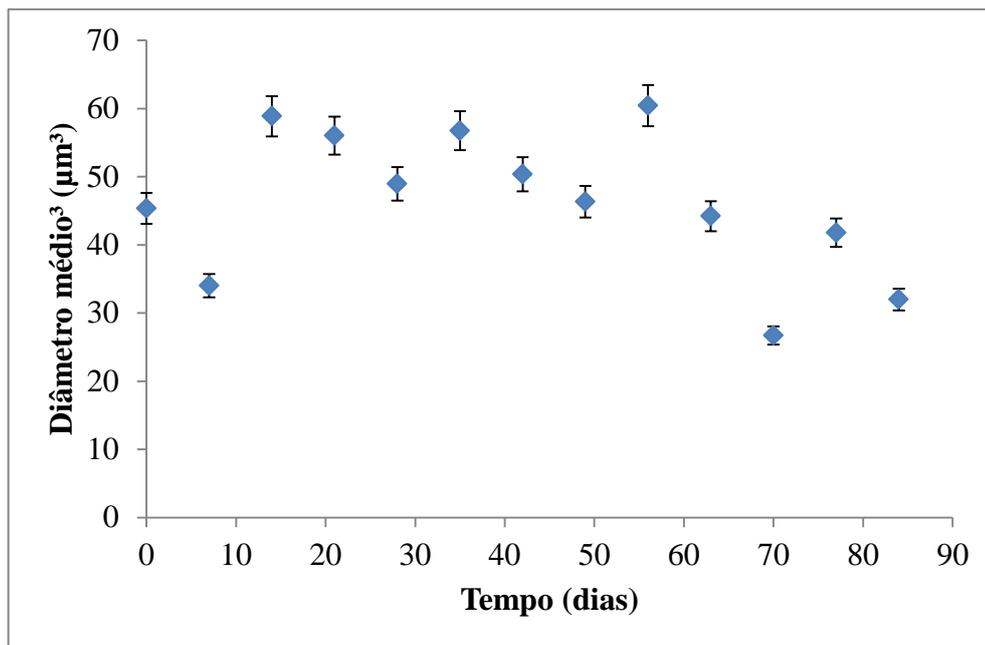


Figura 21: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Rose da marca D em função do tempo.

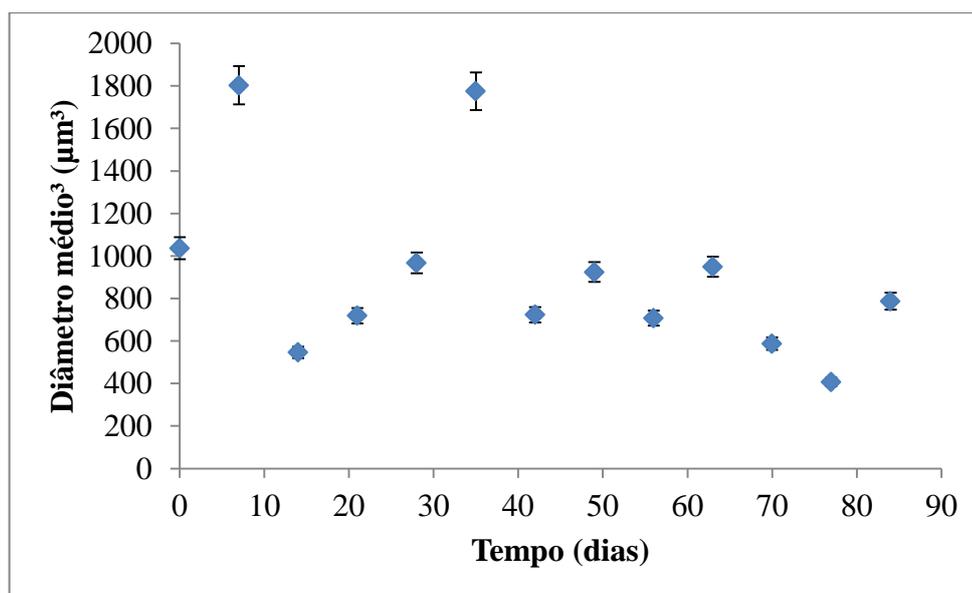


Figura 22: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Italiano da marca D em função do tempo.

Dentre as amostras comerciais de molho sabor limão todas apresentaram perda da estabilidade por difusão molecular devido ao crescimento linear do diâmetro das micelas ao longo do tempo, como mostram a tabela 14 e as figuras 23, 24 e 25. Embora possam ser classificadas como homogêneas, pois pelos parâmetros da Gaussiana a razão da largura não foi superior a uma unidade após o período de armazenagem.

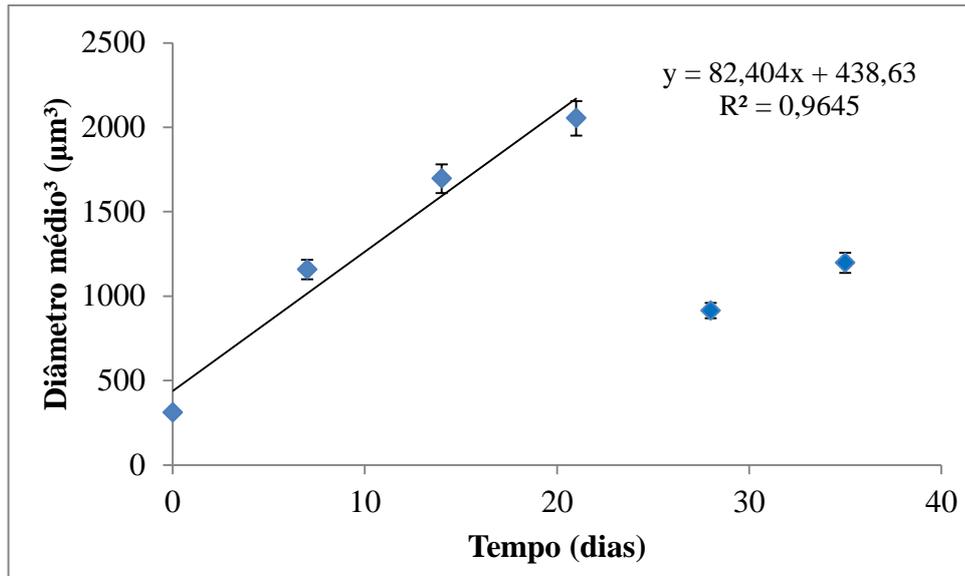


Figura 23: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada da marca B em função do tempo.

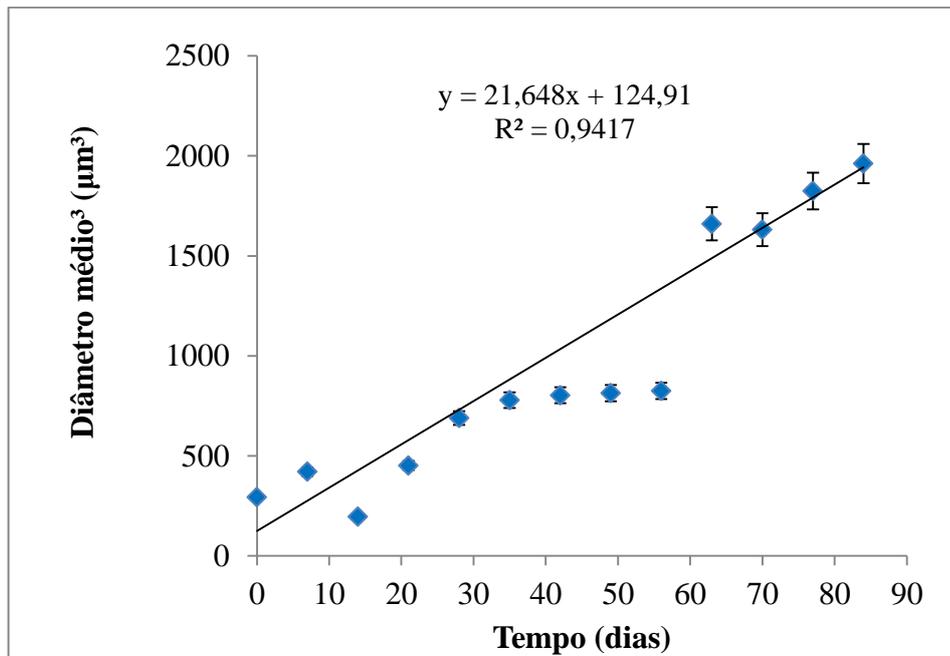


Figura 24: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada da marca A em função do tempo.

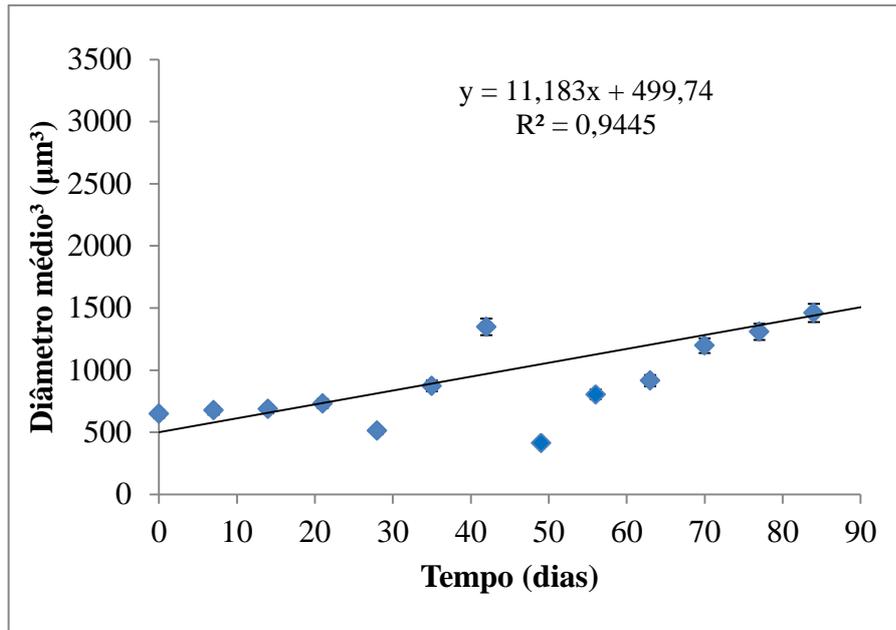


Figura 25: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada light da marca C em função do tempo.

