

## INTRODUÇÃO

- Oxidação lipídica pode ser um problema em alimentos com elevada quantidade de óleo
  - ❖ degradação
  - ❖ desenvolvimento de aroma e sabor indesejáveis
  - ❖ perda de funcionalidade de alguns componentes hidrofóbicos bioativos.
- Emulsificação → redução no tamanho das gotas
  - ❖ aumento da exposição do óleo
- Proteínas e polissacarídeos são comumente utilizados para aumentar a estabilidade de emulsões
  - ❖ redução do contato do óleo com o oxigênio, retardando a oxidação lipídica.
- A gelatina é uma proteína purificada isolada através de hidrólise parcial das proteínas do colágeno que apresenta a importante característica de formar um gel termo-reversível.
- O alginato é um polissacarídeo cujos monômeros são os ácidos gulurônico e manurônico, que gelifica instantaneamente com a adição de íons  $Ca^{2+}$  com o mecanismo de “caixa de ovo”.

**Objetivo:** O objetivo deste trabalho foi avaliar a interação entre o alginato e gelatina na elaboração de emulsões gelificadas com o intuito de aumentar a sua estabilidade oxidativa, bem como avaliar o comportamento destas emulsões em diferentes pHs de modo possibilitar aplicações em produtos além de estimar o comportamento em condições de digestão.

## METODOLOGIA

### Interação alginato-gelatina:

- Géis mistos: gelatina (0-1,5%) e alginato (0-1%) (PANOUILLÉ & LARRETA-GARDE, 2009).
  - ❖ Compressão uniaxial (Texturômetro universal TA-XT Plus, Stable Micro Systems, Reino Unido): módulo de elasticidade (E), tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ).

### Emulsões gelificadas:

- 30% de óleo de oliva com 70% de uma solução aquosa contendo os biopolímeros
- Gluconato-delta-lactona na razão GDL:CaEDTA igual a 1,0 → gelificação *in situ* do alginato
- Ultra Turrax modelo T18 (IKA, Alemanha) a 14000 rpm por 4 minutos
- Homogeneização a alta pressão (Panda 2K NS1001L, Niro Soavi, Itália): até 60 Mpa
  - ❖ Distribuição do tamanho das gotas (Mastersizer 2000, Malvern, Reino Unido).
  - ❖ Estabilidade à separação de fases
  - ❖ Propriedades mecânicas.

### Estabilidade oxidativa e a diferentes valores de pH

- Emulsões gelificadas:
  - Alginato 1% → 30 MPa;
  - Gelatina 1,5% → 40 MPa
  - Alginato 1% + Gelatina 1,5% → 40 MPa

### Oxidação lipídica

Índice de peróxidos (IP): método espectrofotométrico (PARTANEN et al., 2008)

Índice de p-anisidina: método espectrofotométrico (AOCS, 1998)

Monitoramento a cada 5 dias ao longo de 1 mês de vida de prateleira

Controle: emulsão de óleo em água, submetidas ou não à homogeneização a altas pressões

### Estabilidade a diferentes pHs

Soluções tampão com diferentes valores de pH (2 a 10): 5 ml tampão: 1g gel.

Incubadora com agitação orbital (“shaker”) (modelo TE-420, Tecnal, Brasil)

37°C/100 rpm durante 1 hora

Variação da massa das emulsões gelificadas antes e depois da incubação.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Géis mistos

- 0,5% de gelatina não formaram gel auto-sustentável (Figura 1)
- Demais sistemas → gelificação sem separação de fases, nem sinerese, resultando em um gel homogêneo.



Figura 1: Sistema obtido com 0,5% Gelatina.

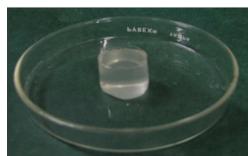


Figura 2: Sistema obtido com 1,5% Gelatina. Gel Homogêneo/

- Emulsões gelificadas:** Desejável gel mais resistente → maior proteção à emulsão.  
 Maior módulo de elasticidade (Tabela 2) → maior firmeza  
 Maior tensão de ruptura (Tabela 1) → maior dureza  
 Mistura com maior  $\sigma_{rup}$  e E  
 Alginato 1,00% e Gelatina 1,5%  
 Soluções de biopolímeros puras → efeito comparativo.

Tabela 1: Resultados de tensão na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) (Pa) dos géis preparados com diferentes concentrações de gelatina e alginato.

