

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Claudio Piloto Gomes

Contribuição ao estudo da estabilização do dióxido de titânio como agente turvador numa base de bebida tipo instantânea

**São Paulo
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Claudio Piloto Gomes

Contribuição ao estudo da estabilização do dióxido de titânio como agente turvador
numa base de bebida tipo instantânea

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de
Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo –
IPT, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Processos Industriais.

Data da aprovação ____/____/____

Prof. Dr. Kleber Lanigra Guimarães (Orientador)
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado
de São Paulo

Membros da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Kleber Lanigra Guimarães (Orientador)
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso (Membro)
UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Marim de Oliveira (Membro)
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Claudio Piloto Gomes

Contribuição ao estudo da estabilização do dióxido de titânio como agente turvador numa base de bebida tipo instantânea

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de Concentração: Desenvolvimento e otimização de processos industriais.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Lanigra Guimarães

São Paulo
Nov./2009

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

G633c Gomes, Claudio Piloto

Contribuição ao estudo da estabilização do dióxido de titânio como agente turvador numa base de bebida tipo instantânea. / Claudio Piloto Gomes. São Paulo, 2009. 103p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Lanigra Guimarães

1. Dióxido de titânio 2. Bebida instantânea 3. Turvador para bebida 4. Estabilidade coloidal 5. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino Tecnológico II. Título

Aos meus pais,
pelo eterno apoio

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Kleber, pela ajuda, ensinamentos e paciência.

À Givaudan pelo subsídio no curso.

Ao pessoal dos laboratórios de criação, aplicação e controle de qualidade da Givaudan.

Aos funcionários do laboratório de tecnologia de partículas do IPT.

Aos funcionários da secretaria do Mestrado Profissional do IPT.

Aos professores e aos colegas do curso de Processos Industriais.

À minha família e amigos pela compreensão, ajuda e apoio.

RESUMO

O TiO_2 é um ingrediente comumente usado como agente provedor de turbidez em bebidas instantâneas. Devido às características físico-químicas das bebidas instantâneas, principalmente pH e força iônica, a dispersão do TiO_2 puro nessas bebidas é difícil. O desenvolvimento de um turvador contendo TiO_2 de melhor dispersão e estabilidade foi conseguido dispersando-se primeiramente o TiO_2 num sistema de baixa força iônica e pH favorável em termos de $\psi\zeta$, homogeneizando o sistema à alta pressão para prover a quebra de aglomerados em partículas primárias, utilizando um hidrocolóide (como a goma arábica) com afinidade às partículas de TiO_2 e secando a dispersão através da técnica de *spray drying* para obtenção de sistemas do tipo matriz solúvel. O estudo de estabilidade de diferentes matrizes de turvadores foi feito através da técnica de turbidimetria dinâmica de varredura vertical. A matriz contendo goma arábica numa relação mássica de 3:1 em referência ao TiO_2 mostrou-se ser a mais estável após um período de 48 horas. A estabilidade foi interpretada como sendo devido à quebra inicial dos aglomerados de TiO_2 e ao efeito estérico da goma arábica sobre as partículas de TiO_2 .

Palavras Chaves: Bebida instantânea, dióxido de titânio, turvador, estabilidade coloidal, spray drying.

ABSTRACT

Contribution to the study of the stabilization of titanium dioxide as a clouding agent for instant beverage

TiO₂ is a common ingredient used as clouding agent in instant beverages. Due to some physical-chemical characteristics of instant beverages, mainly their ionic strength and pH, dispersing pure TiO₂ in such beverages is difficult. A cloudifier based on TiO₂ with improved dispersability and stability was developed by dispersing the TiO₂ first in a system with low ionic strength and favorable pH regarding $\psi\zeta$, then homogenizing the dispersion system through high pressure homogenization in order to break agglomerates in primary particles, using a hydrocolloid (such as Arabic gum) with affinity to the TiO₂ particles, and spray drying the dispersion to get soluble matrices. A dynamic vertical scanning turbidimetry technique was used to study different cloudifier matrices. The cloudifier containing Arabic gum in a proportion of 3:1 related to TiO₂ has shown to be the most stable one after a period of 48 hours. Stability is attributed to the break of TiO₂ agglomerates and also to the steric effect of the Arabic gum on TiO₂ particles.

Keywords: Instant beverage; titanium dioxide, clouding agent, colloidal stability, spray drying.

Lista de ilustrações

Figura 1	- Molécula de celulose e molécula de carboximetilcelulose de sódio	4
Figura 2	- Estrutura principal da goma xantana produzida pelo microorganismo <i>Xanthomonas campestris</i>	5
Figura 3	- Uma partícula carregada negativamente com os contra-íons e co-íons circundando-a. O esquema mostra as camadas elétricas que forma a dupla-camada	12
Figura 4	- Curva do potencial elétrico conforme o distanciamento da superfície da partícula. A figura também indica os pontos de $\psi\zeta$ e $\psi\delta$, assim como a distância k^{-1} , indicando a espessura teórica da camada difusa	13
Figura 5	- Energia total de interação em função da distância da superfície da partícula	18
Figura 6	- Efeito da estabilização estérica sobre a curva de energia potencial de atração	21
Figura 7	- Esquema teórico considerado para estimativa de distância entre partículas	31
Figura 8	- Curva de titulação potenciométrica característica do dióxido de titânio analisado	43
Figura 9	- Curvas de energia potencial de interação entre as partículas de TiO_2 em função da distância na base para bebidas	46
Figura 10	- Simulação da curva de energia total de interação considerando um valor de força iônica correspondente à água deionizada (0,0026 mol/L)	47
Figura 11	- Decaimento do potencial em relação à distância da superfície em três diferentes forças-iônicas	48
Figura 12	- Tubo (a), TiO_2 disperso previamente em água, adicionado posteriormente na base para bebidas; tubo (b), TiO_2 disperso diretamente na base para bebidas	50
Figura 13	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do TiO_2 puro	54
Figura 14	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador A	55
Figura 15	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador B	55
Figura 16	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador C	56
Figura 17	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador D	56

Figura 18	- Gráfico comparativo das cinéticas de estabilidades dos quatro turvadores do primeiro grupo de testes mais o TiO_2 puro	58
Figura 19	- Fotomicrografia da amostra de partículas do TURAVDOR A (ampliação: 1500x)	62
Figura 20	- Fotomicrografia da amostra de partículas do TURAVDOR A (ampliação: 3500x)	62
Figura 21	- Fotomicrografia da amostra de partículas do turvador G (ampliação: 1500X)	63
Figura 22	- Fotomicrografia da amostra de partículas do turvador G (ampliação: 3500X)	63
Figura 23	- Teste de dispersão dos turvadores do segundo grupo em base para bebidas. Tubo (a) corresponde ao turvador E; tubo (b), ao turvador F; tubo (c), ao turvador G	65
Figura 24	- Teste de dispersão dos turvadores do segundo grupo em base para bebidas. Tubo (d) corresponde ao turvador H; tubo (e), ao turvador I; tubo (f), ao turvador J	65
Figura 25	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador H	66
Figura 26	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador I	67
Figura 27	- Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador J	67
Figura 28	- Gráfico comparativo das cinéticas de estabilidades dos três turvadores mais estáveis do segundo grupo de teste e do turvador A	68
Figura 29	- Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador A em função do tempo de análise de estabilidade	70
Figura 30	- Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador H em função do tempo de análise de estabilidade	70
Figura 31	- Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador I em função do tempo de análise de estabilidade	71
Figura 32	- Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador J em função do tempo de análise de estabilidade	71

Lista de tabelas

Tabela 1	- Especificações do dióxido de titânio grau alimentício	9
Tabela 2	- Base padrão de bebida instantânea	27
Tabela 3	- Formulação dos turvadores do primeiro grupo de testes	34
Tabela 4	- Ordem de adição dos ingredientes e tipo de homogeneização usado na preparação dos turvadores do primeiro grupo de testes	34
Tabela 5	- Formulação dos turvadores do segundo grupo de testes	36
Tabela 6	- Valores da titulação correspondente à curva de adição de HCl da Figura 8	43
Tabela 7	- Valores das constantes e variáveis para criação da curva apresentada na Figura 9	45
Tabela 8	- Comparação das análises granulométricas dos turvadores do primeiro grupo de testes	52
Tabela 9	- Análises de pH e viscosidade dos turvadores do primeiro e segundo grupos antes da secagem	59
Tabela 10	- Resultados da análise termogravimétrica dos turvadores	61

Lista de abreviaturas e siglas

<u>DLVO</u>	Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek
<u>ESA</u>	<u>Electrokinetic Sonic Amplitude</u>
<u>FAO</u>	Food & Agricultural Organization
<u>HEC</u>	<u>2-hidroxi-etilcelulose</u>
<u>MEV</u>	<u>Microscopia eletrônica de varredura</u>
<u>PIE</u>	<u>Ponto isoelétrico</u>
<u>PZC</u>	<u>Ponto zero de carga</u>
<u>U_A</u>	<u>Energia potencial de atração</u>
<u>U_R</u>	<u>Energia potencial de repulsão</u>
<u>U_T</u>	<u>Energia potencial total de interação</u>
<u>WHO</u>	<u>World Health Organization</u>

Lista de Símbolos

Ψ_{ζ}	:	Potencial zeta	[V]
Ψ_{δ}	:	Potencial de Stern	[V]
Ψ_0	:	Potencial de superfície	[V]
ε	:	Constante dielétrica relativa	[adimensional]
z_i	:	Carga do íon	[adimensional]
n_{i0}	:	Concentração volumétrica do íon	[mol.L ⁻¹]
k	:	Constante de Boltzmann	[J.K ⁻¹]
T	:	temperatura	[K]
κ	:	Parâmetro de Debye	[m ⁻¹]
r	:	Raio da partícula	[m]
D	:	Separação entre partículas	[m]
A	:	Constante de Hamaker	[J]
Ψ_{pc}	:	Potencial do plano de carga	[V]
n	:	Número de partículas	[unidade]
ρ	:	Densidade	[g.m ⁻³]
m	:	Massa da partícula	[g]
V_p	:	Volume da partícula	[m ³]
I	:	Força iônica	[mol.L ⁻¹]
λ	:	Condutividade elétrica	[μ S.cm ⁻¹]

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Bebidas instantâneas.....	1
1.2 Componentes de uma bebida instantânea.....	2
1.3 Turvadores para bebidas instantâneas em pó.....	5
1.4 Objetivos.....	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Dióxido de titânio.....	7
2.1.1 Empregos do TiO ₂	8
2.1.2 Aprovação de uso em produtos alimentícios.....	8
2.2 Estabilidade coloidal.....	10
2.2.1 Geração de cargas superficiais na partícula.....	10
2.2.2 Dupla camada elétrica.....	11
2.2.3 Potencial zeta.....	14
2.2.4 Teoria DLVO.....	15
2.2.5 Técnicas de estabilização coloidal.....	18
2.2.5.1 Estabilidade eletrostática.....	19
2.2.5.2 Estabilidade estérica.....	19
2.2.5.3 Estabilidade eletroestérica.....	21
2.3 Turvadores para bebidas a base de TiO ₂ na literatura.....	22
2.4 Uso de aditivos como dispersantes para suspensões de TiO ₂	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Formulação da base padrão de bebida instantânea.....	27
3.2 Materiais.....	28
3.3 Teste de dispersão do TiO ₂ em base aquosa.....	28
3.4 Potencial zeta.....	29

3.5 Estimativa do grau de separação entre as partículas de TiO ₂ considerando um sistema monodisperso de partículas esféricas.....	30
3.6 Simulação da curva de energia potencial de interação entre as partículas de TiO ₂	31
3.7 Preparação dos turvadores.....	33
3.7.1 Turvadores – Primeiro grupo de testes – Influência do processo.....	34
3.7.1.1 Turvador A.....	35
3.7.1.2 Turvador B.....	35
3.7.1.3 Turvador C.....	35
3.7.1.4 Turvador D.....	36
3.7.2 Segundo grupo de testes – Influência dos dispersantes.....	36
3.8 Análises de pH e viscosidade das dispersões.....	37
3.9 Nível de adsorção dos hidrocolóides empregados na superfície do TiO ₂	37
3.10 Análise granulométrica do TiO ₂ puro e dos turvadores.....	39
3.11 Análise de concentração de TiO ₂ nos turvadores.....	39
3.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.13 Análise visual de estabilidade dos turvadores do segundo grupo de testes.....	40
3.14 Turbidimetria dinâmica de varredura vertical (Turbiscan).....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 Características físico-químicas de superfície do TiO ₂ – Curva de Titulação Potenciométrica.....	42
4.2 Curva de energia potencial de interação entre as partículas do TiO ₂	45
4.3 Cálculo da distância de separação entre partículas de TiO ₂ na base para bebidas.....	48
4.4 Análise granulométrica do TiO ₂ usado.....	49
4.5 Teste de dispersão do TiO ₂ na base para bebidas.....	49

4.6	Influência do processo no desenvolvimento dos turvadores.....	51
4.6.1	Comparação das análises granulométricas dos turvadores do primeiro grupo de testes, antes e após a secagem.....	52
4.6.2	Análise de estabilidade (Turbiscan) do TiO ₂ puro.....	53
4.6.3	Análise de estabilidade (Turbiscan) do primeiro grupo de testes.....	54
4.7	Análises de pH e viscosidade dos turvadores.....	59
4.8	Análise de concentração de TiO ₂ nos turvadores.....	60
4.9	Nível de adsorção dos hidrocolóides nas partículas de TiO ₂	60
4.10	Imagem de microscopia eletrônica dos turvadores.....	61
4.11	Influência do tipo de dispersante usado.....	64
4.11.1	Análise visual dos turvadores do segundo grupo de testes.....	64
4.11.2	Identificação do turvador mais estável.....	66
5	CONCLUSÕES.....	73
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	ANEXOS.....	80
	ANEXO A – Análise granulométrica do turvador A (dispersão antes da secagem).....	81
	ANEXO B – Análise granulométrica do turvador A (re-disperso em base para bebidas).....	82
	ANEXO C – Análise granulométrica do turvador B (antes da secagem em <i>spray drier</i>).....	83
	ANEXO D – Análise granulométrica do turvador B (re-disperso na base para bebidas).....	84
	ANEXO E – Análise granulométrica do turvador C (antes da secagem em <i>spray drier</i>).....	85

ANEXO F – Análise granulométrica do turvador C (re-disperso na base para bebidas).....	86
ANEXO G – Análise granulométrica do turvador D (antes da secagem em <i>spray drier</i>).....	87
ANEXO H – Análise granulométrica do turvador D (re-disperso na base para bebidas).....	88
ANEXO I – Análise granulométrica do TiO ₂ puro disperso em água.....	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 Bebidas Instantâneas

As bebidas instantâneas, conhecidas popularmente como “suco de saquinho”, são produtos que imitam os sucos naturais. Tais preparados para bebidas instantâneas são constituídos basicamente por açúcar e/ou edulcorantes, acidulantes como ácido fosfórico ou, mais comumente ácido cítrico (GANSKE *et al*, 1969, p. 1), agentes tamponantes (como citrato de sódio), espessantes (como carboximetilcelulose, goma xantana), antiulectantes (como óxido de silício ou fosfato de cálcio), aromatizante, corantes e um agente turvador. Podendo ainda conter outros sais, como fosfato de sódio e potássio, com o intuito de criar uma bebida que é absorvida mais rapidamente pelo sistema digestivo por conter uma concentração eletrolítica adequada (STOKELY-VAN CAMP, 1970, p. 1). Encontram-se, também, produtos onde há propriedades funcionais devido à adição de proteínas de soro de leite e fibras solúveis (MACDONALD; CHASE; SPELMAN, 2008, p. 2). O baixo valor relativo das bebidas instantâneas, quando comparado ao das bebidas naturais, é o principal responsável pelo grande mercado desses produtos. De acordo com os dados de Euromonitor (2008), o mercado de bebidas instantâneas no Brasil cresceu 8,4% comparado a 2007, sendo que 81% dos consumidores pertencem às classes média e baixa. Tal mercado foi responsável por movimentar R\$ 2,2 bilhões em 2007.