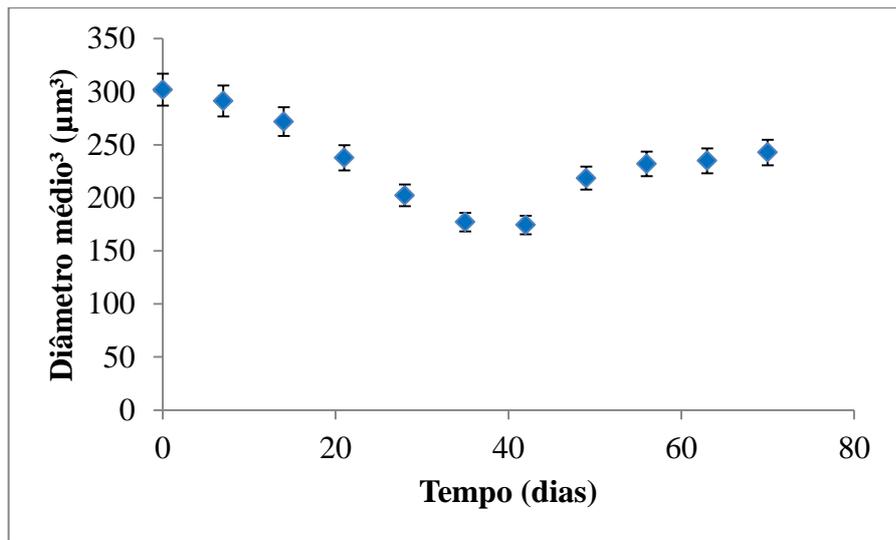


Figura 26: Diâmetro médio ao cubo do molho para salada tipo Caseiro da marca D em função do tempo.

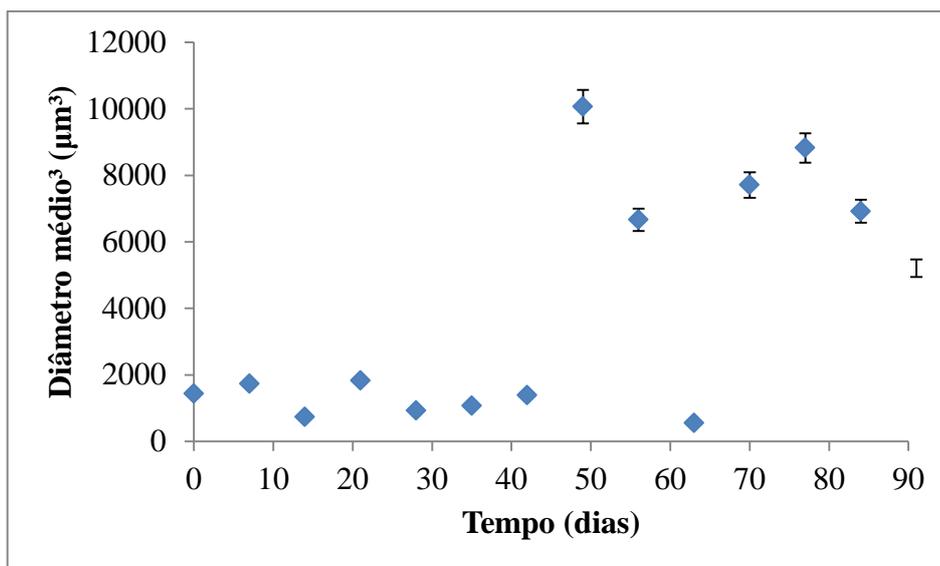


Figura 27: Diâmetro médio ao cubo do molho de limão PL em função do tempo.

O molho para salada da marca B (figura 23) não foi analisado durante os 84 dias, pois no 35º dia foi observado na superfície do líquido contaminação por fungo. Isso pode ter ocorrido porque este molho não continha ácido acético presente nos outros dois molhos comerciais de limão. Com o aumento do pH, a concentração de ácidos não dissociados diminuiu e são as moléculas do ácido não dissociado, as responsáveis pelas propriedades tóxicas dos ácidos orgânicos para bactérias. (BAHRAMIAN *et al.*, 2009).

Além disso, benzoato de sódio e sorbato de potássio são conservantes comumente usados, frequentemente, juntos, para se beneficiar do efeito combinado. Sendo que o benzoato é mais comumente usado em alimentos ácidos (SMITH & STRATTON, 2006). E o molho para salada da marca B não utiliza o benzoato, ao contrário do molho para salada da marca A (figura 24) que apresenta os dois conservantes: benzoato de sódio e sorbato de potássio. O sorbato inibe bolores, enquanto o benzoato inibe tanto bolores como leveduras.

No caso em questão, houve provavelmente uma contaminação por leveduras, pois a aparência era esbranquiçada, então o sorbato sozinho não conseguiu inibir esse processo.

Apesar do molho para salada light da marca C não levar em sua composição o benzoato, mas apenas o sorbato de potássio, ele possui tanto ácido acético quanto cítrico garantido maior proteção à contaminação.

Analisando o molho para salada light da marca C (figura 25) nos primeiros 84 dias não foi possível determinar o tipo de desestabilização sofrida com exatidão. Por isso, foi realizada uma nova medição com 252 dias que permitiu concluir que a desestabilização ocorria por difusão molecular conforme pode ser observado na tabela 14.

No caso do molho para salada tipo Caseiro da marca D (figura 26) apesar de poder ser considerado heterogêneo, pois o parâmetro da Gaussiana foi maior do que 1,0, com o diâmetro das micelas variando de 5,59 µm (dia 42) a 6,71µm (dia 0). Este molho teve sua análise interrompida no dia 70, devido à floculação de suas micelas. Indicando que ocorreu desestabilização da emulsão, porém nem por coalescência, nem por difusão molecular.

O molho de Limão PL (figura 27) pode ser caracterizado como heterogêneo pela Gaussiana (tabela 14), pois a razão foi muito maior que 1,0 (3,969), além disso, o diâmetro sofreu grande variação de 8,20µm (dia 63) até 21,59µm (dia 49). Apesar disso não foi possível estabelecer o tipo de desestabilização, coalescência ou difusão molecular, pela tendência de crescimento do diâmetro das micelas com o tempo, pois estas não apresentaram tendência de crescimento exponencial ou linear, como pode ser observado na figura 27.

Desde o dia 0, foi possível perceber uma camada de óleo sobre a emulsão indicando que provavelmente o processo de homogeneização utilizado não foi adequado.

As medidas das micelas encontram-se no apêndice C e as distribuições gaussianas estimadas nesse trabalho encontram-se no apêndice D.

VI.4. Análise da influência do prazo de validade na estabilidade da emulsão

Todos os molhos estudados indicavam na embalagem que o consumo deveria ser em até 30 dias depois de aberto. No entanto, todos os molhos mantiveram suas características físicas inalteradas até o final do experimento (84 dias), exceto o molho para salada da marca B que no dia 35 (primeira medição após o fim do prazo de validade) apresentou contaminação.

Acredita-se que o final do prazo de validade tenha contribuído, junto das justificativas já mencionadas, para que o molho tenha sido contaminado.

Capítulo VII – Conclusões

Quanto ao comportamento reológico, observou-se que os molhos que continham amido modificado em sua composição apresentaram maior viscosidade comparado aos com goma xantana pura e associada à maltodextrina ou ao alginato de propilenoglicol. No entanto, quando adicionado em meio ácido (molho contendo suco de limão) este comportamento se inverteu.

Os resultados do estudo de estabilidade por processamento digital de imagem mostraram que os três molhos comerciais de limão sofreram desestabilização por difusão molecular devido ao crescimento linear do diâmetro das micelas ao longo do tempo.

Os molhos tipo Italiano e Rose da marca D não sofreram nenhum tipo de desestabilização ao longo do período estudado e o molho de limão PL, apesar de ser possível identificar que houve desestabilização pelo aumento significativo do diâmetro não foi possível identificar qual o tipo de mecanismo sofrido.

Já o molho tipo Caseiro da marca D apresentou-se nitidamente flocculado e pelo processamento de imagem este foi caracterizado heterogêneo, confirmando assim sua desestabilização.

Durante os 84 dias de armazenamento, os molhos mantiveram suas características visuais inalteradas, exceto o molho de limão PL que desde o início apresentou gotículas de óleo na superfície e o molho da marca B que apresentou um grande número de gotículas de óleo visíveis e separação nítida de fase desde o início, porém tornava-se homogêneo com agitação.

Por último, analisando a otimização feita no preparo do molho de limão no laboratório, percebeu-se que a conservação da emulsão pronta em geladeira não influenciou significativamente as propriedades reológicas analisadas neste trabalho.

No entanto, o fato de não ter sido feita a pré-emulsão homogeneizada no vórtex antes da etapa de homogeneização do Ultra Turrax, alterou consideravelmente a homogeneidade do molho obtido, como foi percebido pelo processamento de imagem, tanto pela análise do diâmetro quanto pela razão da Gaussiana.