Gel	0,00%	0,50%	1,00%	1,50%
0,00%	-	*	2100,60 <sup>ab</sup> ±492,33	3597,26 <sup>bc</sup> ±740,22
0,50%	4401,38 <sup>cd</sup> ±43,18	7262,37 <sup>de</sup> ±726,30	7962,18 <sup>ef</sup> ±523,88	12991,10 <sup>fg</sup> ±1212,55
1,00%	8619,51 <sup>gh</sup> ±973,54	11272,07 <sup>hi</sup> ±787,24	14906,28 <sup>ij</sup> ±970,72	24568,40 <sup>kl</sup> ±831,06

Tabela 2: Resultados do módulo de elasticidade (E) (Pa) dos géis preparados com diferentes concentrações de gelatina e alginato

Gel	0,00%	0,50%	1,00%	1,50%
0,00%	-	*	1169,61 <sup>ab</sup> ±170,33	1564,81 <sup>bc</sup> ±431,34
0,50%	1773,82 <sup>cd</sup> ±459,45	2636,28 <sup>de</sup> ±133,82	2299,16 <sup>ef</sup> ±331,51	3214,46 <sup>fg</sup> ±481,42
1,00%	2415,30 <sup>gh</sup> ±396,36	2889,48 <sup>hi</sup> ±229,06	2826,80 <sup>ij</sup> ±435,81	4887,64 <sup>kl</sup> ±457,73

Letras sobscritas maiúsculas representam comparação entre diferentes concentrações de gelatina mantendo a concentração de alginato fixa pelo teste Tukey, ao nível de 5%.  
 Letras sobscritas minúsculas representam comparação entre diferentes concentrações de alginato mantendo a concentração de gelatina fixa pelo teste Tukey, ao nível de 5%.

### Emulsões gelificadas

- Nenhuma das amostras de emulsão apresentou separação de fases → gelificação dos biopolímeros
- Géis mistos: Maior  $\sigma_{rup}$  e E → maior concentração total de biopolímeros
- Géis de gelatina: maior  $\sigma_{rup}$  que géis puros de alginato
- Aumento da pressão de homogeneização: tendência em reduzir  $\sigma_{rup}$  e  $\epsilon_{rup}$

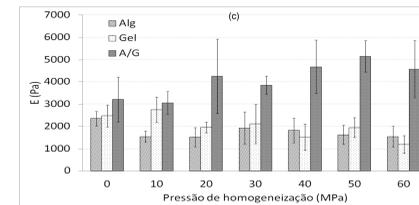
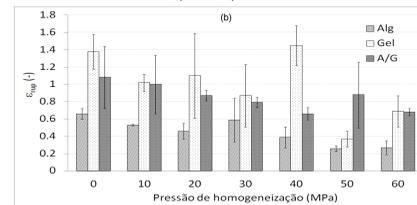
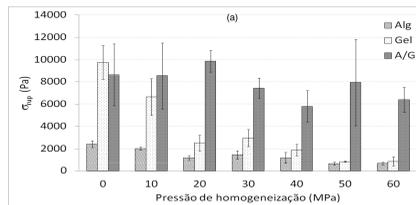


Figura 3: Efeito da pressão nas propriedades mecânicas de emulsões estabilizadas com alginato, gelatina e mistura de alginato e gelatina. (a) Tensão na ruptura; (b) deformação na ruptura; (c) módulo de elasticidade.

- Aumento na pressão de homogeneização → Redução na quantidade dos picos → Monomodal
- Distribuição mais estreita → gotas mais homogêneas
  - ⇒ 300 bar para a emulsão de alginato
  - ⇒ 400 bar para as emulsões de gelatina e mista

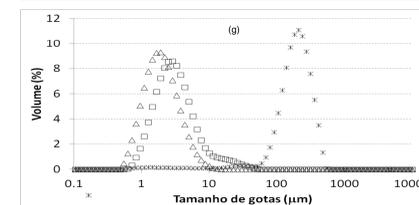
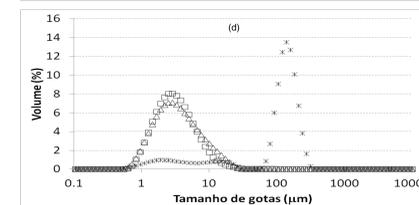
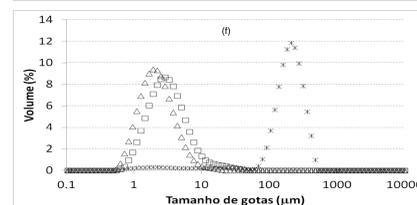
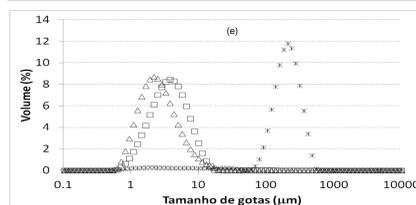
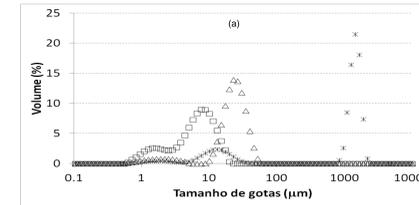
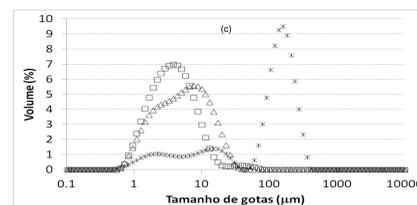
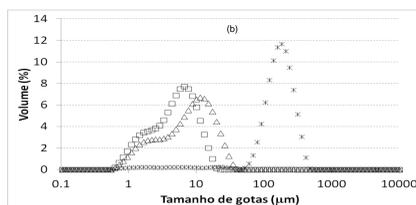