Ingredientes como os espessantes e turvadores são utilizados com o intuito de conferir aspectos naturais às bebidas feitas pelos preparados em pó. Um produto sem viscosidade e sem turbidez é visto como artificial pelo consumidor. Como os preparados de bebidas instantâneas estão na forma de pó, seus componentes precisam estar no estado sólido. Quando é necessário o uso de algum aditivo na forma líquida, algum tipo de tecnologia deve ser usado, sendo as técnicas de microencapsulação, as mais utilizadas. Os aromatizantes, por exemplo, costumam ser encapsulados em matrizes pós, feitas através de secagem por *spray drying* (HUSSAIN, 1993, p. 2). Outras tecnologias de encapsulação são encontradas no mercado de aromatizantes, como as patentes do Ultraseal®, da Givaudan (DE ROOS; PERREN; SHERMAN, 2001) e o Durarome®, da Firmenich (MUTKA *et al*, 2000). A primeira baseia-se numa secagem por aspersão em *spray dryer*, tendo

como componente de matriz de encapsulação, um poliol (por exemplo, a sacarose ou o sorbitol). O uso desse composto torna a matriz de encapsulação mais rígida, diminuindo a perda dos compostos voláteis, assim como evitando a absorção de oxigênio e conseqüente oxidação do aromatizante. A tecnologia Durarome® baseia-se na técnica de extrusão de uma matriz de açúcar mais aromatizante, cristalizada em isopropanol. Essa técnica cria uma matriz bastante rígida e de estrutura cristalina evitando de forma eficaz a oxidação dos compostos aromáticos.

1.2 Componentes de uma bebida instantânea

Formulações de bebidas instantâneas podem variar consideravelmente. Isso ocorre devido ao público a que se destina o produto e, algumas vezes, por determinado apelo tecnológico ou funcional que o produto leva.

Cada ingrediente possui sua funcionalidade específica dentro do produto final (bebida já reconstituída). A seguir será explicada a funcionalidade dos ingredientes mais comumente utilizados nos produtos padrões de mercado. Os turvadores usados em tais bebidas serão discutidos num capítulo à parte. As especificações técnicas dos ingredientes usados neste estudo serão apresentadas no capítulo Materiais e Métodos.

- **Açúcar (malha 30/60 mesh)** – basicamente confere dulçor à bebida. Atualmente é comum o uso de edulcorantes artificiais, como aspartame, sacarina sódica ou acesulfame para reduzir o valor calórico da bebida. O uso de uma granulometria de 30-60 mesh é ideal para uma boa fluidez da mistura em pó e para sua solubilização. Granulometrias mais finas podem favorecer a formação de *cake* no sachê, e granulometrias mais grossas são difíceis de solubilizar.
- **Ácido Cítrico** – usado como acidulante. Bebidas contendo algum tipo de acidulante são preferidas pelo consumidor. O sabor ácido confere mais refrescância e características naturais de um suco de fruta. O ácido cítrico é o preferido em bebidas em pó, pois possui baixa higroscopicidade e sua acidez é

bastante característica de sucos de fruta, principalmente frutas cítricas, como limão, laranja e tangerina.

- **Citrato de Sódio** – atua como agente tamponante do meio. Devido ao uso de vários componentes numa formulação, para evitar variações consideráveis de pH no produto final, usa-se um citrato. Através do efeito do íon comum com o ácido cítrico, o citrato de sódio controla o pH da bebida final, mesmo quando outros componentes ácidos ou básicos são adicionados.
- **Carboximetilcelulose** – trata-se de um agente espessante. A textura dos alimentos, incluindo as bebidas, exerce um importantíssimo papel na percepção do sabor e odor (DELWICHE, 2004, p.142). A carboximetilcelulose confere viscosidade à bebida, aumentando a percepção do consumidor de algo semelhante a um produto natural. A carboximetilcelulose é um polieletrólito aniônico, feito da reação da celulose com hidróxido de sódio e ácido monocloroacético. Essa reação transforma os grupos hidroxila da cadeia de celulose em grupos carboximetil ($-H_2C-COOH$). Tais grupos carboxílicos reagem com o hidróxido de sódio presente originando sais de sódio solúveis em meio aquoso (HOEFLER, 1988, p. 2). O grau de dissociação dos grupos carboxila diminui com a redução do pH do meio, interferindo no aumento de viscosidade do produto. Nas bebidas instantâneas, cujo pH é ácido, o poder de viscosidade da carboximetilcelulose é reduzido. Porém, é suficiente para gerar a sensação de boca (*mouthfeel*) desejada, principalmente quando usado concomitantemente com outros espessantes. A Figura 1 mostra a estrutura da celulose e da carboximetilcelulose.

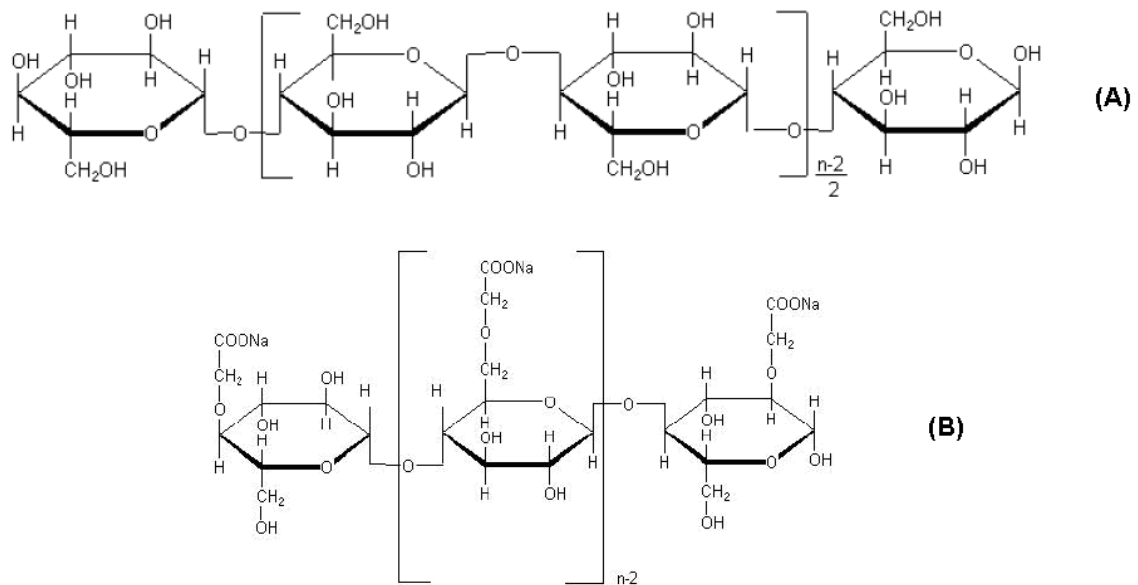


Figura 1 – Molécula de celulose (estrutura A) e molécula de carboximetilcelulose de sódio (estrutura B)

Fonte: (HOEFLER, 1988)

- **Goma Xantana** – Também atua como espessante. O uso concomitante com carboximetilcelulose fornece um efeito de preenchimento de boca (*mouthfeel*) melhor que quando os polímeros são usados sozinhos. A goma xantana é um polímero natural, biossintetizado pela bactéria *Xanthomonas campestris*. Sua estrutura química é um polissacarídeo contendo glicose, manose e ácido glucurônico. Contém resíduos acetato e piruvato, fazendo com que seja um polieletrólito aniônico (GARCÍA-OCHOA *et al*, 2000, p. 550). A Figura 2 ilustra a estrutura principal da molécula de goma xantana.

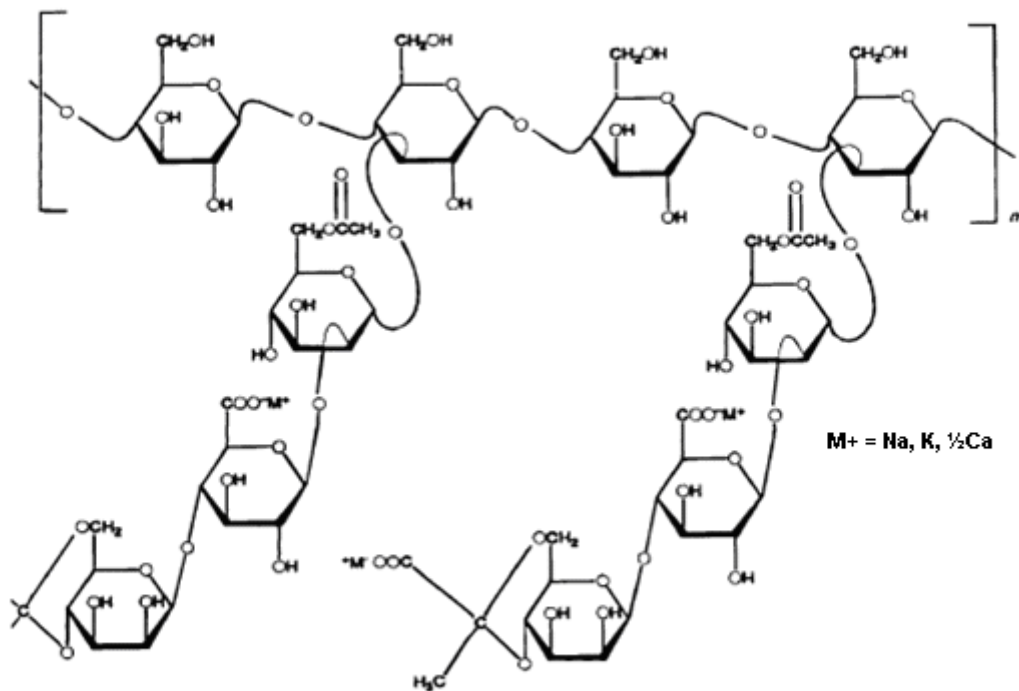


Figura 2 – Estrutura principal da goma xantana produzida pelo microorganismo *Xanthomonas campestris*.

Fonte: (GARCÍA-OCHOA, *et al*)

- **Fosfato Tricálcio** – é usado como agente *anti-caking* na mistura em pó. Possui propriedades anti-umectantes e melhora a fluidez do produto.

1.3 Turvadores para bebidas instantâneas em pó

São encontrados os seguintes tipos de turvadores em bebidas instantâneas em pó:

- Turvadores em pó a base de gorduras vegetais: são normalmente usadas as gorduras de palma ou de coco. Para tornar seus usos possíveis na aplicação, uma emulsão é feita com tais gorduras, usando um veículo como maltodextrina e/ou um agente encapsulante como goma arábica ou amido modificado. Essa emulsão é seca através de um processo de *spray drying* (COMMON, 1962, p. 1). Porém, esse tipo de agente turvador possui como problemas principais, o sabor rançoso que o produto desenvolve devido à

oxidação da gordura e o fato de tal gordura aumentar o valor calórico da bebida final, o que não é bem visto pelo consumidor.

- Turvadores inorgânicos: normalmente utilizado fosfato de cálcio ou dióxido de titânio (TiO_2). Esses produtos são aditivos bem aceitos pela legislação brasileira de alimentos (ANVISA - Resolução n. 386, 5 de agosto de 1999) e são inertes quanto a odor e sabor. O principal problema apresentado com o uso desses produtos é sua taxa sedimentação relativamente alta em meio aquoso. Quando usados na forma pura (HUFFMAN, 1986, p. 1), ou seja, sem uso de nenhuma tecnologia que diminua sua instabilidade, a sedimentação ocorre em poucos minutos, causando má impressão ao consumidor. O dióxido de titânio é o agente turvador mais utilizado, pois possui alto índice de refração, seu uso oral é toxicologicamente seguro e possui boa dispersabilidade em meio aquoso (MAIA, 2008).

Pode-se, ainda, encontrar produtos onde ambos os tipos de agentes turvantes (gordura vegetal e inorgânico) são usados na produção de um turvador para bebidas (CARLSON; COHAN; GRAY, 1972, p. 1). De acordo com essa patente, o uso de gordura vegetal melhora a chamada sensação de boca (*mouthfeel*) da bebida final.

O desenvolvimento de um turvador eficaz e estável (baixa taxa de sedimentação) é de bastante interesse à indústria de bebidas instantâneas. Alguns consumidores têm como hábito deixar a bebida em repouso no refrigerador para consumo posterior. Produtos que apresentam sedimentação (devido à sedimentação do agente turvador) são vistos como sendo de baixa qualidade pelo consumidor. Alguns produtos usando principalmente como agente turvante o dióxido de titânio têm sido desenvolvidos. Tais produtos são normalmente feitos dispersando-se o dióxido de titânio em água e posteriormente adicionando maltodextrina e gomas de acácia ou amidos modificados no meio. Tal produto é seco em *spray dryer*. Esses agentes turvadores possuem uma estabilidade na bebida final melhor que quando usado o dióxido de titânio puro (DIEDERIK, 2003, p. 1), (SERAFINO; YADLOWSKY; WITZEMAN, 1980, p. 1), (CHUANG; MACDONALD, 2000, p. 1). Porém, não se encontram estudos metódicos na literatura que identifiquem e quantifiquem os efeitos de dispersantes como a maltodextrina ou as gomas, ou mesmo outro aditivo. Os produtos obtidos e identificados como melhores durante um desenvolvimento são frutos de experiência, tentativa e erro do profissional da indústria.