Capítulo VIII - Bibliografia

- ABISMAÏL, B.; et al. (1999) Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, n.6, p.75-83.
- ALBUQUERQUE, M. P.; Albuquerque, A. P. (2008) Processamento de imagem: métodos e análises. *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCT, Coordenação de Atividades Técnicas - CAT, Rio de Janeiro. 12p. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/cat/download/publicacoes/pdf/ProcessamentoImagens.PDF>>. Acesso em: 09 fev 2013.*
- BAHRAMIAN, S. *et al.* (2009) Establishment of an Inexpensive Procedure to Reduce the Microbial Load of Spices Used in Mayonnaise Industry. *Botany Reserch International*, v.2, n.4, p.235-238.
- BARNES, H. A.; Hutton, J. F.; Walters K. (1993) *An Introduction to Rheology*. 3.ed. Netherlands: Elsevier Science, 201p.
- BENTON, R. (2004) Determination of Maltodextrin in Pharmaceutical and Food Products. *The Application Notebook*, p.40, jun.
- BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T. (2008) Goma Xantana: características e condições operacionais de produção. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina*, v.29, n.2, p.171-188.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Área de atuação Alimentos. Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 276: Aprova o "Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos"*. Brasília, DF, 22 set. 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c8b2040047457a8c873cd73fbc4c6735/RDC_276_2005.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em: 07 abr. 2013.
- BRAUN, D. B.; ROSEN, M. R. (2000) *Rheology Modifiers Handbook. Practical Use and Application*. New York: William Consulting Inc, 513p.
- BRUMMER, R. (2006). *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Hamburg: Springer, 190 p.
- CAMPOS, D. C. P. *et al.* (2009) Molho cremoso à base de extrato de soja: estabilidade, propriedades reológicas, valor nutricional e aceitabilidade do consumidor. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.29, n.4, p.919-926.
- CARGIL do Brasil. *Molho para salada Liza® limão: Informações Gerais: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.liza.com.br/Produtos/Molho/Molho-Limao.aspx>> Acesso em: 05 abr. 2013.
- CASTELO® Alimentos. *Molho para salada limão com chá verde Castelo® 236 mL: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.casteloalimentos.com.br/produto/ver/categoria/salada/produto/molhoparasaladac haverdecomlimao> > Acesso em: 05 abr. 2013.
- CASTELO® Alimentos. *Molho para salada limão Castelo® 236 mL: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.casteloalimentos.com.br/produto/ver/categoria/salada/produto/molhoparasaladali maocastelo> > Acesso em: 05 abr. 2013
- Dickinson, E.; McClements, D. J. (1996) *Advanced in Food Colloids*. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 123p.
- FONSECA, Vânia de Cássia. (2008) *Elaboração de molho para salada com soro de queijo minas frescal estabilizado por combinação ternária de alginato de propileno glicol, goma xantana e carboximetilcelulose*. 133p. Dissertação de Mestrado desenvolvido em Tecnologia de Alimentos - Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em:<

<http://pt.scribd.com/doc/134104291/ELABORACAO-DE-MOLHO-PARA-SALADA-COM-SORO-DE-QUEIJO-MINAS>>. Acesso em: 09 fev. 2013.

FOX, W. R.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. (2006) *Introdução a Mecânica dos Fluidos*. Tradução de Ricardo Nicolau Nassar Koury; Geraldo Augusto Campolina França. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC.

FREIRE, M. G. *et al.* (2005) Aging mechanisms of perfluorocarbon emulsion using image analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, n.286, p.224-232.

GOMES, J. C. *et al.* (2008) Substituto de gordura à base de proteína. *Revista Ceres*, v.55, n.6, p.543-550.

HELLMANN'S®. *Molho para salada: Molho Caseiro: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.hellmanns.com.br/#!/produtos/molho/molho-caseiro/tabela-nutricional>> Acesso em: 14 ago. 2013.

HELLMANN'S®. *Molho para salada: Molho Italiano: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.hellmanns.com.br/#!/produtos/molho/molho-italiano/tabela-nutricional>> Acesso em: 14 ago. 2013.

HELLMANN'S®. *Molho para salada: Molho Rosé: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.hellmanns.com.br/#!/produtos/molho/molho-rose/tabela-nutricional>> Acesso em: 14 ago. 2013.

JAY, M. J.; Loessner, M. L.; Golden, D. A. (2005) *Modern Food Microbiology*. 7ed. United States of America: Springer Science, 790p.

KILCAST, D.; SUBRAMANIAM, P. (2000). *The stability and shelf-life of food*. Boca Raton: CRC Press, 344p.

LIN, C.-Y.; CHEN, L.-W. Emulsification characteristics of three- and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method. *Fuel Processing Technology*, n.87, p.309-317.

LOURENÇO, F. Molhos ganham mercado. (2012) *Diário do Comércio Online*, São Paulo, 12 ago. Disponível em: <<http://www.dcomercio.com.br/index.php/economia/sub-menu-negocios/94022-molhos-ganham-mercado>>. Acesso em : 07 ago. 2013.

McCLEMENTES, D. J. (1999). *Food emulsions - Principle, Practice and Thechniques*. London: LLC, 378p.

MESQUITA, D. P. *et al.* (2011) Image analysis application for the study of activated sludge floc size during the treatment of synthetic and real fishery wastewaters. *Environ. Sci. Pollut Res.*, n.18, p.1390-1397, Abr.

OLIVEIRA, Anderson do Nascimento. (2010) *Cinética da degradação de suco integral de manga e estimativa da vida-de-prateleira por testes acelerados*. 116p. Dissertação de Mestrado desenvolvida em Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Disponível em: <http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/39/TDE-2011-02-07T094614Z-2852/Publico/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2013.

PERRECHIL, F. A. *et al.*. (2010) Rheological and structural evaluation of commercial italian salad dressings. *Ciênc. e Tecnol. de Aliment.*, Campinas, v.30, n.2, p.477-482.

PIRES, M. H. (2008) Molho e Valorização do Prato. *Revista Nacional da Carne*, p.92-98, abril.

PREDILECTA® Alimentos. *Molho para salada Lemon: Composição*. Disponível em: <http://www.predilecta.com.br/website/produtos/produtos_show.php?produto=391&categ=27> Acesso em : 05 abr. 2013.

SANTOS, Leandro Vieira. (2008) *Emulsificante - modo de ação e utilização nos alimentos*. 39p. Trabalho Acadêmico (Curso de Bacharelado em Química de Alimentos)- Disciplina de Seminários em Alimentos, Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008. Disponível em: <

<http://quimicadealimentos.files.wordpress.com/2009/08/emulsificantes-e28093-modo-de-acao-e-utilizacao-nos-alimentos.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2013.

SCRIVANO, R. (2013) Produtos light engordam lucro de empresas do setor de alimentos . *O Globo*, Rio de Janeiro, 30 mar. Caderno Economia, p. 39.

SILVA, G. O. *et al.*. (2006) Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. *Ciênc.Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.26, n.1, p. 188-197, 2006.

SILVA, K. A. (2008) *Efeito de biopolímeros na estabilidade de emulsões para molhos de salada determinada por processamento digital de imagens*. 98p. Dissertação de Mestrado desenvolvida em Ciências de Alimentos - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, K. A.; ROCHA-LEAO, M. H.; COELHO, M. A. (2010) Journal of Food Engineering. Evaluation of aging mechanisms of olive oil-lemon juice emulsion through digital image analysis. *Journal of Food Engineering*, n.97, p.335-340.

SMITH, D.; Stratton, J. E. (2006) Understanding GMPs for Sauces and Dressings. Food Processing for Entrepreneurs Series. *NebGuide, University of Nebraska-Lincoln Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources*, G1599. Disponível em: < http://www.foodsafety.wisc.edu/assets/pdf_Files/GMP_sauces_NebEntre.pdf>. Acesso em: 07 abr.2013.

STEFF, J. F. (1992) *Rheological methods in food process engineering*. 2.ed. East Lansing: Freeman Press. 428p.

TRINDADE, J. R. *et al.*. (2008) Aging mechanisms of oil-in-water emulsions based on a bioemulsifier produced by *Yarrowia lipolytica*. *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*. Doi:10.1016/j.colsurfa.2008.04.009.

VALSECHI, O. A. Aditivos. (2001) Material didático - Tecnologia de produtos agrícolas de origem animal, Departamento de Tecnologia Agroindustrial e Socioeconomia Rural, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos, Araras, 14 p.

VIII.1. Bibliografia consultada

ADITIVOS alimentares, onde eles estão? (2012) *Proteste online*, Rio de Janeiro, 03 set. Disponível em: < <http://www.proteste.org.br/alimentacao/nc/noticia/aditivos-alimentares>>. Acesso: 08 fev. 2013.

AGRICULTURE et Agroalimentaire Canada. Ministre de l'Agriculture et de l'Agroalimentaires Canada (2011). Tendances de consommation: Sauces, vinaigrettes et condiments em France. *Rapport sur les indicateurs de marché*, Ottawa, nov. 17p. Disponível em: < <http://www.ats-sea.agr.gc.ca/eur/pdf/6046-fra.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2013.

AMARAL, A. L. *et al.* (2008) Stalked protozoa identification by image analysis and multivariable statistical techniques. *Anal. Bioanal. Chem.*, n.391, p.1321-1325, 2008.

ANCHISI, C. *et al.*. (2001) Stability studies of new cosmetics formulations with vegetable extracts as functional agents. *Il Farmaco*, n.56, p.427-431.

ASTHMA and Allergy Foundation of America (AAFA). (2005) *Food additives*. Landover. Disponível em: <<http://www.aafa.org/display.cfm?id=9&sub=20&cont=285>>. Acesso em: 07 fev. 2013.

BARNES, H. A. (2000) *A Handbook of Elementary Rheology*. Wales: Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics University of Wales, 210p.

BERGER, K. R. (2001) Food Product Quality: It Isn't Just Food Safety That Counts. *Agricultural and Biological Engineering Department*, Florida, ABE316, nov. Disponível em: < <http://ufdc.ufl.edu/IR00001522/00001>>. Acesso: 07 fev 2013.

- BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T.. (2006) Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares. **Rev. Bras. Ciênc. Farm.**, v.42, n.4, p.531-537.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Área de atuação Alimentos. Resolução nº 382: Regulamento técnico para uso de aditivos alimentares para molhos e condimentos.* Brasília, DF, 09 ago. 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos_bk.htm> Acesso em: 07 abr. 2013.
- CASEMIRO, S. (2013) Brasileiro não confia em apelos em rótulos . *O Globo*, Rio de Janeiro, 30 mar. Caderno Economia, p. 42.
- CHADRAPALA, J. *et al.* (2012) Ultrasonis in food processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, n.19, p.975-983.
- CONSERVAÇÃO de alimentos por aditivos químicos. (2009) *Aditivos e Ingredientes*, São Paulo, n.63, p.42-58, jul./ago.
- CONSERVANTES e aditivos demais. (2008) *Pro Teste*, Rio de Janeiro, n.66, p.8-12, Fev.
- EMULSIFICANTES. (2009) Dossiê emulsificantes. *FIB*, São Paulo, n.7, p.62-74, mai. 2009.
- FERREIRA, E. E. *et al.*. (2005) Reologia de suspensões minerais: uma revisão. *Rem: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, v.58, n.1, p.83-87.
- FIGUEIREDO, E. N.; ARÊAS, E. P. G.; ARÊAS, J. A. G. (2008) Rheology of Decane/Water and Triglyceride/ Water Emulsions Stabilized by β -Casein and Sodium Caseinate. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.19, n.7, p.1336-1346.
- FINKLER, L. *et al.*. (2007) Morphological Character of *Cupriavidus necator* DSM 545 flocs through image analysis. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, n.23, p.801-808.
- FOOD Standards Agency. (2011) *The co-operative recalls three dressing products due to salmonella contamination of a minor ingredient used in product.* United Kingdom, ref: 21/2011, 17 jun. 1p. Disponível em: <<http://www.food.gov.uk/enforcement/alerts/2011/jun/coopsaladdressingproducts#.UgfXKe25djo>>. Acesso em: 07 fev. 2013.
- GINORIS, Y. P. *et al.* (2007) Raw data pre-processing in the protozoa and metazoa identification by image analysis and multivariate statistical techniques. *J. Chemometrics*, n.21, p.156-164.
- GINORIS, Y. P. *et al.* (2007) Recognition of protozoa and metazoa using image analysis tools, discriminant analysis, neural networks and decisions trees. *Analytical Chimica Acta*, n.595, p.160-169.
- KORHONEN, M. *et al.* (2011) Rheological properties of creams with four different surfactant combinations - effect of storage time and conditions. *International Journal of Pharmaceutics*, n.221, p.187-196.
- LEONG, T. S. H. *et al.* (2009) Minimising oil droplets size using ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*, n.16, p.721-727.
- LIMA, C. G. *et al.*. (2008) Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões O/A contendo óleo de babaçu (*Orbignya oleifera*). *Rev. Bras. Farm.*, v.89, n.3, p.239-245.
- MILAN, A. L. K. *et al.*. (2007) Estudo da hidratação da pele por emulsões cosméticas para xerose e sua estabilidade por reologia. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.43, n.4, p. 649-657.
- MOLHOS: aditivos em sua salada. (2008) *Proteste online*, Rio de Janeiro, n.66, fev. Disponível em: <<http://p5.proteste.org.br/alimentacao/molhos-aditivos-em-sua-salada-s457571.htm>>. Acesso em: 08 fev. 2013.
- NOVO acordo para menos sódio em alimentos. (2012) *Proteste online*, Rio de Janeiro, 29 ago. 2012. Disponível em: <<http://www.proteste.org.br/nt/nc/press-release/novo-acordo-para-menos-sodio-em-alimentos>>. Acesso: 08 fev. 2013.
- NSW Food Authority. Shelf stable acid preserved foods. Factors affecting the shelf stability of acid foods. Condiments, sauces and salad dressing. *Safer food, clearer choices*, New South

Wales. Disponível em: < http://www.foodauthority.nsw.gov.au/_Documents/science/shelf-stable-acid-preserved-foods.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2013.

PHAN-THUN, N. (2002) *Understanding Viscoelasticity. Basics of Reology*. New York: Springer, 145p.

PARASKEVOPOULOU, D.; BOSKOU, D.; PARASKEVOPOULOU, A. (2007) Oxidative stability of olive oil-lemon juice salad dressings stabilized with polysaccharides. *Food Chemistry*, n.101, p.1197-1204.

PIANOVSKI, A. R. *et al.* (2008) Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.44, n.2, p.249-259.

PRATT, W. K. (2001) *Digital Image Processing*. 3.ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 738p.

SAKURA Nakaya Alimentos Ltda. *Molho para salada: Molho Limão: Ingredientes*. Disponível em: <<http://www.sakura.com.br/molho-para-salada-limao.html#produtos>> Acesso em: 05 abr. 2013.

SHELF Life: Uma pequena introdução. *FIB*, São Paulo, n.18, p.67-73, jun./jul./ago. 2011.

UNITED States Department of Agriculture. *Food Safety and inspection Service (FSIS). Assessment of hazards associated with pork barbecue with vinegar and pepper-based sauce*. Washington, 9 jun. 2011. 3p.

UNILEVER Food Solution. *Molho para salada Hellmann's Limão 475mL: Ingredientes*. Disponível em: < http://www.unileverfoodsolutions.com.br/products/linha-produtos/show/1957-8859-0213423.Molho_para_Salada_Hellmanns_Limo_475ml.html> Acesso em: 05 abr. 2013.

VELASCO, M. V. R. *et al.* (2008). Desenvolvimento e Teste Preliminar da Estabilidade de formulações cosméticas acrescidas de extrato comercial de *Trichilia catigua* Adr. Juss (e) *Ptychopetalum olacoides* Bentham. *Rev. Ciênc. Farm. Básica e Apl.*, Araraquara, v.29, n.2, p.179-194.

ZANIN, S. M. W. *et al.* Parâmetros físicos no estudo da estabilidade das emulsões. *Revista Visão Acadêmica*, Curitiba, v.2, n.2, p.47-58,2001.

Capítulo IX - Apêndice

Apêndice A: Tabela com os valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), valores encontrados para os parâmetros da Lei de Potências e gráfico representativo de cada amostra.

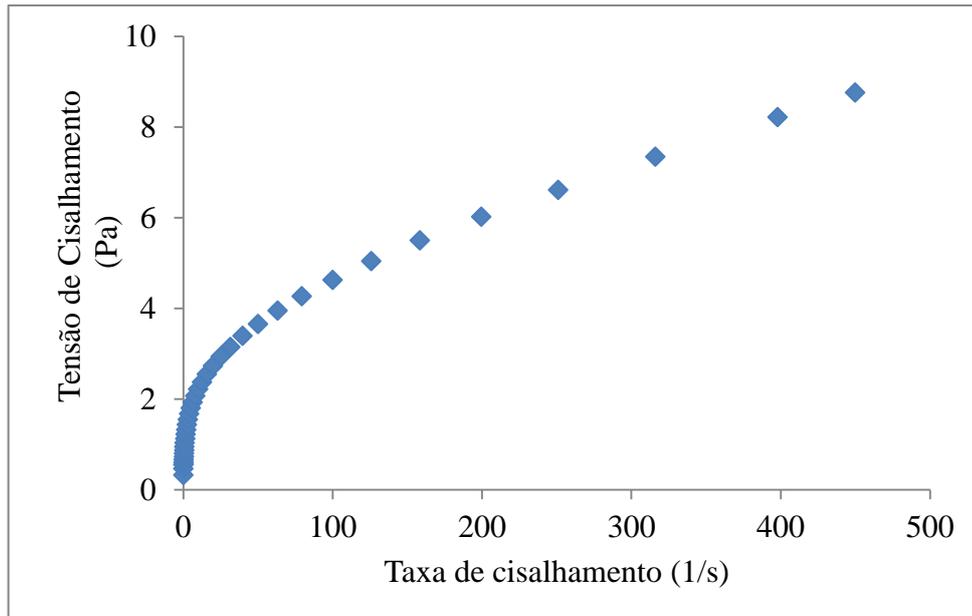
Apêndice A1: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada marca A.

Molho para salada da marca A		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coefficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,1	0,3186	3,185
0,126	0,4627	3,674
0,1585	0,5488	3,463
0,1995	0,5607	2,81
0,2512	0,6076	2,419
0,3162	0,6617	2,092
0,3981	0,7298	1,833
0,5012	0,8003	1,597
0,6309	0,8666	1,374
0,7944	0,9462	1,191
1	1,032	1,032
1,259	1,121	0,8907
1,585	1,219	0,7693
1,995	1,323	0,6631
2,512	1,43	0,5694
3,162	1,544	0,4884
3,981	1,669	0,4193
5,012	1,798	0,3588
6,31	1,925	0,3051
7,943	2,066	0,2602
10	2,214	0,2214
12,59	2,372	0,1884
15,85	2,543	0,1604
19,95	2,727	0,1367
25,12	2,936	0,1169
31,62	3,145	0,09945
39,81	3,388	0,08509
50,12	3,648	0,07278
63,1	3,944	0,0625
79,43	4,267	0,05372
100	4,623	0,04623
125,9	5,04	0,04003
158,5	5,499	0,0347
199,5	6,015	0,03014
251,2	6,61	0,02632
316,2	7,339	0,02321
398,1	8,214	0,02063
450	8,756	0,01946

Apêndice A2: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada da marca A em 81 dias.