Figura 4: Distribuição do tamanho de gotas de emulsões homogeneizadas a (a) 0 bar; (b) 100 bar; (c) 200 bar; (d) 300 bar; (e) 400 bar; (f) 500 bar; (g) 600 bar. Emulsões estabilizadas por: Alginato; Δ Gelatina; □ Mistura de alginato e gelatina

### Análise Oxidação Lipídica

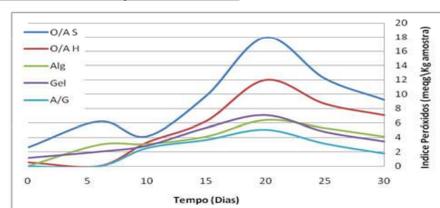


Figura 5: Índice de peróxidos das emulsões ao longo de 30 dias de armazenamento  
 OAH: Emulsão de óleo em água submetida à homogeneização  
 OAS: Emulsão de óleo em água não à homogeneização  
 GEL: Gelatina, ALG: Alginato, ALG/GEL: Gel Misto

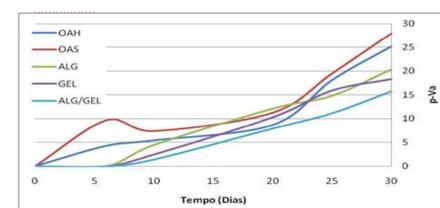


Figura 6: Índice de anisidina das emulsões ao longo de 30 dias de armazenamento.  
 OAH: Emulsão de óleo em água submetida à homogeneização  
 OAS: Emulsão de óleo em água não à homogeneização  
 GEL: Gelatina, ALG: Alginato, ALG/GEL: Gel Misto

- Emulsões gelificadas retardou a oxidação lipídica (Figuras 5 e 6)
- Emulsão gelificada mista foi a que apresentou menor oxidação no período de 30 dias.

### Estabilidade a pH

- Géis de gelatina se dissolveram em todas as condições de incubação (Figura 8)
  - ⇒ falta de estabilidade térmica do gel de gelatina
- Géis contendo alginato → estabilidade para valores altos e baixos de pH
  - ✓ Dissolução dos géis em valores de pH próximos ao neutro (pH 5 a 9)
  - ⇒ separação visível do óleo
  - ✓ Menor perda de massa para sistemas mistos

### Importância da presença da gelatina como emulsificante nos sistemas mistos.



Figura 8: Emulsões gelificadas de gelatina após incubação a 37°C em pH 2 e 3

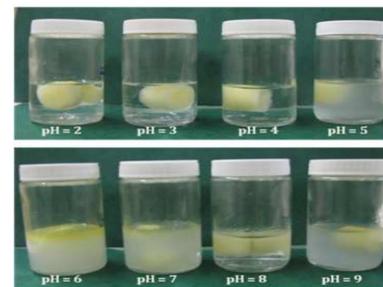


Figura 9: Emulsões gelificadas de alginato após incubação a 37°C em diferentes pHs.

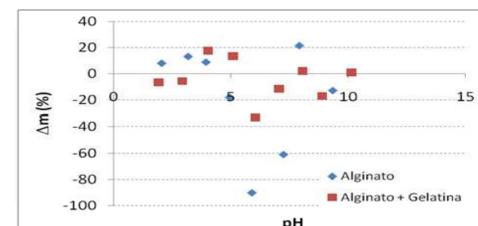


Figura 7: Variação de massa das emulsões gelificadas após o teste de estabilidade em diferentes pH

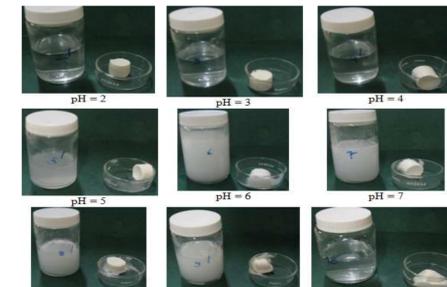


Figura 10: Emulsões gelificadas formuladas com uma mistura de alginato e gelatina após incubação a 37°C em diferentes pHs.

## CONCLUSÕES

A presença do alginato levou à formação de uma rede de gel mais firme (maior E) e mais dura (maior  $\sigma_{rup}$ ), enquanto que a gelatina melhorou a deformabilidade ( $\epsilon_{rup}$ ) e as propriedades emulsificantes dos sistemas. A utilização da mistura de gelatina com alginato na elaboração de emulsões gelificadas levou à produção de sistemas mais estáveis em diferentes condições de pH e permitiu a redução da oxidação do óleo utilizado quando comparados aos sistemas produzidos com os biopolímeros separadamente.

### REFERÊNCIAS

- PANOUILLÉ, M.; LARRETA-GARDE, V. (2009). Gelation behaviour of gelatin and alginate mixtures. *Food Hydrocolloids*, 23, 1074-1080.  
 PARTANEN, R.; RAULA, J.; SEPPÄNEN, R.; BUCHERT, J.; KAUPPINEN, E.; FORSSELL, P. (2008) Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, p.5717-5722  
 AOCS. (1998). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Method Cd 18-90. Champaign, IL: AOC