1.4 Objetivos

Através do estudo dos conceitos teóricos que regem a estabilidade de dispersões coloidais, tais como, dupla camada elétrica da partícula, teoria DLVO, estabilidade por barreira eletrostática, estérica ou eletroestérica, compreender os fenômenos de superfície das partículas de dióxido de titânio quando dispersas em meio aquoso – mais precisamente uma base de bebida instantânea. E aplicando os conhecimentos de tais interações, somado ao uso de processos tecnológicos e análises de estabilidade através da técnica de turbidimetria dinâmica de varredura, desenvolver um turvador na forma de pó a base de dióxido de titânio que apresente maior estabilidade quando re-disperso numa bebida instantânea e identificar os pontos de processo e influência de aditivos que contribuem para sua estabilização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio puro é encontrado em três estruturas cristalinas principais (DIEBOLD, 2003, p. 66): rutilo, anatásio e broquita. Porém, apenas os dois primeiros são comercializados e possuem interesse tecnológico.

Segundo Maia (2008), as fontes minerais de dióxido de titânio que apresentam interesse econômico são:

- Ilmenita (FeTiO_2) – é o mais comum dos minérios de TiO_2 . Teoricamente possui 53% de TiO_2 , mas contém pequenas quantidades de magnésio e manganês e, em alguns casos, Fe_2O_3 em até 6%.
- Leucoxênio – trata-se de rutilo, anatásio ou mistura de ambos em granulometria muito fina. É encontrado com outros minérios de titânio.
- Rutilo (TiO_2) – constituído essencialmente de TiO_2 puro, mas pode conter até 10% de impurezas. Trata-se também de um mineral escasso.
- Anatásio – Também um minério de TiO_2 praticamente puro, encontrado em purezas acima de 98%. Trata-se de uma alteração do rutilo ou broquita. O Brasil possui o maior depósito de anatásio mundial.

- Perovskita (CaTiO_3) – contém de 38% a 58% de TiO_2 .
- Escória (*slag*) – Não se trata de um mineral. O *slag* é um subproduto gerado a partir de processos metalúrgicos para obtenção e refino de titânio. Esse material é comumente gerado no Canadá e na África do Sul e possui até 85% de TiO_2 .

2.1.1 Empregos do TiO_2

O dióxido de titânio é usado numa grande gama de tipos de produtos. As tintas são responsáveis pela utilização de cerca de 50% do dióxido de titânio produzido (MAIA, 2008). Também é empregado em catalisadores TiO_2 /Vanádio para oxidação seletiva e catalisadores baseados em micropartículas de ouro sustentadas por TiO_2 para oxidação de monóxido de carbono em baixas temperaturas (DIEBOLD, 2003, p. 39). Devido a sua característica semicondutora, o TiO_2 tem sido usado em células solares fotoquímicas de Gratzel (AGNALDO *et al*, 2006, p. 77) e também, de acordo com as pesquisas iniciadas por Fujishima e Honda (1972), TiO_2 tem sido empregado em eletrodos na fotólise da água para geração de H_2 e O_2 . Tem sido alvo também de várias pesquisas no campo da fotodecomposição de matéria orgânica em efluentes (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993, p. 417). Em cosméticos (HEWITT, 1999 apud DIEBOLD, 2003, p. 60) e também como aditivo em alimentos para conferir cor branca e opacidade em certos produtos (LOMER *et al*, 2000, p. 2339).

2.1.2 Aprovação de uso em produtos alimentícios

Até o ano de 2005, somente o anatásio era permitido para uso em produtos alimentícios. Neste mesmo ano, um trabalho em conjunto da *Food & Agricultural Organisation (FAO)* com a *World Health Organisation (WHO)* demonstrou que o rutilo é tão seguro para uso em alimentos quanto o anatásio. Baseado nesses estudos, a *European Food Safety Authority* autorizou o uso do rutilo se esse estiver dentro das especificações de pureza (vide Tabela 1) para ser considerado grau alimentício (FOCUS ON PIGMENTS, 2005, p. 7).

No Brasil, porém, o rutilo grau alimentício ainda não é encontrado no mercado. Dessa forma, este trabalho fixou-se apenas no anatásio para os estudos e ensaios.

A Tabela 1 apresenta as especificações de pureza do dióxido de titânio para ser considerado grau alimentício de acordo com a legislação brasileira.

Tabela 1 – Especificações do dióxido de titânio grau alimentício

«E 171—Dióxido de titânio:	
Sinónimos	Pigmento branco <i>CI</i> 6.
Definição	O produto é constituído essencialmente por dióxido de titânio puro na forma de anátase e ou rutilo, podendo ser revestido com pequenas quantidades de alumina e ou sílica com vista a melhorar as suas propriedades tecnológicas.
Classe	Corante inorgânico.
Número do Colour Index	77891.
EINECS	236-675-5.
Denominação química	Dióxido de titânio.
Fórmula química	<i>TiO</i> 2.
Massa molecular	79,88.
Composição	Teor de dióxido de titânio não inferior a 99%, expresso em produto isento de alumina e de sílica.
Descrição	Pó branco a ligeiramente colorido.
Identificação:	
Solubilidade	Insolúvel em água e em solventes orgânicos. Dissolve lentamente em ácido fluorídrico e em ácido sulfúrico concentrado a quente.
Pureza:	
Perda por secagem	Máximo 0,5% (após secagem a 105°C durante três horas).
Perda por incineração	Não superior a 1% relativamente ao produto isento de matérias voláteis (800°C).
Óxido de alumínio e ou dióxido de silício	Teor total não superior a 2%.
Matéria solúvel em <i>HCl</i> 0,5 <i>N</i>	Não superior a 0,5% para produtos isentos de alumina e de sílica; no caso de produtos que contenham alumina e ou sílica, não superior a 1,5% relativamente à forma comercializada.
Matérias solúveis em água	Teor não superior a 0,5%.
Cádmio	Teor não superior a 1 mg/kg.
Antimónio	Teor não superior a 50 mg/kg, após dissolução total.
Arsénio	Teor não superior a 3 mg/kg, após dissolução total.
Chumbo	Teor não superior a 10 mg/kg, após dissolução total.
Mercúrio	Teor não superior a 1 mg/kg, após dissolução total.
Zinco	Teor não superior a 50 mg/kg, após dissolução total.»

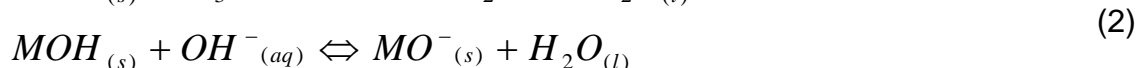
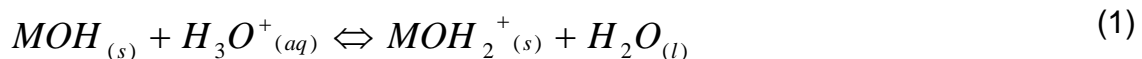
Fonte: ANVISA

2.2 Estabilidade coloidal

2.2.1 Geração de cargas superficiais na partícula

Partículas sólidas e cristalinas possuem em sua superfície vários átomos expostos e com seu número de coordenação incompleto. Essas partículas, devido à presença de tais insaturações, quando em contato com água, são submetidas à hidroxilação ou hidratação superficial. No caso dos óxidos, a reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) presentes no meio cria cargas de superfície positivas e negativas. Essas cargas serão as responsáveis pelos mecanismos eletrostáticos e de dispersão do óxido.

Sistemas onde o valor de pH está acima do ponto isoelétrico, fazem com que a superfície dos óxidos adquira cargas negativas pela predominância das hidroxilas presentes na solução. Em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, cujos grupos (-OH) dos óxidos regem com os grupos hidroxônio predominantes no sistema, a carga superficial da partícula do óxido será positiva. Isso gera um potencial elétrico superficial (ψ_0), que pode ser positivo ou negativo. Tal equilíbrio é mostrado nas equações abaixo:



Onde M corresponde ao íon metálico do óxido em que os grupos (-OH) estão ligados.

O valor de pH onde não há predominância de reações de hidroxilas nem de hidroxônios com a superfície da partícula, é chamado de ponto zero de carga (PZC) do material. Nesse valor, a partícula está na condição de neutralidade elétrica (PANDOLFELLI, *et al*, 2000, p. 33). O PZC pode ser facilmente medido através de curvas de titulação potenciométrica. Titula-se com NaOH ou HCl uma dispersão do óxido a ser testado em três ou quatro concentrações diferentes de um eletrólito indiferente (NaCl, por exemplo). O valor de pH onde as curvas se cruzam é o PZC

do óxido (RAIJ, 1973). Ele é específico para cada óxido metálico e seu valor depende do caráter elétrico da ligação Metal-Óxido (PARFITT, 1976, p. 416-417).

2.2.2 Dupla camada elétrica

As partículas, quando em meio aquoso, adquirem uma carga superficial devido às interações dos grupos de superfície com os íons do meio. Tal carga elétrica atrai os chamados contra-íons, que são os íons presentes no meio de carga oposta à da partícula. Esses contra-íons se adsorvem à superfície da partícula fortemente, criando a chamada camada de Stern. Essa camada de íons neutraliza parcialmente a carga da partícula e gera um potencial elétrico – potencial de Stern (ψ_δ) – de mesmo sinal da superfície da partícula. O grau de neutralização depende da valência e tipo desses íons.

A partícula, ainda contendo carga, atrai outros contra-íons, criando uma segunda camada, chamada camada difusa. Esses contra-íons estão fracamente ligados à partícula devido aos outros contra-íons da camada de Stern e ao movimento browniano das moléculas e dos próprios íons no meio. A carga de contra-íons na camada difusa é alta próxima à superfície da partícula e decai conforme aumenta a distância. Na camada difusa, encontra-se não somente contra-íons, mas há também os chamados co-íons, que são os íons de carga igual à da partícula (conseqüentemente, oposta aos contra-íons). A concentração dos co-íons na camada difusa, diferentemente dos contra-íons, aumenta de acordo com a distância da partícula. Em dada distância, a densidade de contra-íons e co-íons se iguala, nesse ponto há neutralidade elétrica do sistema. A região onde há o desequilíbrio de cargas, englobando a camada de Stern e a difusa é conhecida como dupla camada elétrica da partícula.

Quando a partícula se move no meio, leva junto de si uma nuvem de íons. Os íons da camada de Stern, como estão fortemente adsorvidos à partícula, se movem junto a ela. Num ponto bem próximo à camada de Stern, os íons não acompanham a partícula de forma rígida, criando uma superfície de cisalhamento com outros íons enquanto a partícula se movimentava. O potencial nesse ponto de cisalhamento é chamado de potencial zeta (ψ_ζ). O potencial zeta é um bom indicativo do potencial de Stern, por estar bem próximo a esse (PANDOLFELLI, *et al*, 2000, p. 36).

A Figura 3 mostra o esquema de uma partícula e suas camadas elétricas:

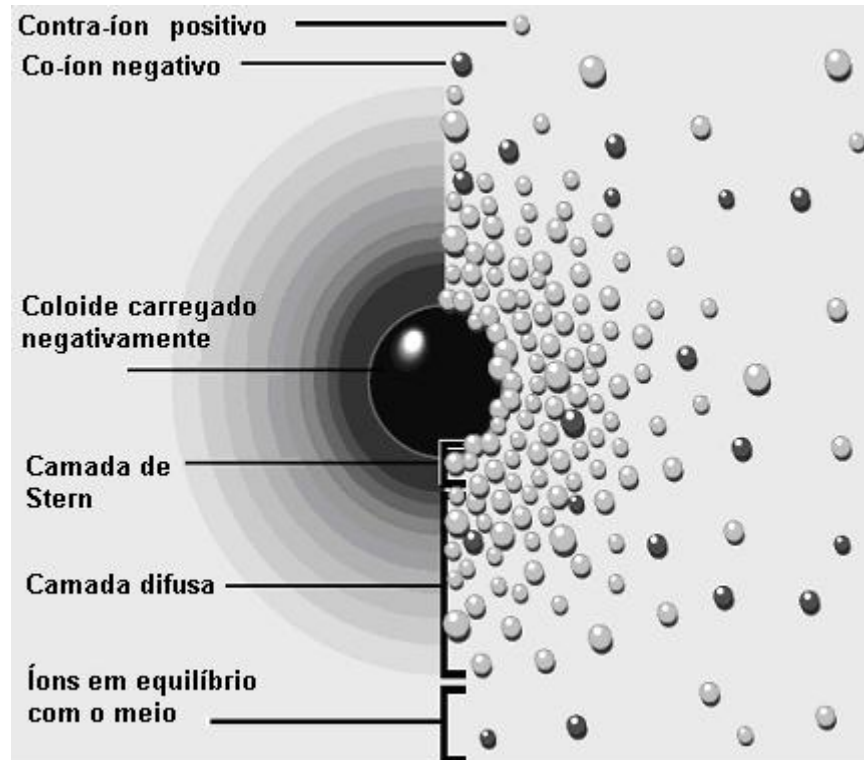


Figura 3 – Uma partícula carregada negativamente com os contra-íons e co-íons circundando-a. O esquema mostra as camadas elétricas que formam a dupla-camada.

Fonte: (ZETA-METER, 2009).

A Figura 4 indica o potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula:

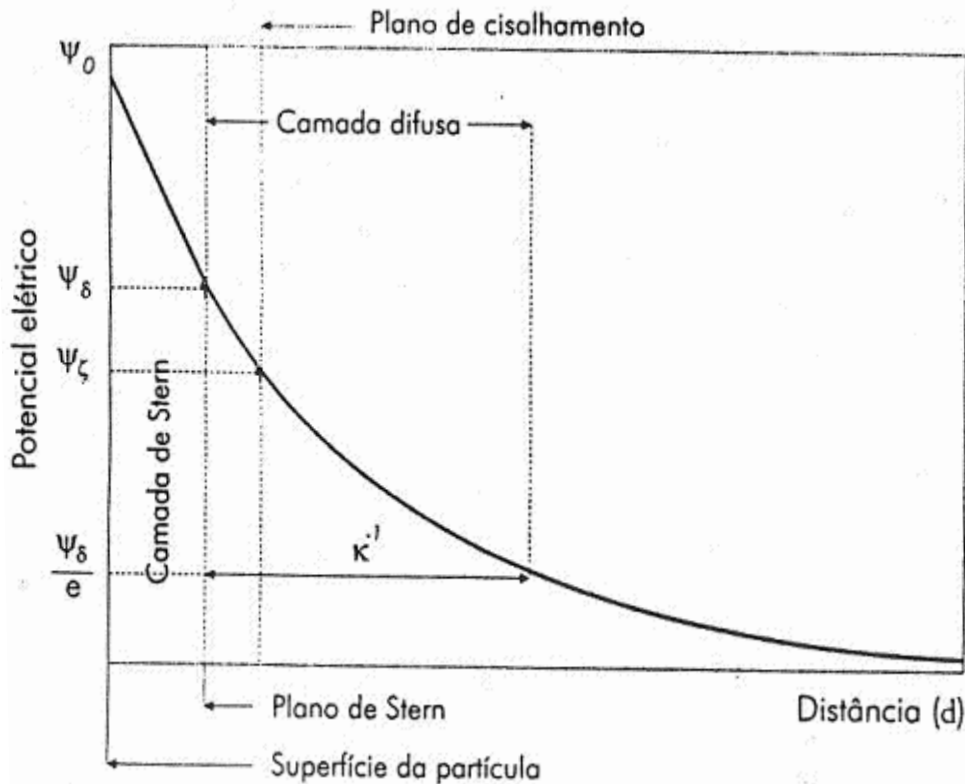


Figura 4 – Curva do potencial elétrico conforme o distanciamento da superfície da partícula. A figura também indica os pontos de ψ_ζ e ψ_δ , assim como a distância k^{-1} , indicando a espessura teórica da camada difusa.