Molhos para salada	K	N	R ²
Marca A	0,98	0,35	0,99

Apêndice A3: Gráfico do molho para salada da marca A com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



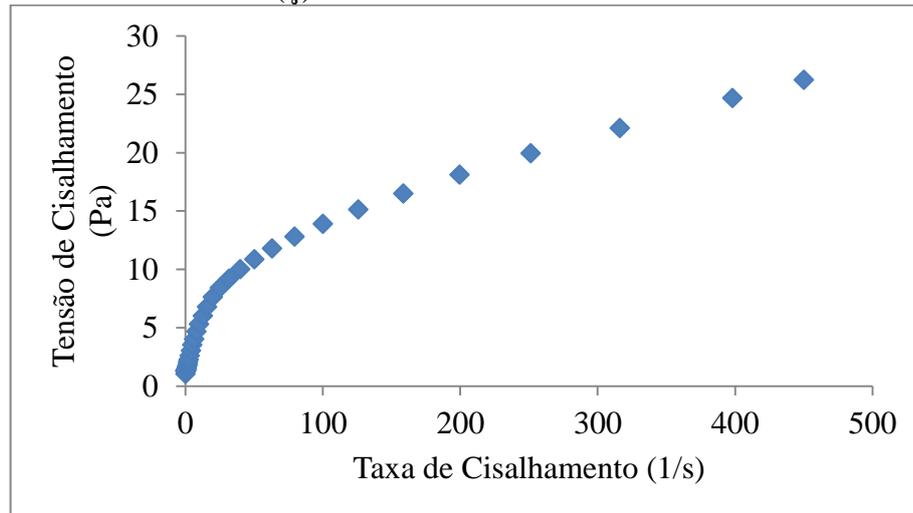
Apêndice A4: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada da marca B.

Molho para salada da marca B		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coeficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,1	1,045	10,45
0,1259	1,25	9,926
0,1585	1,345	8,48
0,1996	1,349	6,761
0,2511	1,325	5,276
0,3163	1,281	4,05
0,3982	1,331	3,341
0,5012	1,375	2,744
0,631	1,391	2,204
0,7943	1,473	1,855
1	1,579	1,579
1,259	1,702	1,352
1,585	1,874	1,183
1,995	2,074	1,039
2,512	2,276	0,9063
3,162	2,598	0,8215
3,981	3,032	0,7616
5,012	3,528	0,7039
6,309	4,035	0,6395
7,943	4,669	0,5878
10	5,319	0,5319
12,59	6,024	0,4785
15,85	6,794	0,4287
19,95	7,634	0,3826
25,12	8,426	0,3354
31,62	9,203	0,291
39,81	10,02	0,2518
50,12	10,86	0,2166
63,1	11,79	0,1868
79,43	12,8	0,1611
100	13,9	0,139
125,9	15,12	0,1201
158,5	16,51	0,1042
199,5	18,12	0,0908
251,2	19,96	0,07945
316,2	22,11	0,06993
398,1	24,68	0,06199
450	26,25	0,05834

Apêndice A5: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada da marca B em 35 dias.

Molhos para salada	K	n	R ²
Marca B	2,02	0,41	0,98

Apêndice A6: Gráfico do molho para salada da marca B com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



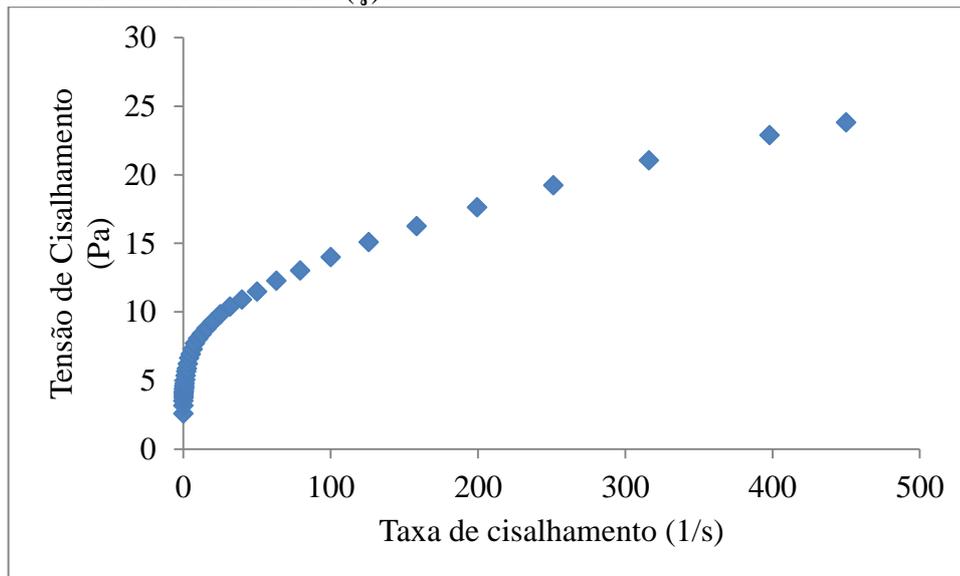
Apêndice A7: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada light marca C.

Molho para salada light marca C		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coeficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,1001	2,581	25,8
0,1259	3,18	25,25
0,1584	3,515	22,19
0,1995	3,758	18,84
0,2512	3,933	15,66
0,3163	4,11	12,99
0,3982	4,216	10,59
0,5011	4,386	8,752
0,6309	4,471	7,087
0,7943	4,622	5,819
0,9999	4,798	4,798
1,259	5,051	4,012
1,585	5,356	3,38
1,995	5,662	2,838
2,512	5,88	2,341
3,162	6,228	1,969
3,981	6,644	1,669
5,012	6,924	1,382
6,31	7,291	1,155
7,943	7,703	0,9698
10	8,052	0,8052
12,59	8,393	0,6667
15,85	8,796	0,555
19,95	9,278	0,465
25,12	9,823	0,3911
31,62	10,38	0,3281
39,81	10,9	0,2738
50,12	11,47	0,2288
63,1	12,27	0,1945
79,43	13,02	0,1639
100	14	0,14
125,9	15,09	0,1199
158,5	16,25	0,1025
199,5	17,63	0,08834
251,2	19,23	0,07657
316,2	21,04	0,06655
398,1	22,88	0,05747
450	23,83	0,05295

Apêndice A8: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada light marca C em 81 dias.

Molhos para salada	K	n	R ²
Light marca C	4,93	0,23	0,99

Apêndice A9: Gráfico do molho para salada light marca C com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



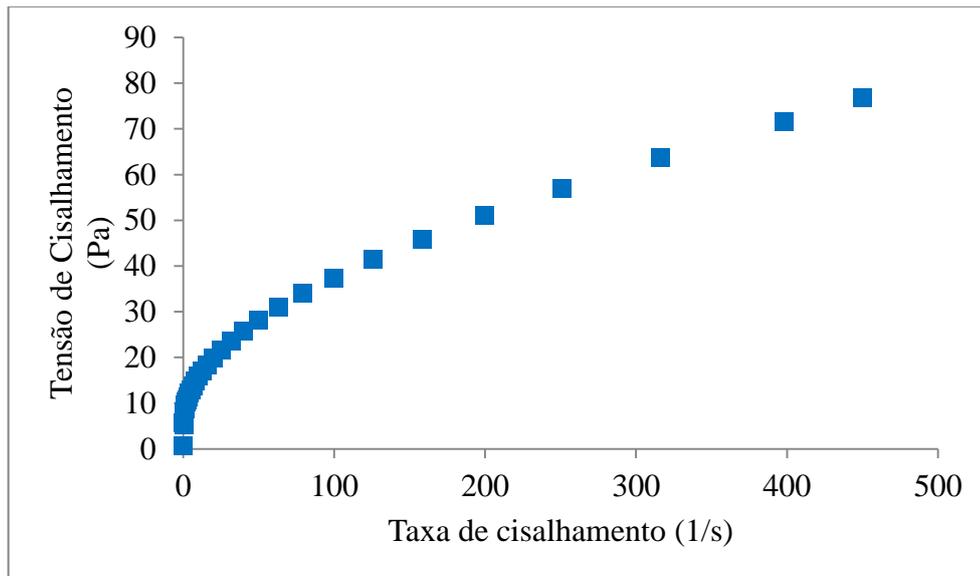
Apêndice A10: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho PL.

Molho de limão preparado no laboratório (PL)		
Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (1/s)	Tensão de cisalhamento (σ) (Pa)	Coefficiente de viscosidade (η) (Pa.s)
0,1192	0,7404	6,21
0,1585	5,759	36,34
0,1993	5,229	26,24
0,2513	6,246	24,86
0,3162	6,582	20,81
0,3982	6,929	17,4
0,5011	7,312	14,59
0,6309	7,707	12,22
0,7943	8,135	10,24
1	8,589	8,589
1,259	9,081	7,213
1,585	9,605	6,06
1,995	10,16	5,093
2,512	10,76	4,285
3,162	11,41	3,608
3,981	12,11	3,043
5,012	12,91	2,575
6,309	13,79	2,185
7,943	14,75	1,857
10	15,83	1,583
12,59	17,03	1,353
15,85	18,38	1,16
19,95	19,9	0,9972
25,12	21,61	0,8603
31,62	23,53	0,7442
39,81	25,69	0,6453
50,12	28,13	0,5612
63,1	30,85	0,489
79,43	33,93	0,4271
100	37,4	0,374
125,9	41,35	0,3284
158,5	45,82	0,2891
199,5	50,94	0,2553
251,2	56,86	0,2264
316,2	63,63	0,2012
398,1	71,56	0,1798
450	76,77	0,1706

Apêndice A11: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho PL em 81 dias.