Fonte: PANDOLFELLI *et al*, 2000

Na Figura 4, o ponto indicado como ψ_δ/e (potencial de Stern dividido por e neperiano) é o valor onde o potencial elétrico foi reduzido para aproximadamente 37% do potencial de Stern e está associado à distância do ponto limite da camada difusa.

Uma vez conhecido o potencial de Stern (ou o potencial zeta como indicativo desse) e algumas características do meio, como força iônica e permissividade, calcula-se a variação de potencial de acordo com o distanciamento da superfície da partícula. Usando a equação de Poisson-Boltzmann em uma dimensão, temos:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (3)$$

Sendo, ψ o potencial na distância x , ε a permissividade do meio (constante dielétrica), n_{i0} a concentração volumétrica de íons de valência z_i , e a carga elétrica unitária, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta (WILLIAMS, 1992).

Uma simplificação dessa equação, válida para potenciais de Stern baixos, é conhecida como aproximação de Debye-Huckel (PANDOLFELLI *et al*, 2000, p. 36) e é mostrada a seguir.

$$\psi = \psi_{\zeta} \exp(-kx) \quad (4)$$

Sendo:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon k T} \right) \quad (5)$$

O κ representa o parâmetro de Debye e seu inverso (κ^{-1}) equivale à espessura da camada difusa.

Verifica-se que o parâmetro que influencia o κ é a força iônica do meio ($\sum z_i^2 n_{i0}$). Assim, se deduz que quanto maior a somatória dos íons e suas valências, menor será o parâmetro κ^{-1} , indicando um decaimento mais acentuado do potencial da dupla camada elétrica da partícula. Isso é de bastante importância uma vez que partículas em soluções com alta concentração de eletrólitos terão o alcance de sua energia de repulsão diminuída devido ao efeito de compressão da dupla camada elétrica, facilitando a aproximação e conseqüente aglomeração e desestabilização da suspensão coloidal.

2.2.3 Potencial zeta

O ψ_{ζ} pode ser um indicativo da estabilidade de uma suspensão coloidal se a força iônica do meio não for alta o suficiente para reduzir de forma significativa a espessura da dupla camada elétrica. Uma forma clássica de medi-lo é através da técnica eletrocinética. Essa técnica baseia-se na mobilidade eletroforética das partículas quando um campo elétrico é aplicado numa suspensão, fazendo com que

as partículas migrem de uma região à outra. De acordo com o valor da velocidade de migração das partículas por um capilar e do potencial elétrico aplicado no sistema, assim como as características do meio dispersante (viscosidade, constante dielétrica), estima-se o valor do potencial zeta (HUNTER, 1993, p. 235-241).

Outra forma mais moderna de medição do ψ_ζ é através da técnica eletroacústica. De acordo com o trabalho realizado por O'Brien; Cannon; Rowlands (1995), quando um campo elétrico é aplicado num sistema coloidal, o movimento das partículas gera ondas sonoras. De acordo com a amplitude dessas ondas, é possível determinar o tamanho e o potencial zeta das partículas. O efeito é conhecido como ESA (*electrokinetic sonic amplitude*) e sua teoria teve início com o trabalho sobre os efeitos eletroacústicos de suspensões diluídas de partículas esféricas de O'Brien (1988) apud O'Brien; Cannon; Rowlands (1995, p. 406).

Quando um campo elétrico alternado é aplicado sobre uma suspensão coloidal, as partículas presentes adquirem um movimento oscilatório. Tal movimento, devido à diferença de densidade entre as partículas e o meio dispersante, gera uma área mais concentrada (mais densa) e outra mais rarefeita (menos densa) de partículas entre o eletrodo do equipamento. Esse efeito de transferência de quantidade de movimento em decorrência da diferença de densidade entre a fase dispersa e o meio de dispersão gera uma onda sonora (ESA) que é captada pelo transdutor do eletrodo e transformada em sinal elétrico.

O sinal ESA depende do tamanho médio das partículas, da diferença de densidade entre o meio dispersante e o material disperso, da concentração deste e do campo elétrico aplicado à suspensão. Através de um modelo matemático proposto por O'Brien (1988) apud O'Brien; Cannon; Rowlands (1995), o sinal ESA é convertido em potencial zeta.

2.2.4 Teoria DLVO

Dispersões coloidais são definidas como sendo uma mistura de partículas (sólida, líquida ou gasosa) numa fase dispersante. A fase dispersante não necessariamente deve ter estado físico diferente da fase dispersa – por exemplo, dispersões líquido-líquido (emulsões).

Uma característica que define uma dispersão coloidal é que as forças microscópicas de interações partícula-partícula e partícula-meio, tais como

interações eletrostáticas devem sobrepor as forças externas ao sistema, como a força gravitacional (WILLIAMS, 1992). É comumente adotado que sistemas coloidais são aqueles cujas partículas dispersas são menores que $1\mu\text{m}$ em, pelo menos, uma dimensão característica (HUNTER, 1993, p.1-3).

A estabilidade de uma suspensão coloidal, além da interação partícula-partícula, está intimamente ligada às interações partícula-meio dispersante. Sistemas onde a afinidade das partículas com o meio é bastante forte são chamados de liofílicos (atração pelo solvente). Dispersões liofílicas são termodinamicamente estáveis, pois a energia livre de Gibbs é menor quando o sistema está solvatado do que quando os componentes estão separados. Exemplos de colóides liofílicos são as dispersões de proteínas e polissacarídeos de cadeias relativamente pequenas. Quando numa dispersão, as partículas não possuem tamanha interação com o meio dispersante, são chamadas de liofóbicas (repulsão pelo solvente). Nos colóides liofóbicos as forças de van der Waals estão sempre presentes, fazendo com que as partículas tendam a se aglomerar. Sistemas liofóbicos são termodinamicamente instáveis e sua desestabilização depende apenas que as partículas vençam uma barreira energética de aproximação para se aglomerarem.

Na década de 1940, duas duplas de pesquisadores: Derjaguin-Landau (russos) e Verwey-Overbeek (holandeses) desenvolveram independentemente uma teoria onde a estabilidade de colóides liofóbicos poderia ser calculada em função de duas forças. A força atrativa entre as partículas e responsável pela aglomeração e conseqüente desestabilização da suspensão é a força de van der Waals (U_A , convencionalmente indicada com sinal negativo). A força responsável pela repulsão e estabilidade está diretamente relacionada à distância entre as partículas e são as forças elétricas de repulsão (U_R , convencionalmente indicada com sinal positivo). A soma dessas duas forças (U_T) indicará se o sistema é estável ($U_T > 0$) ou instável ($U_T < 0$). A condição onde a $U_T = 0$ (onde as forças de repulsão e atração se anulam) é o ponto limite que demarca a estabilidade do sistema.

A teoria criada sobre esses conceitos é conhecida como Teoria DLVO, em homenagem aos seus criadores (LINS; ADAMIAN, 2000, p. 5). E pode ser representada genericamente pela expressão:

$$U_T = U_A + U_R \quad (6)$$

A força de van der Waals é inversamente proporcional à distância de separação entre as partículas e depende das características do material disperso e do meio. A equação que calcula a energia potencial de atração entre partículas esféricas pode ser dada por:

$$U_A(D) = -\frac{Ar}{12D} \quad (7)$$

Sendo r , o raio da partícula; D , a distância de separação entre elas; e A , a constante de Hamaker, característica de cada material sólido e do meio.

Para o cálculo da energia de repulsão, será representada aqui uma expressão válida para condições práticas nas quais se verificam valores reduzidos de potencial zeta e geometria esférica (HIEMENZ, 1986 apud PANDOLFELLI *et al*, 2000 p. 39).

$$U_R(D) = \frac{r\epsilon\psi_\zeta^2}{12D} \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad (8)$$

Sendo κ , a constante de Debye e ϵ , a constante dielétrica do sistema

Unindo-se as duas expressões, encontra-se a energia potencial do sistema:

$$U_T = -\frac{Ar}{12D} + \frac{r\epsilon\psi_\zeta^2}{12D} \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad (9)$$

Da somatória das energias de atração (forças de van der Waals) e repulsão (eletrostática), pode-se criar uma curva de energia total de interação inter-partículas. Essa curva mostra se o sistema é estável ou não a determinadas distâncias entre partículas, considerando apenas as interações elétricas entre elas. A Figura 5 mostra um sistema onde em determinada distância as partículas mostram estabilidade eletrostática (V_{\max}). Porém, se as partículas vencerem tal barreira energética através da redução da distância entre elas – pode-se conseguir isso

aumentando a concentração de partículas no sistema – as forças atrativas vencem (mínimo primário), coagulando o sistema. Da mesma forma, a uma distância longa, as forças de atração também são mais significativas que as de repulsão, criando um mínimo secundário. Contudo, nesse ponto os aglomerados formados são mais fracos, podendo ser desfeitos através de uma leve agitação do sistema.

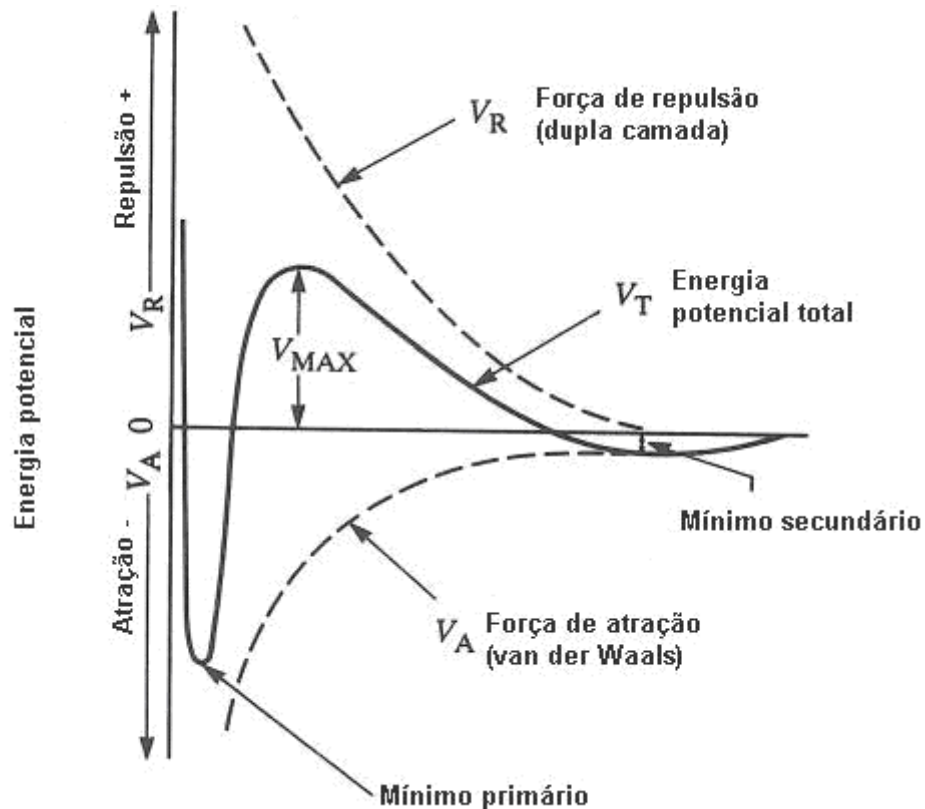


Figura 5 – Energia total de interação em função da distância da superfície da partícula

Fonte: WILLIAMS (1992 p. 16)

2.2.5 Técnicas de estabilização coloidal

Suspensões coloidais de partículas liofóbicas são sistemas termodinamicamente instáveis, dessa forma, mesmo um sistema aparentemente estável, sofrerá algum tipo de separação com o passar do tempo. Para que tal sistema apresente um tempo maior de separação, é necessário que suas características apresentem alguma vantagem energética para que o sistema se

mantenha estável dentro do período de tempo considerado adequado à aplicação a que se destina (HUNTER, 1993, p. 5-6).

Para se controlar a estabilidade de sistemas coloidais, três métodos são utilizados: técnicas de estabilização eletrostáticas, estérica e uma técnica que engloba os dois efeitos anteriores, chamada de eletroestérica.

2.2.5.1 Estabilidade eletrostática

Como mostrado na Figura 5, para que um sistema esteja estabilizado eletrostaticamente, sua energia total de interação entre partículas deve ter sinal positivo (indicando que a energia de repulsão é maior que a de atração). Isso ocorrerá se o potencial de Stern, mensurado através do potencial zeta, possuir magnitude suficiente para, pelo menos, anular as forças de atração entre partículas. O pH do sistema influencia diretamente o potencial zeta, e a concentração iônica, o decaimento do potencial elétrico da dupla camada (PANDOLFELLI *et al*, 2000, p. 40-42). O aumento do ψ_ζ influencia diretamente na curva de energia potencial total de interação, conforme pode ser visto na equação (9). A concentração iônica, por sua vez, influencia diretamente o decaimento da curva de energia potencial de repulsão. Quanto maior a força iônica do meio, maior será a compressão da dupla camada elétrica da partícula, diminuindo o alcance das forças de repulsão (PANDOLFELLI *et al*, 2000, p. 40-41).

As formas de se trabalhar apenas com estabilidade eletrostática implicam em alterações de pH e concentração iônica do sistema. Dependendo do caso, as alterações físico-químicas do meio não são possíveis. Um exemplo, seria uma bebida instantânea, cujo valor de pH e composição não podem sofrer alterações perceptíveis aos consumidores.

2.2.5.2 Estabilidade estérica

Quando um polímero neutro se adsorve à superfície da partícula em suspensão, cria uma barreira física entre as partículas, dificultando sua aproximação e conseqüente aglomeração. A molécula do polímero precisa, porém, conter grupos funcionais compatíveis com os sítios superficiais das partículas, assim como possuir afinidade com o meio dispersante para que sua cadeia se projete em direção ao

solvente, garantindo uma espessura significativa da camada de revestimento. Segundo Williams (1992), dois efeitos são responsáveis pela repulsão devido ao efeito estérico. O primeiro é devido ao aumento da pressão osmótica entre as camadas de polímero quando as partículas se aproximam, aumentando a repulsão entre elas. O segundo efeito é entrópico e ocorre também pela proximidade das camadas poliméricas. Quando próximas umas das outras, a energia livre de interação aumenta, da mesma forma, repelindo as partículas para uma configuração mais estável.