Molhos para salada	K	n	R ²
PL	7,67	0,33	0,98

Apêndice A12: Gráfico do molho de limão PL com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



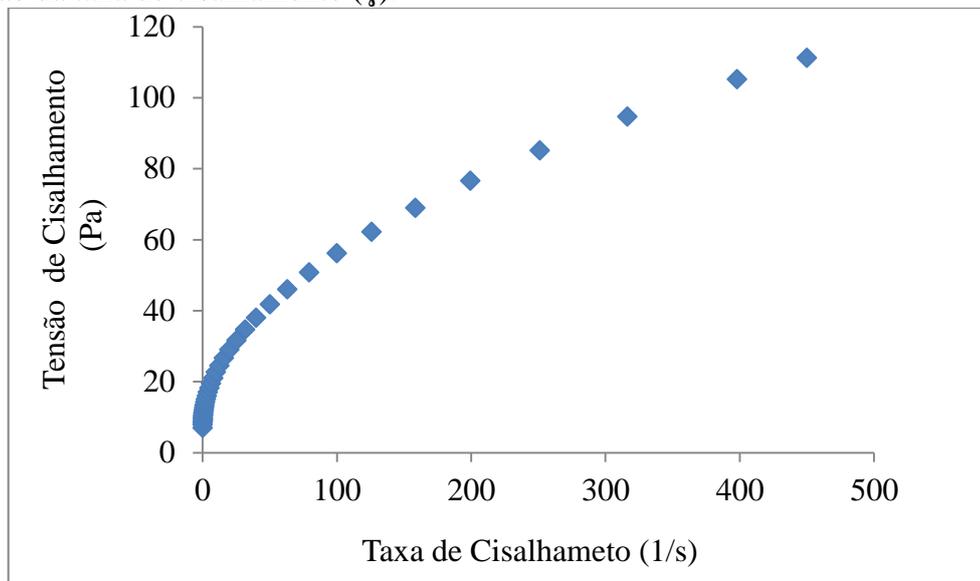
Apêndice A13: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Caseiro da marca D.

Molho para salada tipo Caseiro da marca D		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coeficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,1001	6,923	69,16
0,126	7,811	62,01
0,1585	8,428	53,17
0,1994	8,905	44,66
0,2512	9,331	37,14
0,3162	9,743	30,82
0,3981	10,16	25,53
0,5011	10,6	21,16
0,631	11,07	17,55
0,7943	11,61	14,62
0,9999	12,14	12,14
1,259	12,74	10,12
1,585	13,42	8,468
1,995	14,18	7,105
2,512	15,01	5,977
3,162	15,94	5,041
3,981	17	4,27
5,012	18,16	3,623
6,31	19,48	3,088
7,943	20,97	2,639
10	22,63	2,263
12,59	24,5	1,946
15,85	26,61	1,679
19,95	28,97	1,452
25,12	31,62	1,259
31,62	34,61	1,094
39,81	37,97	0,9537
50,12	41,74	0,8328
63,1	45,98	0,7287
79,43	50,75	0,6389
100	56,11	0,5611
125,9	62,15	0,4937
158,5	68,95	0,435
199,5	76,58	0,3838
251,2	85,14	0,3389
316,2	94,66	0,2993
398,1	105,2	0,2644
450	111,2	0,2471

Apêndice A14: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada tipo Caseiro da marca D em 70 dias.

Molhos para salada	K	n	R ²
Caseiro Marca D	12,63	0,32	0,98

Apêndice A15: Gráfico do molho tipo Caseiro da marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



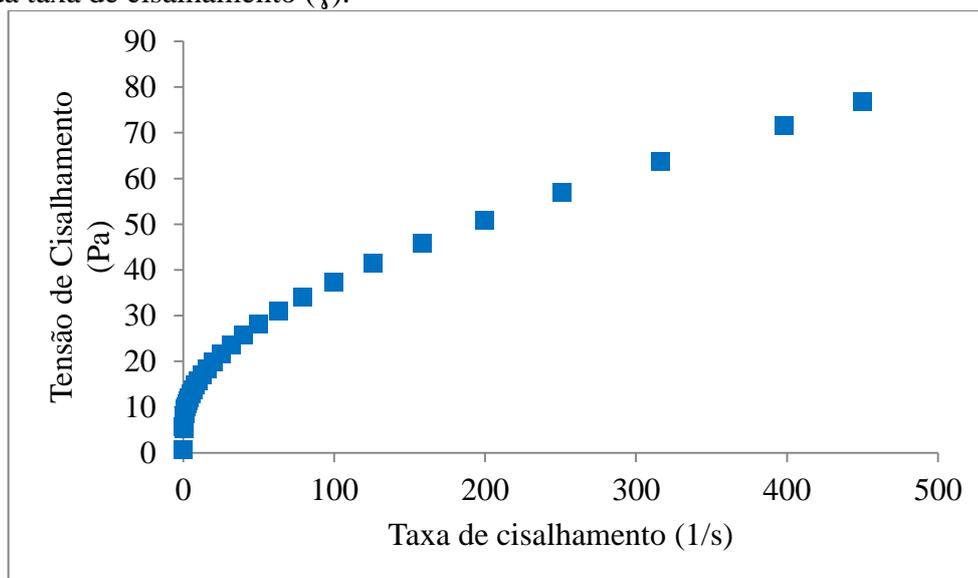
Apêndice A16: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Rose da marca D.

Molho para salada tipo Rose da marca D		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coeficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,09998	9,218	92,2
0,1259	10,33	82,03
0,1585	11,07	69,83
0,1995	11,67	58,48
0,2513	12,21	48,59
0,3162	12,74	40,27
0,3982	13,28	33,35
0,501	13,85	27,65
0,6309	14,47	22,94
0,7942	15,15	19,07
1	15,89	15,89
1,259	16,72	13,28
1,585	17,64	11,13
1,995	18,66	9,351
2,512	19,8	7,882
3,162	21,08	6,667
3,981	22,55	5,664
5,012	24,16	4,821
6,309	25,99	4,12
7,943	28,03	3,529
10	30,33	3,033
12,59	32,9	2,614
15,85	35,82	2,26
19,95	39,11	1,96
25,12	42,82	1,705
31,62	47,03	1,487
39,81	51,79	1,301
50,12	57,18	1,141
63,1	63,27	1,003
79,43	70,16	0,8833
100	77,98	0,7798
125,9	86,87	0,69
158,5	96,96	0,6118
199,5	108,3	0,5428
251,2	121,2	0,4825
316,2	135,8	0,4294
398,1	152,1	0,382
450	161,5	0,359

Apêndice A17: Parâmetros do modelo que melhor descreve o mecanismo de perda de estabilidade do molho para salada tipo Rose da marca D em 81 dias.

Molhos para salada	K	n	R ²
Rose marca D	16,67	0,33	0,97

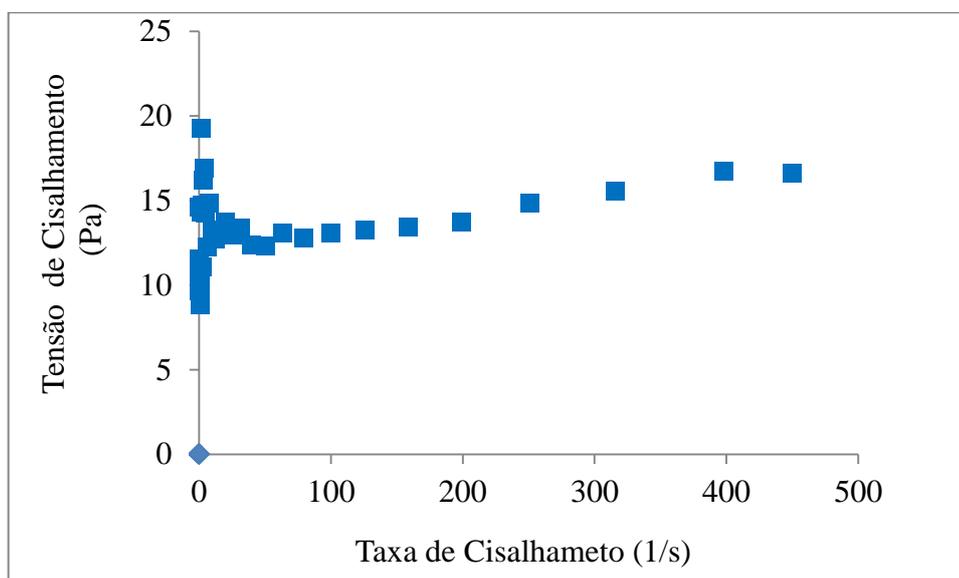
Apêndice A18: Gráfico do molho tipo Rose da marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



Apêndice A19: Valores da tensão de cisalhamento (σ) e o coeficiente de viscosidade (η) para cada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os parâmetros da Lei de Potências do molho para salada tipo Italiano da marca D.

Molho para salada tipo Italiano marca D		
Taxa de cisalhamento	Tensão de cisalhamento	Coeficiente de viscosidade
($\dot{\gamma}$)	(σ)	(η)
(1/s)	(Pa)	(Pa.s)
0,09996	11,55	115,5
0,1261	14,59	115,7
0,1585	10,46	65,98
0,1994	9,731	48,79
0,2512	10,28	40,92
0,3162	10,13	32,02
0,3985	9,673	24,28
0,5012	9,524	19
0,6309	8,834	14
0,7944	9,235	11,62
1	10,06	10,05
1,259	14,33	11,38
1,585	19,28	12,17
1,995	14,74	7,39
2,512	11,04	4,395
3,162	16,22	5,132
3,981	16,89	4,242
5,009	14,23	2,841
6,309	12,23	1,938
7,946	14,83	1,866
10	13,13	1,313
12,58	12,7	1,009
15,85	13,25	0,8359
19,95	13,75	0,6892
25,11	12,98	0,5168
31,63	13,36	0,4224
39,78	12,36	0,3108
50,11	12,31	0,2457
63,11	13,04	0,2066
79,46	12,74	0,1604
99,93	13,05	0,1306
125,9	13,26	0,1053
158,5	13,43	0,08475
199,5	13,72	0,06876
251,2	14,84	0,0591
316,2	15,52	0,04908
398,1	16,74	0,04205
450	16,58	0,03684

Apêndice A20: Gráfico do molho tipo Italiano marca D com tensão de cisalhamento (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



Apêndice B: Estabilidade dos molhos para salada depois de 84 dias.