Se o polímero escolhido possuir uma afinidade muito grande com a superfície da partícula e uma afinidade não tão grande com o meio de dispersão, a estrutura polimérica pode se aderir fortemente à partícula numa configuração quase plana. Isso pode causar uma diminuição da espessura da barreira estérica, prejudicando sua eficiência. Para que o efeito seja otimizado, o polímero precisa ter afinidade com o dispersante para que sua estrutura se projete ao meio, aumentando assim o grau de atuação da barreira. Porém, em polímeros cujo peso molecular é alto, é comum haver a formação de *bridging* (adsorção simultânea de uma única cadeia polimérica em mais de uma partícula), podendo favorecer a floculação da dispersão. Em alguns casos particulares, tal efeito pode ser positivo. Efeitos de gelificação (aumento de viscosidade onde o sistema se torna semi-sólido), por exemplo, podem ser interessantes em determinadas aplicações tecnológicas. (PANDOLFELLI *et al*, 2000, p. 46).

A barreira polimérica evita que as partículas se aproximem suficientemente ao ponto de se aglomerarem em torno do mínimo primário. Os aglomerados formados pela aproximação em torno do mínimo secundário são fracos e podem ser desfeitos com agitação do meio. A Figura 6 mostra a barreira física que a camada de polímero cria, evitando a aproximação das superfícies das partículas a ponto de se aglomerarem no mínimo primário.

Uma combinação de polímeros também pode ser interessante. Pode-se usar um polímero com forte afinidade à partícula para servir como âncora ao segundo polímero. Esse, por sua vez, deve possuir uma extremidade de sua molécula com forte afinidade ao primeiro polímero e o restante de sua molécula, grande afinidade ao meio. Tal mecanismo é chamado de *layer-by-layer*. (HUNTER, 1993, p.119-120).

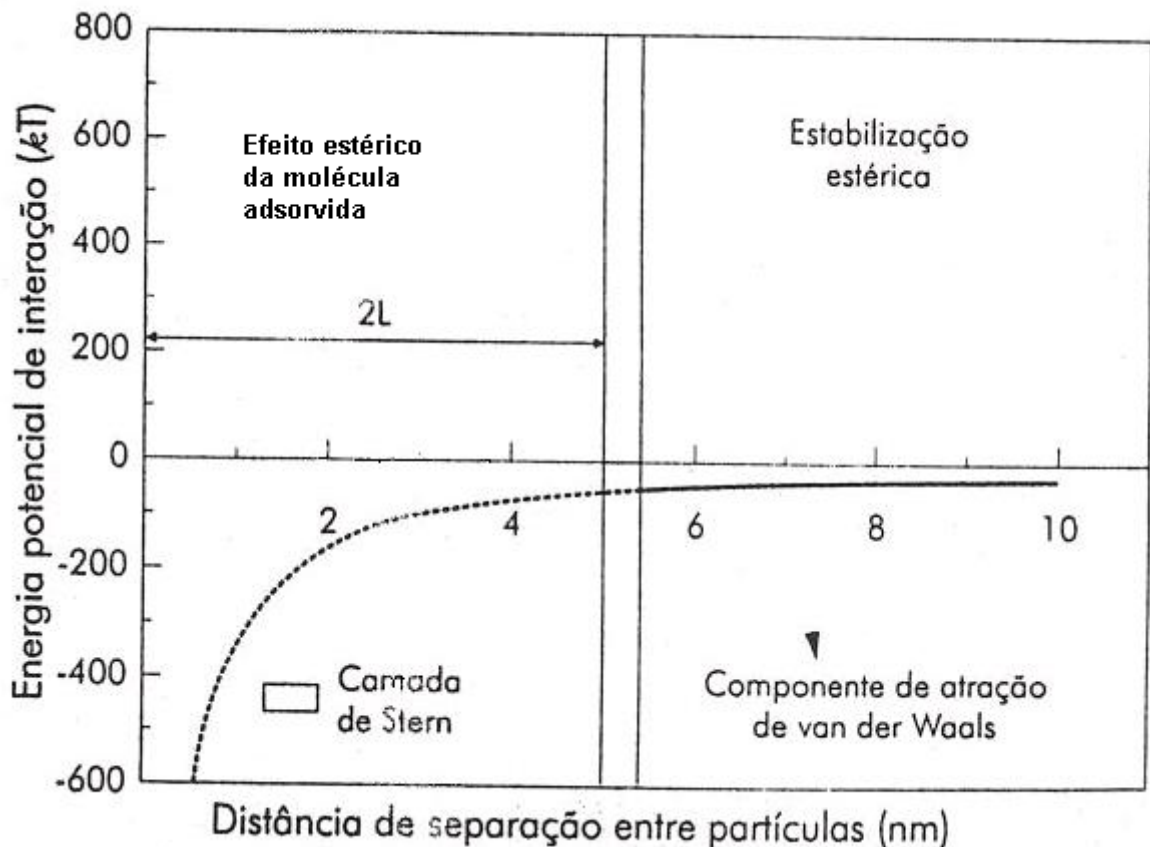


Figura 6. Efeito da estabilização estérica sobre a curva de energia potencial de atração.

Fonte: PANDOLFELLI *et al*, 2000

2.2.5.3 Estabilidade eletroestérica

Quando uma molécula com grupos ionizáveis se adsorve à partícula, essa pode lhe conferir, além de uma estabilidade estérica, devido ao aumento da dificuldade de aproximação das partículas pelo efeito osmótico, também um efeito eletrostático, devido aos grupos ionizáveis de sua estrutura. Moléculas como citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, chamadas de polieletrólitos, são usadas para esse fim.

Neste mecanismo, a carga superficial da partícula é influenciada pelas características da molécula adsorvente. A superfície da partícula, além de reagir com meio dispersante, onde as cargas superficiais de caráter eletrostático são formadas, reage também com a molécula carregada eletricamente. Sua carga superficial será então o resultado dessas interações.

Para uma suspensão onde não há moléculas cuja estrutura apresente grupos ionizáveis, – por exemplo, uma suspensão contendo apenas HCl, NaOH ou NaCl – o valor de pH onde a superfície da partícula é neutra (cargas positivas e negativas em equilíbrio) é chamado de ponto de carga zero (PCZ). No caso de suspensões onde há a presença de moléculas contendo grupos ionizáveis – por exemplo, citratos, fosfatos ou goma arábica – a carga superficial das partículas passa a depender da adsorção de tais moléculas. Esses adsorventes deslocam o potencial de superfície das partículas para valores mais ácidos ou mais básicos, dependendo de seu caráter. É chamado de ponto isoelétrico (PIE), o valor de pH onde o potencial zeta da partícula é nulo. (PANDOLFELLI *et al.*, 2000, p. 51)

Um ponto importante no mecanismo de estabilização eletroestérico é que após a adsorção das moléculas à superfície da partícula, o potencial elétrico de superfície, que no caso puramente eletrostático, coincide com a superfície da partícula, passa a ser considerado o potencial elétrico da camada externa das moléculas adsorventes, chamado de potencial de plano de carga (ψ_{pc}). A curva de energia potencial de repulsão sofre um deslocamento equivalente à espessura dessa camada. Contudo, a curva de energia de atração não é afetada, pois as forças de van der Waals são governadas pela interação dos dipolos dos átomos das partículas. A curva de energia potencial de repulsão passa então a ter uma maior influência sobre a curva da energia potencial total de interação. (ISRAELACHVILI; WENNERSTROM, 1996 apud PANDOLFELLI *et al.*, 2000, p. 53).

2.3 Turvadores para bebidas a base de TiO₂ na literatura

Foram encontradas seis diferentes patentes na literatura que citam o uso do dióxido de titânio como componente de turvadores para bebidas instantâneas em pó. Essas patentes descrevem processos onde, de acordo com seus autores, o grau de estabilidade e/ou o poder turvante dos turvadores desenvolvidos são maiores quando comparados com o uso de TiO₂ puro na bebida.

Carlson; Cohan; Gray (1972) são os primeiros a citar o desenvolvimento de um turvador usando como um dos componentes o TiO₂. Nessa patente, o dióxido de titânio é usado concomitantemente com gorduras vegetais. Em um dos exemplos da patente, uma dispersão contendo 6,7% de óleo hidrogenado de coco, 1,97% de dióxido de titânio, 31,27% de goma arábica e 60,08% de água foi feita, sob agitação

forte, dissolvendo-se a goma arábica na água, acrescentando o óleo hidrogenado de coco previamente fundido e, a essa mistura, foi adicionado o dióxido de titânio. A dispersão foi homogeneizada num homogeneizador de alta pressão tipo Gaulin de dois estágios a pressões de 2200 psi no primeiro mais 500 psi no segundo estágio. O produto homogeneizado foi seco em *spray dryer*. Para se comparar o efeito turvante do produto obtido, uma dispersão a 0,075% do turvador teve sua turbidez medida. O resultado do turvador contendo dióxido de titânio teve uma turbidez de 300 unidades Klett (aproximadamente 25% de transmitância), medido usando um filtro de número 66. Em comparação, turvadores similares, porém sem conter dióxido de titânio, tiveram entre 180 (aproximadamente 40% de transmitância) a 240 (aprox. 30% de transmitância) unidades Klett de turbidez.

Em 1980, Serafino; Yadlowsky; Witzeman descrevem uma patente onde o único agente gerador de turbidez é o dióxido de titânio. O turvador criado contém a seguinte formulação em base seca: 2,74% de TiO_2 , 95,89% de maltodextrina DE 10 e 1,37% de goma xantana. O propósito de uso da goma xantana é aumentar a viscosidade da bebida final, melhorando o *mouthfeel*. A patente não cita que tal goma é usada com a finalidade de aumentar a estabilidade do turvador. O processo baseia-se na prévia dissolução da maltodextrina e goma xantana, seguido da adição de TiO_2 . Antes da alimentação no *spray dryer*, a dispersão é homogeneizada em Gaulin a 2000 psi + 300 psi com o intuito de misturar melhor a dispersão e promover a quebra dos aglomerados. Esta patente é a primeira a mencionar que o processo de pré-dispersar os componentes da formulação do turvador e posteriormente pulverizar tal dispersão em *spray*, melhora de forma muito significativa a estabilidade do dióxido de titânio do que quando os mesmos ingredientes são usados diretamente na bebida sem um prévio processamento. O produto obtido foi testado contra o turvador descrito por Carlson; Cohan; Gray (1972). Duas formulações de bebida instantânea contendo os mesmos ingredientes, exceto pelo turvador, foram preparadas. Quanto à opacidade, ambas as bebidas tiveram o mesmo comportamento, quanto à sensação resultante de *mouthfeel*, de acordo com avaliação de um painelista sensorial, verificou-se um padrão de similaridade. Quando deixadas em repouso, após 24h a bebida contendo o turvador a base de gordura e TiO_2 apresentou sedimentação e perda da turbidez, em comparação, o produto feito somente com TiO_2 não apresentou sedimentação aparente e sua turbidez foi mantida.

Usando os mesmos processos e com a mesma intenção em desenvolver um produto que forneça turbidez e aumente a viscosidade de uma bebida instantânea, descritos por Serafino; Yadlowsky; Witzeman (1980), outra patente foi publicada por Mezzino; Chuang (1985), substituindo somente a goma xantana por pectina como agente controlador de viscosidade. As proporções dos componentes descritos na formulação desse produto são: 2,74% de TiO_2 , 95,89% de maltodextrina e 1,37% de pectina.

Huffman (1986) descreve o processo da preparação de uma mistura em pó para bebida instantânea onde o dióxido de titânio é misturado previamente com ácido cítrico, corantes, aromas e gomas (como xantana, carboximetilcelulose, pectina ou goma arábica) a seco. Após misturar cerca de 9 minutos tal mistura previa em misturadores do tipo Ribbon Blender, o açúcar é adicionado e a mescla de pós é misturada por mais 9 minutos. O autor descreve que a turbidez da bebida final, após reconstituição, é mantida por 48h.

Um processo de produção de um turvador a base somente de TiO_2 , usando como “agente de suspensão”, a goma arábica e como “agente de espaçamento”, a maltodextrina, foi descrito por Chuang; Macdonald (2000). Nessa patente, os autores afirmam que a ordem em que os ingredientes são adicionados à água é crucial para boa performance do turvador. O dióxido de titânio deve ser primeiramente disperso na água através de agitação com alta taxa de cisalhamento por cerca de 30min. Somente após isso, a maltodextrina DE 15 e a goma arábica podem ser adicionadas e a agitação é mantida por mais 30min. O produto é então seco em *spray dryer*. De acordo com a patente, a ordem de adição da maltodextrina e da goma, após a prévia dispersão do TiO_2 , não influencia na qualidade do turvador. A formulação com boa performance citada na patente contém a seguinte proporção em base seca: 24,5% de TiO_2 , 54,2% de maltodextrina DE 15, 19,3% de goma arábica e 2% de fosfato tricálcio (adicionado após a secagem do produto). De acordo com um dos testes citados, a ordem de adição dos componentes foi alterada. Nesse exemplo, a maltodextrina e a goma arábica foram primeiramente solubilizadas, seguidas pelo dióxido de titânio. Porém, o teor de TiO_2 nessa formulação foi de 19%, sendo o teor de goma arábica igual a 19% e de maltodextrina, 60%. Para essa formulação, os autores mencionam que a taxa de sedimentação (0,25cm após 48 horas) foi igual a do teste onde o dióxido de titânio foi o primeiro ingrediente a ser disperso, porém, devido à menor concentração de TiO_2 na formulação, o produto apresentou menor

turbidez (70% de transmitância) também quando comparado contra o outro teste (45% de transmitância). Os ensaios de estabilidade foram feitos usando um cone de Imhoff graduado. Ao final do tempo estipulado para o teste (48h), a altura de sedimento no fundo do cone foi medida. De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir, então, que a ordem de preparação pode ser alterada se o teor de TiO_2 for reduzido.

Por último, Diederik (2003) descreve um turvador tendo como teor de TiO_2 em base seca igual a 25%. O processo, diferentemente do descrito por Chuang; Macdonald (2000), fornece instruções de solubilizar previamente a maltodextrina e a goma arábica, seguido da dispersão do dióxido de titânio. É enfatizado, porém, que a relação TiO_2 :goma arábica deve ser maior que 1:0,9 em base seca; mais precisamente, a razão de 1:3. A formulação principal descrita em base seca na patente constitui em: 60% de goma arábica, 20% de maltodextrina DE 10 e 20% de sacarose. Para a preparação de tal turvador, dissolve-se a goma arábica, maltodextrina e sacarose em água quente sob agitação por 30min. Após resfriamento à temperatura ambiente, agrega-se o TiO_2 e homogeneiza-se a dispersão em Ultraturrax T50 a 10.000 rpm durante 3 min. O produto é então seco em *spray dryer*.

De acordo com a literatura encontrada sobre a produção de turvadores contendo dióxido de titânio, a relação de TiO_2 e dispersante, o processo de fabricação e o tipo de dispersante usado, influenciam na estabilidade do turvador. Não se encontra, porém, um estudo que indique o grau de influência dessas variáveis. Este trabalho pretende concluir quais variáveis de processo interferem na qualidade do turvador final, assim como a influência do tipo de dispersante usado.

2.4 Uso de aditivos como dispersantes para suspensões de TiO_2

Apesar de não se encontrar trabalhos detalhados (além de patentes) na literatura sobre estabilidade de dióxido de titânio quando usado em alimentos, mais precisamente, bebidas, encontram-se trabalhos científicos que estudam o uso de determinados aditivos como dispersantes em suspensões de TiO_2 . Como o seu uso é bastante significativo na indústria de tintas, tais trabalhos, em sua maioria, dirigem-se a esse fim. Porém, o conceito e as conclusões tiradas de tais trabalhos, podem ajudar quando usados em outros tipos de aplicação do dióxido de titânio.

Uma patente desenvolvida por Smith (1994), mostrou que o uso de um surfactante do tipo poliglicosídeo de alquila numa formulação de tinta em base aquosa, atuou como dispersante do TiO_2 da fórmula.

Clayton (1998) demonstrou que o uso de um polímero não iônico de alto peso molecular (o artigo não informa qual polímero foi usado) criou uma barreira estérica nas partículas de TiO_2 dispersas em base aquosa de tinta. Em comparação com aditivos aniônicos, os polímeros não iônicos demonstraram melhor eficácia em meios com alta força iônica.

O uso de 2-hidroxi-etilcelulose (HEC) diminuiu a tensão de escoamento de uma suspensão em condição próxima ao ponto isoelétrico do TiO_2 . De três tipos de HEC com massas molares diferentes (15.000, 90.000 e 720.000 unidades de massa atômica), o polímero com maior massa molecular (720.000) mostrou ser o mais eficaz na dispersão do dióxido de titânio. O efeito foi interpretado como sendo o desenvolvimento de uma barreira estérica entre as partículas. Mesmo sendo usado um polímero de alta massa molecular, não foi observado fenômenos de *bridging* no sistema (CHANDRAMALAR *et al*, 2000).

Leong *et al* (2001), usando goma arábica como aditivo em suspensões de Al_2O_3 , ZnO_2 e TiO_2 , verificou que em $\text{pH} > 5$, a goma arábica contribuía no aumento da tensão escoamento das dispersões de Al_2O_3 e ZnO_2 . Isso foi atribuído ao efeito de *bridging* das moléculas da goma, pois em pH próximo da neutralidade ou alcalinos, os grupos carboxilas da goma estão dissociados, contribuindo para o efeito de *bridging*. Em contraste, em $\text{pH} < 5$, o uso de goma arábica diminuiu a tensão de cisalhamento de suspensão de TiO_2 . Nesse caso, como os grupos carboxilas não estão dissociados, o efeito predominante foi interpretado como sendo estérico.

Partículas nanométricas - de 2 a 200nm - de TiO_2 tiveram sua superfície modificada com o uso de polímeros hidrofílicos contendo grupos carboxilas, como por exemplo, carboxietilcelulose e ácido poliacrílico. De acordo com a patente desenvolvida por Sonezaki *et al* (2006), as nanopartículas de TiO_2 foram tratadas a quente (80-220°C) com solução aquosa do polímero. Isso resultou na reação dos grupos carboxila da estrutura polimérica com as hidroxilas da superfície do dióxido de titânio. As partículas com suas superfícies alteradas foram separadas e purificadas para uso posterior. A confirmação da ligação éster entre as partículas e o polímero pôde ser confirmada com análise de espectroscopia de infravermelho

através da visualização de absorção no espectro na faixa de comprimento de onda entre 1700 e 1800 cm^{-1} , característica da ligação tipo éster. Esse tratamento de superfície promoveu melhoras na re-dispersão e estabilidade das partículas mesmo em sistemas cujo pH era próximo do PIE do TiO_2 usado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Formulação da base padrão de bebida instantânea

Como os componentes da formulação da bebida em pó podem influenciar nas características de dispersão e estabilidade do TiO_2 , viu-se a necessidade de fixar uma fórmula para o preparado em pó, dita “padrão”, para os estudos deste trabalho. Essa formulação foi cedida pelo laboratório de desenvolvimento e aplicação da Givaudan do Brasil. Sua composição consiste em ingredientes básicos da grande maioria de preparados em pó para bebidas comumente encontradas no mercado. A forma de preparação baseia-se somente na pesagem de todos os ingredientes, sem uma ordem pré-estabelecida, num recipiente adequado como um béquer de vidro.

Tabela 2 – Base padrão de bebida instantânea. Cada sachê de 120g é diluído para 1L de água

Ingrediente	Quantidade (g)
Açúcar (malha 30/60)	115,5
Ácido Cítrico	3,5
Citrato de Sódio	0,5
Carboximetilcelulose (9H4XF)	0,1
Goma Xantana	0,1
Fosfato Tricálcio	0,3
Total	120

3.2 Materiais

O dióxido de titânio usado nos testes foi do tipo anatásio, fabricante WE International, mínimo de 99% de pureza e tamanho de partículas $0.3\mu\text{m} \pm 0.05$.

Para a preparação da base padrão de bebida instantânea de acordo com a formulação da Tabela 2, foi utilizado:

Açúcar cristal malha 30/60 mesh, fabricante Usina São João; goma xantana F200, fabricante Deosen Biochemical LTDA; carboximetilcelulose Denvercel FG-2404E, pureza min. 99,5%, grau de substituição 0,80-0,95, fabricante Denver; ácido cítrico anidro, pureza min. 99,50%, fabricante Tate Lyle; citrato de sódio (citrato trissódico dihidratado USP), pureza min. 99,00%, fabricante Tate Lyle; fosfato tricálcico, pureza (cálcio) 34,0%-40,0%, fabricante Fosmix.

Para dissolução da base em pó, dispersão dos turvadores e preparação dos mesmos, foi utilizada água deionizada com as seguintes características físico-químicas: pH de $5,7 \pm 0,1$ e condutividade elétrica (λ) de $2,0 \mu\text{S}/\text{cm}$.

O HCl e o NaOH utilizados para a análise do potencial zeta foram grau analítico PA.

Os testes dos turvadores foram preparados usando goma arábica senegal (IRX 29345) fabricante CNI, pH de solução 25% igual a 4,4 e viscosidade a 25% em água igual a 90mPa.s; maltodextrina de milho, nível de dextrose equivalente igual a 10% (Mor-rex 1910), fabricante Corn Products.

3.3 Teste de dispersão do TiO_2 em base aquosa

Todos os componentes da base padrão para bebidas em pó de acordo com a Tabela 2 foram pesados num recipiente de vidro, 1L de água deionizada foi adicionado e a mistura foi agitada com auxílio de um agitador mecânico (Fisatom, modelo 713) até completa dissolução de todos os ingredientes (aproximadamente 1 minuto). Num erlenmeyer de 250mL foi pesado 0,02g de dióxido de titânio puro. Em seguida, adicionou-se 100mL da base de bebidas reconstituída e através de agitação magnética, misturou-se o produto durante 20 segundos. Mediu-se o índice de transmitância através de um espectrofotômetro HATCH, modelo DR/2010 no comprimento de onda de 580nm. O produto foi colocado num tubo de ensaio e esse fotografado para demonstração dos resultados observados.

Outro ensaio para verificar se uma prévia dispersão do TiO_2 em água e posterior adição desta dispersão na base para bebidas poderia afetar o grau de turbidez e estabilidade foi realizado dispersando-se 0,02g de TiO_2 em 10mL de água deionizada, e a esta dispersão, agregou-se 90mL da base para bebidas reconstituída seguindo o mesmo processo descrito acima, porém a dissolução dos ingredientes foi feita com apenas 900mL de água. O produto teve seu índice de transmitância medido e a suspensão foi fotografada. O intuito deste teste é verificar, antes de iniciar os experimentos de desenvolvimento de turvadores em pó, se o conceito da prévia quebra dos aglomerados do TiO_2 puro antes de adicioná-lo na bebida, influenciaria sua turbidez e estabilidade.

3.4 Potencial zeta

Para a realização de estudo sistemático buscando-se analisar o efeito do pH sobre a distribuição de cargas superficiais do TiO_2 , aqui expresso pelo valor do potencial zeta, utilizou-se um analisador modelo Zeta Probe fabricado pela Colloidal Dynamics. A técnica utilizada pelo equipamento é a eletro-acusto-forética. O sistema opera de forma integrada com doseamento através de bureta digital, sendo a operação remota através de software. O equipamento possibilita a determinação simultânea do sinal acústico gerado (ESA), do pH, da condutividade e da temperatura do sistema analisado. O modelo matemático utilizado pelo software para a conversão dos dados experimentais de mobilidade eletroforética em potencial zeta foi o proposto por O'Brien; Cannon; Rowlands (1995). A calibração do equipamento foi feita usando-se uma solução padrão de $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ de pH 4,5 e condutividade $0,25\text{S/cm} \pm 0,01$ a 25°C .

Para a criação de uma curva do potencial zeta do anatásio utilizado neste estudo em função do pH, preparou-se uma dispersão equivalente a 2% em massa de TiO_2 . Não foi efetuado nenhum pré-ajuste do pH do sistema sendo que o valor inicial atingido na condição de equilíbrio (após 1h) correspondeu a 7,15. Essa suspensão foi colocada no copo de análise do equipamento, juntamente com os eletrodos de temperatura, pH e ESA. O sistema foi ajustado para que as leituras de pH varressem a faixa de 2 a 12, mediante adição de soluções de HCl e NaOH a concentração de 0,5M. A taxa de adição das soluções de NaOH e HCl foi de 0,05mL a cada 5 minutos.

3.5 Estimativa do grau de separação entre as partículas de TiO₂ considerando um sistema monodisperso de partículas esféricas

Supondo-se que a fase dispersa (turvador) seja constituída por uma distribuição monodispersa de partículas dispendo de morfologia esférica com diâmetro característico de aproximadamente 0,3 µm e que estas estejam distribuídas de forma uniforme e equiespaçada no volume de dispersão, torna-se possível a realização de cálculos para estimativa da distância de separação entre as partículas baseada no raciocínio descrito em seguida. Para efeito de cálculo considerou-se uma concentração de sólidos igual a 0,02g/100mL.

Sendo o volume de uma esfera calculada de acordo com a fórmula:

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \quad (10)$$

E considerando r igual a 0,15µm, ou seja, $1,5 \cdot 10^{-5}$ cm. O volume de cada partícula é calculado como sendo igual a $1,4 \cdot 10^{-14}$ cm³. O valor de n (número de partículas) é calculado conhecendo-se a densidade real do TiO₂ (3,9g/cm³) (CATÁLOGO ALDRICH, 2004, p. 1789) e a massa total de partículas incorporada a um volume pré-definido de amostra.

Usando a seguinte fórmula, o número de partículas dispersas pode ser encontrado:

$$\rho = \frac{m}{n \cdot V_p} \Rightarrow 3,9_{g/cm^3} = \frac{0,02_g}{n \cdot 1,4 \cdot 10^{-14}} \quad (11)$$

Para os cálculos, o volume de dispersão foi considerado como sendo um cubo de dimensões L³ e volume igual a 100cm³. Considerando que as partículas estejam distribuídas de forma equiespaçada horizontal e verticalmente, pode-se expressar que o número de partículas é igual ao cubo da relação (L/D + 1), sendo L o tamanho da aresta do cubo e D a distância entre as partículas conforme exemplificado na figura seguinte:

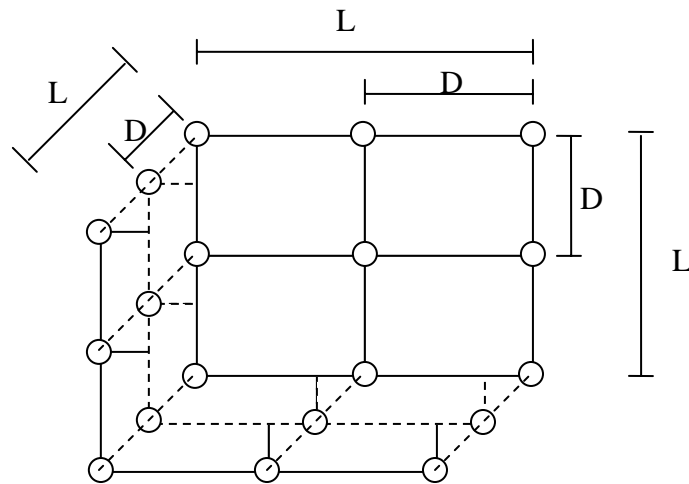


Figura 7 – Esquema teórico considerado para estimativa de distância entre partículas

$$\left(\frac{L}{D} + 1\right)^3 = n \quad (12)$$

Ajustando as equações e considerando o volume como um cubo, a equação que determina a distância entre uma partícula e sua vizinha mais próxima, pode ser demonstrada como segue:

$$D = \frac{\sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{n} - 1} \quad (13)$$

3.6 Simulação da curva de energia potencial de interação entre as partículas de TiO_2

Para criar um gráfico simulando as curvas de energia potencial de atração, repulsão e total das partículas de TiO_2 quando dispersas na bebida instantânea, baseando-se na teoria DLVO e considerando apenas as interações eletrostáticas entre as partículas, as equações (7), (8) e (9) (descritas na seção 2.2.4) foram

usadas para se estimar as energias de atração, repulsão e total, respectivamente. Tais equações são modelos simplificados, onde consideram as partículas como sendo monodispersas e esféricas. Porém, com o intuito de visualizar apenas o comportamento do sistema, sem a intenção de modelá-lo de maneira exata, o que geraria a necessidade de uma pesquisa muito mais extensa nesse ponto – distanciando do real interesse deste trabalho – tais equações foram consideradas suficientes para este estudo.