Molho para Salada
Marca A



Molho para Salada
Marca B



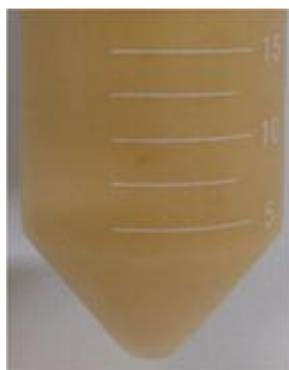
Molho para Salada
Light Marca C



Molho de limão PL



Molho para Salada tipo
Caseiro Marca D



Molho para Salada tipo
Rose Marca D



Molho para Salada tipo
Italiano Marca D

Apêndice C: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade de cada molho estudado.

Apêndice C1: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada da marca A.

Molho para Salada Marca A						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	90	172	6,64	293,35	3,32	36,67
7	90	253	7,50	421,14	3,75	52,64
14	90	427	5,81	195,92	2,90	24,49
21	90	360	7,67	451,83	3,84	56,48
28	90	251	8,83	689,61	4,42	86,20
35	90	310	9,20	779,11	4,60	97,39
42	90	304	9,29	802,94	4,65	100,37
49	90	292	9,34	813,51	4,67	101,69
56	90	311	9,38	824,99	4,69	103,13
63	90	232	11,84	1660,49	5,92	207,56
70	90	288	11,77	1630,93	5,89	203,87
77	90	290	12,22	1824,02	6,11	228,00
84	90	221	12,52	1962,10	6,26	245,26

Apêndice C2: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada da marca B.

Molho para Salada Marca B						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	90	222	6,76	309,33	3,38	38,67
7	90	272	10,50	1157,76	5,25	144,72
14	90	241	11,92	1695,63	5,96	211,95
21	90	329	12,71	2052,81	6,35	256,60
28	90	557	9,71	914,14	4,85	114,27
35	90	692	10,62	779,11	4,60	97,39

Apêndice C3: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada light marca C.

Molho para Salada Light Marca C						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	90	346	8,65	648,29	4,33	81,04
7	90	453	8,78	675,72	4,39	84,47
14	90	329	8,82	685,72	4,41	85,71
21	90	334	9,01	731,39	4,50	91,42
28	90	518	8,00	511,75	4,00	63,97
35	90	473	9,56	873,02	4,78	109,13
42	90	372	11,05	1348,00	5,52	168,50
49	90	570	7,45	414,32	3,73	51,79
56	90	361	9,30	804,87	4,65	100,61
63	90	459	9,71	915,82	4,86	114,48
70	90	572	10,62	1197,06	5,31	149,63
77	90	461	10,94	1307,66	5,47	163,46
84	90	388	11,35	1460,77	5,67	182,60
252	90	366	15,02	3391,58	7,51	423,95

Apêndice C4: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do Molho de limão PL.

Molho de limão PL						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	50	403	11,27	1432,32	4,33	81,04
7	50	644	12,02	1736,35	4,39	84,47
14	50	398	9,01	730,93	4,41	85,71
21	50	434	12,22	1828,81	4,50	91,42
28	50	552	9,75	927,15	4,00	63,97
35	50	365	10,21	1064,96	4,78	109,13
42	50	701	11,15	1385,29	5,52	168,50
49	50	432	21,59	10067,47	3,73	51,79
56	50	449	18,82	6662,65	4,65	100,61
63	50	595	8,20	551,19	4,86	114,48
70	50	384	19,76	7710,49	5,31	149,63
77	50	365	20,66	8823,34	5,47	163,46
84	50	486	19,06	6918,98	5,67	182,60
91	50	306	17,33	5208,58	7,51	423,95

Apêndice C5: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada tipo Caseiro marca D.

Molho para Salada tipo Caseiro Marca D						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	50	791	6,71	301,83	3,35	37,73
7	50	832	6,63	291,13	3,31	36,39
14	50	682	6,48	271,79	3,24	33,97
21	50	587	6,19	237,71	3,10	29,71
28	50	569	5,87	202,29	2,94	25,29
35	42	1855	5,62	177,07	2,81	22,13
42	50	941	5,59	174,46	2,79	21,81
49	50	706	6,02	218,57	3,01	27,32
56	50	843	6,14	231,85	3,07	28,98
63	49	842	5,99	234,82	2,99	26,85
70	45	1083	6,24	242,68	3,12	30,33

Apêndice C6: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada Rose da marca D.

Molho para Salada tipo Rose Marca D						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	50	627	3,57	45,33	1,78	5,67
7	50	734	3,24	34,02	1,62	4,25
14	50	534	3,89	58,86	1,95	7,36
21	50	519	3,83	56,02	1,91	7,00
28	50	767	3,66	48,94	1,83	6,12
35	50	426	3,84	56,75	1,92	7,09
42	50	676	3,69	50,35	1,85	6,29
49	50	605	3,59	46,33	1,80	5,79
56	50	364	3,92	60,43	1,96	7,55
63	50	362	3,54	44,21	1,77	5,53
70	50	647	2,99	26,71	1,49	3,34
77	50	452	3,47	41,78	1,74	5,22
84	50	563	3,17	31,98	1,59	4,00

Apêndice C7: Dados obtidos a cada dia de experimento para avaliar a evolução da estabilidade do molho para salada tipo Italiano da marca D.

Molho para Salada tipo Italiano Marca D						
Tempo (dias)	Número de imagens	Número de Objetos	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio³ (μm^3)	Raio (μm)	Raio³ (μm^3)
0	50	187	10,12	1036,70	5,06	129,59
7	50	290	12,17	1803,14	6,09	225,39
14	50	318	8,17	546,16	4,09	68,27
21	50	353	8,96	719,09	4,48	89,89
28	50	251	9,89	967,35	4,95	120,92
35	50	354	12,11	1774,89	6,05	221,86
42	50	399	8,98	723,50	4,49	90,44
49	50	425	9,74	924,27	4,87	115,53
56	50	453	8,91	707,89	4,46	88,49
63	50	204	9,83	949,46	4,91	118,68
70	50	343	8,38	588,02	4,19	73,50
77	50	674	7,41	407,42	3,71	50,93
84	50	379	9,23	787,18	4,62	98,40

Apêndice D: Distribuição do tamanho das micelas em diferentes períodos de armazenamento.

Apêndice D1: Parâmetros obtidos pelo programa Origin-Pro OriginLab®.

Modelo: Gauss

$$\text{Equação: } y = y_0 + (A/(w*\sqrt{\text{PI}/2}))*\exp(-2*((x-x_0)/w)^2)$$

Considerando:

y - dados obtidos no dia 0

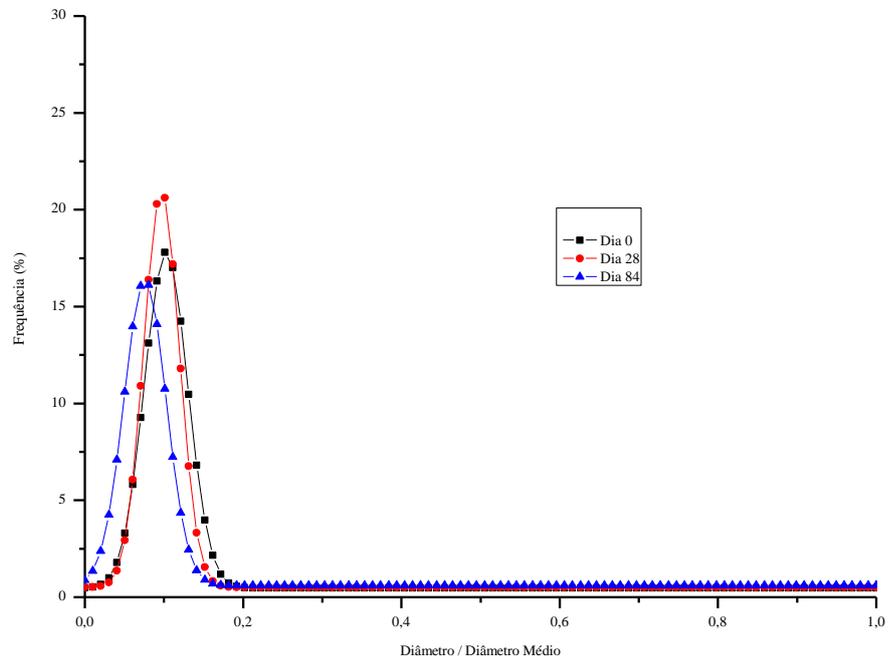
y (2) - dados obtidos no dia 28

y (3) - dados obtidos no dia 84

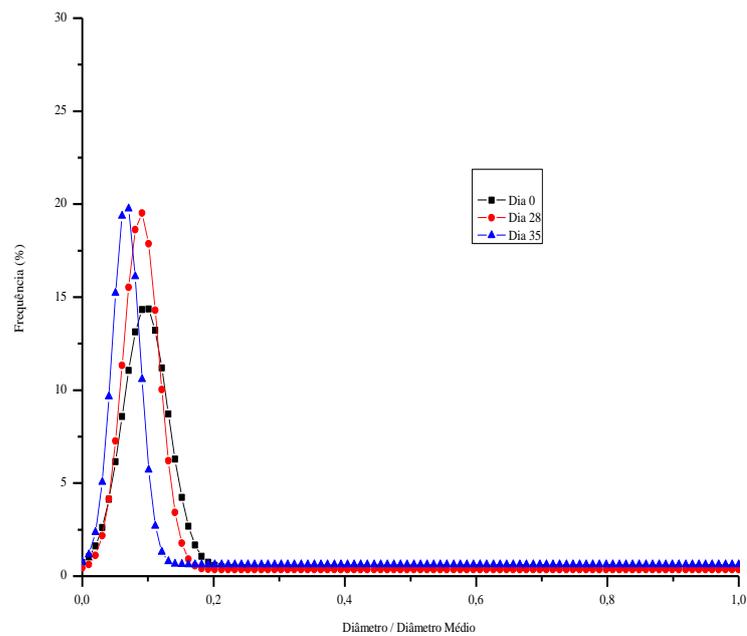
Molhos

	Marca A	Marca B	Marca C	Limão PL	Italiano Marca D	Caseiro Marca D	Rose Marca D
y ₀	0,469 ± 0,196	0,462 ± 0,143	0,413 ± 0,197	0,897 ± 0,222	0,332 ± 0,237	0,482 ± 0,242	0,134 ± 0,144
x _c	0,103± 0,002	0,096± 0,002	0,103 ± 0,003	0,072 ± 0,002	0,197 ± 0,005	0,192 ± 0,002	0,219 ± 0,002
σ	0,027	0,034	0,035	0,0178	0,074	0,040	0,050
A	1,190 ± 0,075	1,198 ± 0,061	1,248 ± 0,086	0,754 ± 0,069	2,164± 0,151	2,018 ± 0,111	2,363 ± 0,075
y _{0_2}	0,509 ± 0,140	0,353 ± 0,129	0,565 ± 0,194	0,713 ± 0,188	0,449± 0,276	0,229 ± 0,184	0,204 ± 0,134
x _{c_2}	0,097 ± 0,001	0,089 ± 0,001	0,090 ± 0,002	0,075 ± 0,001	0,187 ± 0,004	0,214 ± 0,002	0,221 ± 0,001
σ ₂	0,022	0,027	0,028	0,016	0,059	0,047	0,038
A ₂	0,150 ± 0,049	1,308 ± 0,049	1,092 ± 0,076	0,942 ±0,055	2,041 ± 0,157	2,271 ± 0,092	2,291 ± 0,061
y _{0_3}	0,602 ± 0,206	0,628 ± 0,187	0,493 ± 0,232	0,289 ± 0,177	0,877± 0,319	0,187 ± 0,290	0,214 ± 0,251
x _{c_3}	0,076± 0,002	0,067 ± 0,001	0,090 ± 0,003	0,107 ± 0,005	0,142 ± 0,004	0,222 ± 0,002	0,218 ± 0,003
σ ₃	0,027	0,021	0,036	0,071	0,044	0,036	0,046
A ₃	1,055 ± 0,078	1,028 ± 0,063	1,169 ± 0,102	1,448 ± 0,117	1,601 ± 0,156	2,313 ± 0,104	2,281 ± 0,126

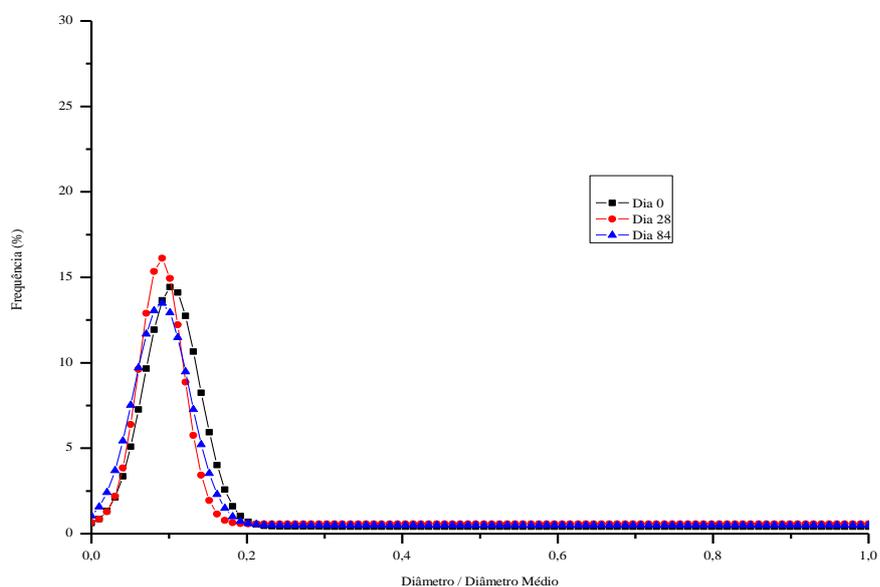
Apêndice D2: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada da marca A nos dias 0, 28 e 84.



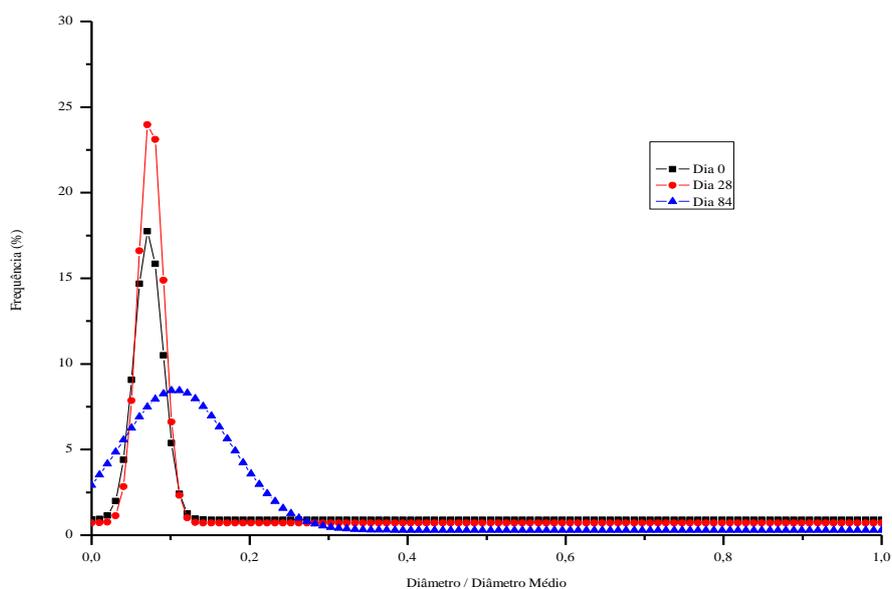
Apêndice D3: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada da marca B nos dias 0, 28 e 84.



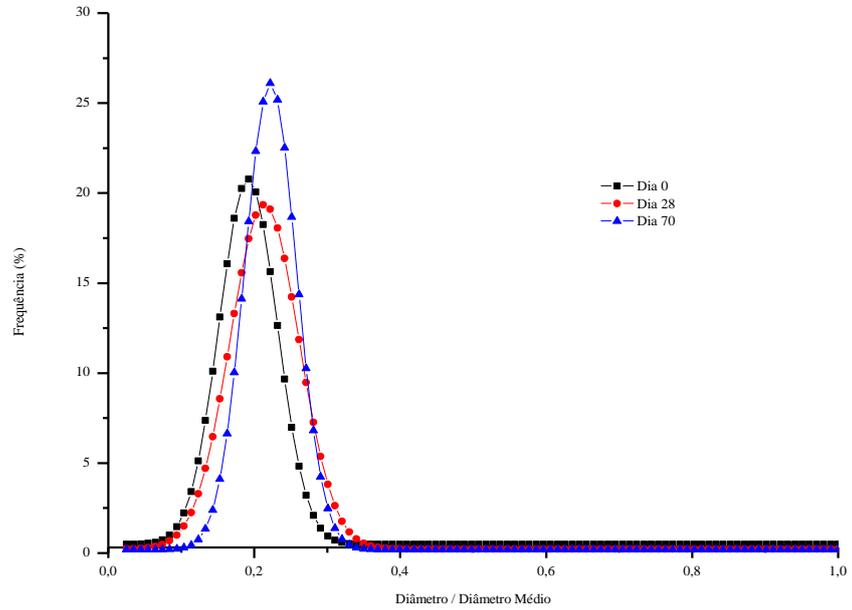
Apêndice D4: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada light da marca C nos dias 0, 28 e 84.



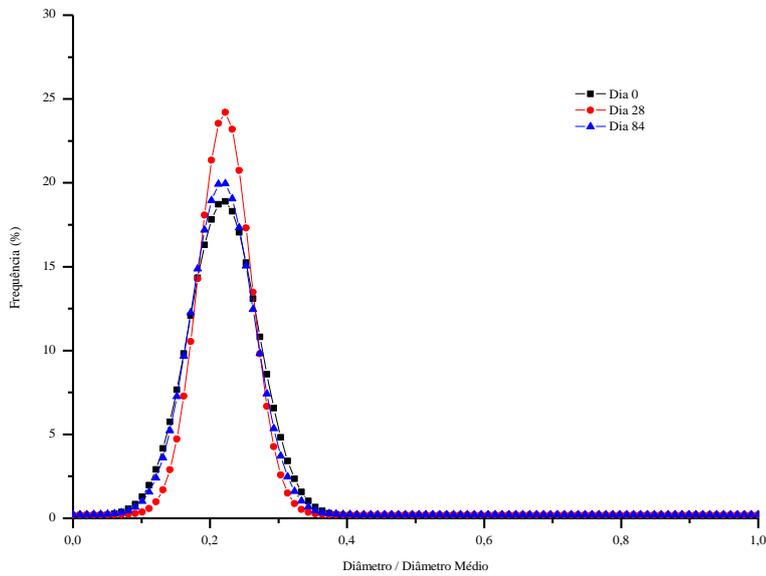
Apêndice D5: Distribuição do diâmetro das micelas do molho de limão PL nos dias 0, 28 e 84.



Apêndice D6: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Caseiro da marca D nos dias 0, 28 e 84.



Apêndice D7: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Rose da marca D nos dias 0, 28 e 70.



Apêndice D8: Distribuição do diâmetro das micelas do molho para salada tipo Italiano da marca D nos dias 0, 28 e 84.