Para a constante de Hamaker, necessária para calcular a energia potencial de atração, foi considerado um valor encontrado na literatura para um sistema de anatásio disperso numa solução aquosa a $10^{-5}M$ de KOH igual a $3,5 \times 10^{-20}J$ (GÓMEZ-MERINO *et al.*, 2007, p. 456). Para o cálculo da constante de Debye (κ), necessário para calcular a energia potencial de interação, foi usado os valores de constante de Boltzmann (k) igual a $1,38 \times 10^{-23}J$, temperatura igual a 298K e constante dielétrica da água igual a 78. A força iônica (I) foi calculada seguindo a equação abaixo:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_{i0} \quad (14)$$

Sendo a massa molar do citrato de sódio (MM_{Na_3Cit}) igual a 258g/mol e sua concentração mássica igual a 5g/L, calculou-se a concentração de Cit^{-3} como sendo:

$$[Cit^{-3}] = \frac{m(Na_3Cit) / L}{MM(Na_3Cit)} \quad (15)$$

Para o cálculo das concentrações de H_2Cit^{-1} e $HCit^{-2}$, usou-se as constantes de ionização do ácido cítrico: $K_1 = 7,40 \cdot 10^{-4}$ e $K_2 = 1,80 \cdot 10^{-5}$ (VOGEL, 1981). Sendo a massa molar do ácido cítrico igual a 192g/mol e sua concentração mássica no sistema igual a 35g/L, sua concentração molar ($[H_3Cit]$) no sistema foi estimada. Sendo o pH considerado igual a 3,00, estima-se também a concentração de H^+ no sistema. De acordo com as equações (16) e (17), calculou-se a concentração de íons H_2Cit^{-1} e $HCit^{-2}$, respectivamente.

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2Cit^{-1}]}{[H_3Cit]} \quad (16)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HCit^{-2}]}{[H_3Cit]} \quad (17)$$

Considerando as concentrações de todos os íons presentes no sistema: Na^+ , Cit^{-3} , H^+ , H_2Cit^{-1} e $HCit^{-2}$, calculou-se a força iônica de acordo com a equação (14).

3.7 Preparação dos turvadores

De acordo com as informações obtidas através dos turvadores descritos na literatura, encontram-se algumas similaridades entre as matérias-primas usadas e os processos de fabricação que direcionaram esta pesquisa no planejamento dos testes. Todas as patentes descrevem técnicas de preparação onde a agitação, mistura ou homogeneização a alta pressão são importantes para que o produto tenha turbidez e estabilidade superiores ao uso direto de TiO_2 puro nas bebidas instantâneas. Exceto a patente descrita por Huffman (1986), onde o TiO_2 é usado diretamente num preparado de bebidas, todas as outras patentes citam o uso de goma arábica (CARLSON; COHAN; GRAY, 1972), o uso de maltodextrina (SERAFINO; YADLOWSKY; WITZEMAN, 1980), (MEZZINO; CHUANG, 1985) e o uso concomitante de goma arábica e maltodextrina (CHUANG; MACDONALD, 2000), (DIEDERIK, 2003). Também conforme o trabalho feito por Leong *et al* (2001), o uso de goma arábica numa suspensão de TiO_2 , enfraqueceu sua estrutura floculada, contribuindo para a estabilidade de tal suspensão. Isso foi atribuído ao efeito estérico das moléculas de goma arábica sobre a superfície das partículas de dióxido de titânio.

Para verificar o grau de influência do processo de fabricação na estabilidade final do turvador, o primeiro grupo de testes foi planejado. Nesses testes, fixou-se uma formulação (Tabela 3) e alterou-se a ordem de adição da goma e do TiO_2 , assim como o uso ou não de homogeneização a alta pressão. O intuito desse primeiro grupo de testes foi verificar se a ordem de adição dos ingredientes e a taxa de cisalhamento aplicada na preparação da dispersão antes da secagem em *spray*

dryer influenciariam no grau de quebra dos aglomerados de dióxido de titânio em partículas primárias, e assim, aumentariam sua estabilidade quando re-disperso.

Após definido o processo de preparação de acordo com o resultado obtido das análises de estabilidade feitas nos turvadores do primeiro teste, um segundo grupo de testes foi realizado, alterando-se a concentração e o tipo das gomas. Nesse grupo de testes, a influência do tipo de goma (goma arábica e maltodextrina), assim como suas concentrações em relação ao TiO_2 , foram testadas. A escolha do uso de goma arábica e maltodextrina deveu-se ao histórico apresentado nas patentes citadas.

3.7.1 Turvadores – Primeiro grupo de testes – Influência do processo

Tabela 3 – Formulação dos turvadores do primeiro grupo de testes

Ingrediente	Quantidade (% mássica)
Dióxido de titânio anatásio	20
Goma Arábica	20
Água Deionizada	60

Seguindo as proporções apresentadas na Tabela 3, quatro turvadores, identificados com as letras A, B, C e D foram preparados de acordo com a ordem de adição e tipo de homogeneização listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Ordem de adição dos ingredientes e tipo de homogeneização usado na preparação dos turvadores do primeiro grupo de testes

Teste	Ordem de adição dos ingredientes		Tipo de homogeneização*
	1o. Ingrediente	2o. Ingrediente	
A	TiO_2	Goma Arábica	HAP
B	Goma Arábica	TiO_2	HAP
C	TiO_2	Goma Arábica	AM
D	Goma Arábica	TiO_2	AM

*HAP – homogeneização em alta pressão; AM – agitação mecânica

3.7.1.1 Turvador A

2,5kg do turvador “A” foi preparado dispersando-se o TiO_2 na água deionizada através de agitação mecânica (Agitador mecânico Fisatom, modelo 713) por 5 minutos em potência de 75% do equipamento. A suspensão foi passada um único ciclo num homogeneizador de alta pressão de dois estágios (Gaulin-APV 15M8TA) a 3500 psi no primeiro estágio e 500 psi no segundo estágio. Sob agitação mecânica, a goma arábica foi adicionada e manteve-se a agitação durante 10min. A suspensão foi então homogeneizada num agitador Silverson, modelo L4RT na velocidade máxima (aproximadamente 7.500 rpm) durante 10min. O produto foi seco em *Spray Dryer* (Niro Atomizer, mod. Production Minor com atomizador de rotor), velocidade do aspersor de 12.000 rpm, taxa de alimentação da dispersão à torre de secagem de 5L/h, a uma temperatura de secagem de 185°C de entrada e 85°C de saída.

3.7.1.2 Turvador B

2,5kg do turvador “B” foi preparado solubilizando-se primeiramente a goma arábica na água deionizada através de agitação mecânica até completa solubilização (aproximadamente 5 minutos). Dióxido de titânio foi adicionado e a agitação mecânica foi mantida por mais 5 minutos. Após esse tempo, a suspensão foi homogeneizada em um único ciclo em homogeneizador de alta pressão de dois estágios (Gaulin-APV 15M8TA) – 3500 psi no primeiro estágio e 500 psi no segundo estágio. A suspensão foi então mantida em agitação no agitador modelo Silverson, L4RT por 10 minutos. O produto foi seco em *Spray Dryer* com os mesmos parâmetros utilizados no Turvador A.

3.7.1.3 Turvador C

2,5kg do turvador “C” foi preparado da mesma maneira que o turvador A, exceto pela ausência de homogeneização em alta pressão após a dispersão do TiO_2 . Neste teste, apenas agitação mecânica foi utilizada. O processo de secagem em *spray dryer* também seguiu os mesmos parâmetros usados para secagem do turvador A.

3.7.1.4 Turvador D

2,5kg do turvador “D” foi preparado da mesma maneira que o turvador B, exceto pela ausência de homogeneização em alta pressão após a adição do TiO_2 sobre a solução de goma arábica. Neste teste, apenas agitação mecânica foi utilizada e o processo de secagem foi idêntico ao usado na preparação do turvador A.

3.7.2 Segundo grupo de testes – Influência dos dispersantes

Após identificação do turvador mais estável do primeiro grupo através das análises de turbidimetria dinâmica de varredura (seção 3.14), fixou-se o processo de preparação (ordem de adição dos ingredientes e uso ou não de homogeneização em alta pressão) e realizou-se o segundo grupo de testes. A Tabela 5 mostra as formulações, em porcentagem mássica, dos turvadores preparados no segundo grupo de testes.

Tabela 5 – Formulação dos turvadores do segundo grupo de testes

Teste	TiO_2	Goma Arábica	Maltodextrina DE 10	Água deionizada	Proporção (base seca) TiO_2 :Goma arábica:Maltodextrina
E	26,67%	13,33%	-	60%	1:½:0
F	26,67%	-	13,33%	60%	1:0:½
G	20%	-	20%	60%	1:0:1
H	10%	15%	15%	60%	1:1½:1½
I	10%	30%	-	60%	1:3:0
J	10%	-	30%	60%	1:0:3

Os turvadores do segundo grupo de testes foram preparados de acordo com o processo descrito a seguir. O resultado das análises de estabilidade do primeiro grupo de testes, responsável por definir o processo a ser usado no segundo grupo, é descrito na seção 4.6.2.

2,5kg dos turvadores foram preparados dispersando-se o TiO_2 na água deionizada através de agitação mecânica (Agitador mecânico Fisatom, modelo 713) por 5 minutos em potência de 75% do equipamento. A suspensão foi passada um único ciclo num homogeneizador de alta pressão de dois estágios (Gaulin-APV

15M8TA) a 3500 psi no primeiro estágio e 500 psi no segundo estágio. Sob agitação mecânica, a goma arábica e/ou a maltodextrina foi adicionada e manteve-se a agitação durante 10 minutos. A suspensão foi então homogeneizada num agitador Silverson, modelo L4RT na velocidade máxima (aproximadamente 7.500 rpm) durante 10min. O produto foi seco em Spray Dryer (Niro Atomizer, mod. Production Minor com atomizador de rotor), velocidade do aspersor de 12.000 rpm, taxa de alimentação da dispersão à torre de secagem de 5L/h, a uma temperatura de secagem de 185°C de entrada e 85°C de saída.

3.8 Análises de pH e viscosidade das dispersões

Após preparação dos turvadores, antes de submetidos à secagem em *spray dryer*, mediu-se os valores de pH e viscosidade das dispersões.

As medidas de pH foram feitas usando-se de um phmetro marca Logen, modelo LS-300, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4 e pH 7.

Análises de viscosidade foram feitas através de um viscosímetro Brookfield, modelo LVDVII+, *spindle* número 18, taxa de cisalhamento aplicada de 260 dina/cm².

3.9 Nível de adsorção dos hidrocolóides empregados na superfície do TiO₂

Para saber se os hidrocolóides (maltodextrina e goma arábica) empregados na fabricação dos turvadores possuem algum nível de adsorção nas partículas de TiO₂, mesmo quando o turvador é disperso na base para bebidas, usou-se de uma técnica baseada na lavagem prévia do turvador com uma solução de pH e força iônica semelhantes à base para bebidas, seguida de análise termogravimétrica do material obtido por centrifugação e dessecado.

Os turvadores selecionados para esta análise foram o A, E, F, G, I e J.

Para cada ensaio, colocou-se cerca de 1g do turvador num tubo de ensaio e adicionado 40mL de uma solução contendo ácido cítrico a 3,5g/L e citrato de sódio a 0,5g/L. O uso dessa solução teve como intuito verificar possíveis fenômenos de adsorção dos hidrocolóides no TiO₂ em meio semelhante em termos de pH e força iônica à base para bebida. A base padrão de bebida instantânea não foi usada

diretamente nesta análise, pois, por conter açúcar e outros hidrocolóides (carboximetilcelulose e goma xantana), poderia interferir nos resultados obtidos.

Para cada turvador, prepararam-se dois tubos de ensaio seguindo esse método. Os tubos de ensaio contendo o turvador e a solução foram agitados durante 1 minuto em potência 50% num vortex, modelo VortexGenie-2, fabricante Scientific Industries. Os tubos foram então colocados numa centrífuga Bio Eng, modelo BE4000I e centrifugados a 3000 rpm (equivalente a 1500 vezes a força de aceleração da gravidade) por 30 minutos. O líquido sobrenadante foi retirado e o resíduo foi novamente lavado com 40mL da solução de ácido cítrico e citrato de sódio, agitado em vortex e centrifugado conforme metodologia descrita anteriormente.

O líquido sobrenadante foi removido e os resíduos depositados no fundo dos tubos foram colocados numa placa de petri e secos em estufa marca/modelo Quimis a 200°C durante 1 hora.

Após o tempo de secagem pesou-se uma quantidade do resíduo em cadinho de porcelana através de balança analítica (BA-61 Sartorius) e sua massa anotada. O cadinhos foi deixado em mufla (marca/modelo Quimis) em temperatura de 800°C durante 2 horas. Após esse período, o cadinho foi resfriado em dessecador e sua massa medida em balança analítica. A diferença de massa do resíduo antes e após o período de mufla foi interpretado como sendo a massa do hidrocolóide adsorvido nas partículas de TiO₂.

Como os hidrocolóides usados possuem massa molecular elevada, um ensaio para verificar um possível gradiente de concentração da goma arábica e da maltodextrina no fundo dos tubos de ensaio foi feito seguindo a seguinte metodologia.

Solução de goma arábica a 3% e solução de maltodextrina a 3% foram preparadas e colocadas em tubos de ensaio de 40mL de capacidade. Os tubos de ensaio foram deixados em centrífuga a 3000rpm durante 30 minutos. Mediu-se o índice de refração da solução no topo do tubo e no fundo (últimos 3mL do fundo). Os resultados obtidos do topo e fundo foram comparados para verificar se houve migração dos hidrocolóides para o fundo do tubo.

3.10 Análise granulométrica do TiO₂ puro e dos turvadores

A distribuição granulométrica do TiO₂ puro usado neste estudo foi medida preparando-se uma dispersão de 1% do dióxido de titânio em água deionizada e imergindo o béquer contendo a dispersão num banho de ultrassom de marca/modelo Cristófoli, frequência ultrasônica de 42kHz por 380 segundos. O intuito de se aplicar ultrassom à dispersão foi de quebrar possíveis aglomerados de TiO₂ em partículas primárias. A análise de distribuição granulométrica foi medida a úmido, através da técnica de difração a laser, usando um equipamento fabricado pela Beckman Coulter, modelo LS230.

Análises granulométricas das dispersões antes da secagem em *spray dryer* foram feitas e comparadas contra as distribuições granulométricas dos turvadores secos e re-dispersos na base padrão de bebida instantânea. Essas análises foram feitas nos turvadores do primeiro grupo de testes e tiveram como intuito verificar o nível de quebra dos aglomerados durante a preparação da dispersão e verificar, após a secagem, o tamanho das partículas de TiO₂ quando re-disperso.

O meio de diluição usado para analisar as dispersões antes da secagem foi água deionizada. Para a análise dos turvadores secos, usou-se como meio de dispersão a base padrão para bebidas previamente reconstituída e filtrada em papel analítico Watmann número 41. A filtração foi feita para evitar interferências de possíveis materiais não completamente solubilizados da base de bebida na análise granulométrica das partículas de TiO₂.

3.11 Análise de concentração de TiO₂ nos turvadores

Como as partículas de TiO₂ são muito pequenas, é possível que durante a secagem da dispersão do turvador houvesse perda do dióxido de titânio através do ciclone do *spray dryer*. Dessa forma, mediu-se o teor de água dos turvador A e G através da técnica Karl Fischer, que consiste em reagir a água presente com iodo na presença de anidrido sulfuroso e uma base adequada. Uma determinada massa dos turvadores foi pesada e transferida para um equipamento marca Titrimo Metrhom 701 e, através de doseamento automático, solução padronizada de Karl Fischer foi adicionada às amostras em presença de metanol até que o eletrodo de platina fosse despolarizado pela ausência de água no sistema.

Para se calcular o teor de TiO_2 presente nos turvadores (sem prévia secagem), utilizou-se a técnica de termogravimetria. Um cadinho de porcelana foi pesado em balança analítica (BA-61 Sartorius) e sua massa anotada. Certa massa do turvador foi pesada no cadinho e este deixado em mufla (marca Quimis) a 800°C durante 2h. Após esse período, o cadinho contendo o material residual pernoitou em dessecador a vácuo. No dia seguinte, a massa do cadinho contendo o material residual (considerado como TiO_2) foi pesado. Usando valor percentual resultante da análise termogravimétrica somado ao valor de umidade por Karl Fischer, calculou-se o teor de TiO_2 puro contido no Turvador A em base seca (dessecado).

Os turvadores A e G foram escolhidos por utilizarem hidrocolóides distintos em suas formulações. Um contém goma arábica (A) e o outro, maltodextrina (G). Dessa forma, os valores obtidos da concentração de TiO_2 desses dois testes foram considerados, aproximadamente, para os demais turvadores.

3.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fotos de microscopia eletrônica foram tiradas de amostras dos turvadores A e G com o intuito de verificar a estrutura da matriz seca de TiO_2 :goma arábica e TiO_2 :maltodextrina, respectivamente.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio modelo JEOL JSM5200. A aquisição de imagens foi feita com o equipamento operando no modo de detecção de elétrons secundários ("*secondary electron imaging*" - SEI). A preparação das amostras restringiu-se à disposição sobre uma fita de cobre do tipo dupla face e recobrimento por uma fina película de ouro ("*sputtering*"). A geração de imagens deu-se mediante aplicação de uma tensão de aceleração dos elétrons igual a 15 kV objetivando-se diminuir qualquer efeito de "carregamento" das amostras sem comprometimento da resolução.

3.13 Análise visual de estabilidade dos turvadores do segundo grupo de testes

Como o tempo de análise de estabilidade através de Turbiscan é relativamente demorado (2 dias para cada análise) e, a fim de evitar perda de tempo em análises onde a instabilidade do teste é visualmente perceptível, um teste prévio

foi feito com os turvadores do segundo grupo para identificar os produtos que após um período de 24 horas apresentassem perda total, ou praticamente total, da turbidez. Dessa forma, racionalizou-se o uso do Turbiscan, realizando análises mais precisas apenas dos turvadores que demonstraram um nível de estabilidade interessante (visualmente comparáveis aos testes do primeiro grupo).

Para a realização do teste visual, preparou-se a base de bebidas padrão, misturando-se os componentes descritos na Tabela 2 num recipiente de vidro, 1L de água deionizada foi adicionado e a mistura foi agitada com auxílio de um agitador mecânico (Fisatom, modelo 713) até completa dissolução de todos os ingredientes (aproximadamente 1 minuto). Pesou-se, de cada turvador do segundo grupo de testes (E, F, G, H, I e J), uma massa equivalente a 0,01g de TiO_2 puro num erlenmeyer de 250mL. Massas dos turvadores que correspondem a 0,01g de TiO_2 puro: turvadores E e F, massa correspondente igual a 0,015g; turvador G, massa correspondente igual a 0,02g; turvadores H, I e J, massa correspondente igual a 0,04g. Após pesagem dos turvadores no erlenmeyer, adicionou-se 100mL da base de bebidas reconstituída e através de agitação magnética, misturou-se o produto durante 20 segundos. As dispersões foram colocadas em tubos de ensaio e esses deixados em repouso durante 24 horas. Após esse período, fotografaram-se os tubos para demonstrar os resultados.

3.14 Turbidimetria dinâmica de varredura vertical (Turbiscan)

Para comparação da estabilidade apresentada pelos turvadores desenvolvidos nos dois grupos de testes e o dióxido de titânio puro, utilizou-se da técnica de turbidimetria dinâmica de varredura vertical, através do equipamento Turbiscan, modelo Lab Expert.

Essa técnica baseia-se em leituras de transmitância e retroespalhamento de luz (*backscattering light*) ao longo de um tubo de vidro vertical contendo a amostra a ser analisada. Um conjunto composto de uma fonte de luz próxima do infravermelho ($\lambda=850\text{nm}$) e dois detectores, um de transmitância que recebe a luz que passa através do tubo contendo a amostra e outro localizado a 135° do ponto de incidência da luz, move para cima e para baixo, realizando uma leitura a cada $40\mu\text{m}$ ao longo do tubo de vidro. Ao final de cada varredura, o equipamento registra 1625 leituras de transmitância e *backscattering* (MENGUAL *et al*, 1999).

Para cada análise, preparou-se a base padrão para bebida instantânea de acordo com a formulação apresentada na Tabela 2 (seção 3.1) juntamente com uma quantidade de turvador equivalente a 0,01% de TiO_2 na base já reconstituída. O preparado para bebidas padrão previamente misturado com o turvador foi adicionado em 1L de água deionizada e misturado com agitador mecânico (IKA, modelo Lab) em velocidade média por 1 minuto. Cerca de 20mL do produto reconstituído foi colocado num tubo de vidro próprio para o equipamento Turbiscan e esse acoplado ao equipamento. Ajustou-se a temperatura das análises para 25°C. O *software* de controle foi configurado a realizar, durante 48h, uma análise de varredura a cada hora. Perfazendo ao final do tempo total de análise, 49 leituras (1 leitura inicial e 48 após cada hora)

Ao final do tempo total da análise, o software criou um gráfico com as leituras de transmitância e outro com as leituras de retroespalhamento (*backscattering*) de luz ao longo do tubo contendo a amostra. Cada curva do gráfico representa uma leitura.

Usando o próprio *software* do equipamento, foi possível fazer análises comparativas entres os ensaios dos diferentes turvadores e criar gráficos de variação de transmitância e retroespalhamento em função do tempo de análise para identificar o turvador mais estável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Características físico-químicas de superfície do TiO_2 – Curva de Titulação Potenciométrica

De forma a avaliar as propriedades de superfície do TiO_2 quando disperso em meio aquoso, procedeu-se com a realização de ensaio para determinação do efeito do pH sobre a distribuição de cargas superficiais, expresso através dos valores de potencial zeta, conforme ilustrado na Figura 8.

O ponto isoelétrico do dióxido de titânio usado neste trabalho é 2,01, indicando que em valores alcalinos a esse pH, há predominância de cargas negativas na superfície das partículas. Já para valores ácidos em relação ao PIE verifica-se uma situação contrária visto que há predominância de cargas positivas. Tal comportamento pode ser justificado em função das equações de equilíbrio (1) e (2) conforme ilustrado na seção 2.2.1. De acordo com o trabalho de Kosmulski (2002), o ponto zero de carga (PZC) – o que corresponde ao ponto isoelétrico quando os eletrólitos presentes são íons determinantes de potencial – corresponde ao pH 5,9, tanto para o rutilo quanto para o anatásio puros.

O resultado obtido demonstra que o dióxido de titânio usado deva conter algum tratamento de superfície que desvie seu PIE para valores baixos de pH. Resultado semelhante foi demonstrado nas análises de Morris *et al* (1999) para um rutilo dopado com alumínio (Al.TiO_2) recoberto com sílica. Foi encontrado um PIE igual a 1,5 para tal composto. Outro estudo também demonstrou que o uso de sílica como tratamento de superfície reduz o valor do PIE para 2,5 (LIN; WANG; JIN, 2002, p. 197).

Quando se tenta re-dispersar o dióxido de titânio puro diretamente na base reconstituída, observa-se uma dificuldade de dispersão e a presença de muitos aglomerados que sedimentam rapidamente quando a bebida é deixada em repouso. A análise de pH da base de bebida instantânea reconstituída foi de 2,85. Nesse pH, o dióxido de titânio está numa região de módulo de zeta relativamente baixo quando comparado a um pH próximo da neutralidade. Diferentemente, quando o TiO_2 é disperso em água (pH próximo da neutralidade), sua dispersão é fácil e não se verifica aglomerados. Pode-se observar que o módulo do potencial zeta nessa condição de pH é relativamente elevado (na ordem de 63mV a 65mV).

A base para bebidas contém uma concentração de eletrólitos relativamente alta, principalmente pela presença de ácido cítrico e citrato de sódio. Sendo a concentração de citrato de sódio e ácido cítrico igual a 0,5g/L e 3,5g/L, respectivamente, e considerando que esses compostos são os responsáveis pela liberação de íons na base, calculou-se a concentração das espécies ionizadas $\text{H}_2\text{Cit}^{-1}$, HCit^{-2} e Cit^{-3} . Considerando que todo o citrato de sódio é ionizado em solução aquosa, a concentração de íons Cit^{-3} foi considerada proveniente apenas do citrato de sódio, já que o ácido cítrico, no pH do sistema, possui um grau de ionização em Cit^{-3} praticamente nulo ($K_3 = 4,00 \cdot 10^{-7}$)

Através dos cálculos descritos na seção 3.6, encontrou-se um valor de força iônica do meio igual a 0,1876 mol/L

Tal valor pode ser considerado relativamente alto e influencia de forma muito significativa na compressão da dupla camada elétrica da partícula. O efeito do baixo potencial zeta somado com a força iônica do meio, pode explicar a dificuldade de dispersão do TiO₂ na base para bebidas.

4.2 Curva de energia potencial de interação entre as partículas do TiO₂

De acordo com os métodos descritos na seção 3.6, foi construído com gráfico ilustrando a curva da energia potencial de atração, curva da energia potencial de repulsão e a curva de energia total de interação entre partículas de TiO₂ em função da distância de separação da superfície da partícula. A Tabela 7 e Figura 9 foram criadas usando os dados para um meio com características físico-químicas similares à base para bebidas.

Tabela 7 – Valores das constantes e variáveis para criação da curva apresentada na Figura 9

r (m)	$3 \cdot 10^{-7}$	ϵ	78
ψ_z(V)	0,02	A_{131}(J)	$3,5 \cdot 10^{-20}$
I (mol.L⁻¹)	0,1876	k(J.K⁻¹)	$1,38 \cdot 10^{-23}$
κ(m⁻¹)	$2,08 \cdot 10^9$	T(K)	298

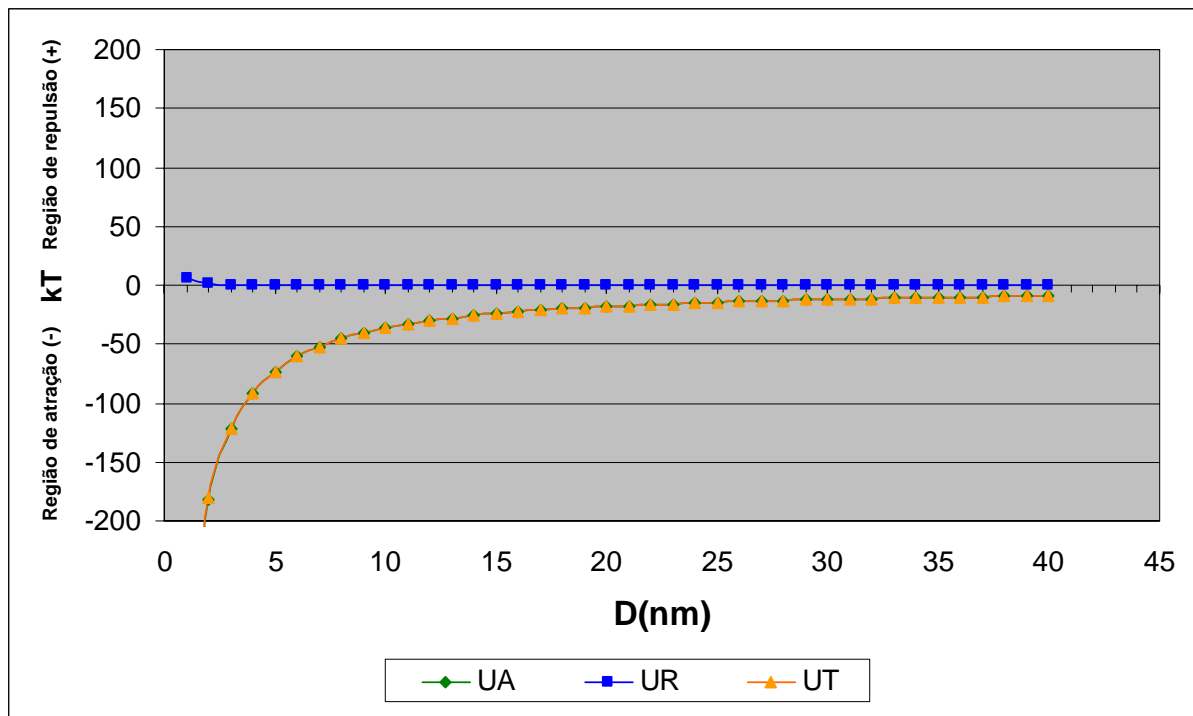


Figura 9 – Curvas de energia potencial de interação entre as partículas de TiO_2 em função da distância na base para bebidas (UA = energia de atração; UR = energia de repulsão; UT = energia total de interação)

Verifica-se que nas condições estimadas, a energia total de interação (U_T) está sempre numa região onde as forças predominantes são as de atração. Isso indica que no sistema de estudo, apesar da elevada distância de separação e baixa probabilidade de encontro de duas ou mais partículas, a aglomeração resultante de tal aproximação é bastante favorável de acordo com curva de energia total de interação proposta pela teoria DLVO.

Levando-se em consideração que o meio dispersante (base para bebidas padrão) de estudo não pode ter suas características alteradas, pois qualquer mudança na formulação descaracterizaria o produto final, vê-se como única forma de tentar estabilizar o dióxido de titânio, modificações nas próprias características do TiO_2 usado.

Supondo que apenas a força iônica do meio fosse alterada para um valor baixo, outro gráfico de energia total de interação foi simulado mantendo os parâmetros descritos na Tabela 7, exceto o valor da força iônica, considerada como 0,0026 neste exemplo. Tal valor foi escolhido levando-se em consideração o valor estimado da força iônica da água deionizada utilizada. Estimado de acordo com a

conversão proposta por Griffitin; Juriak (1973) *apud* Pozza *et al* (2009) através do valor da condutividade elétrica.

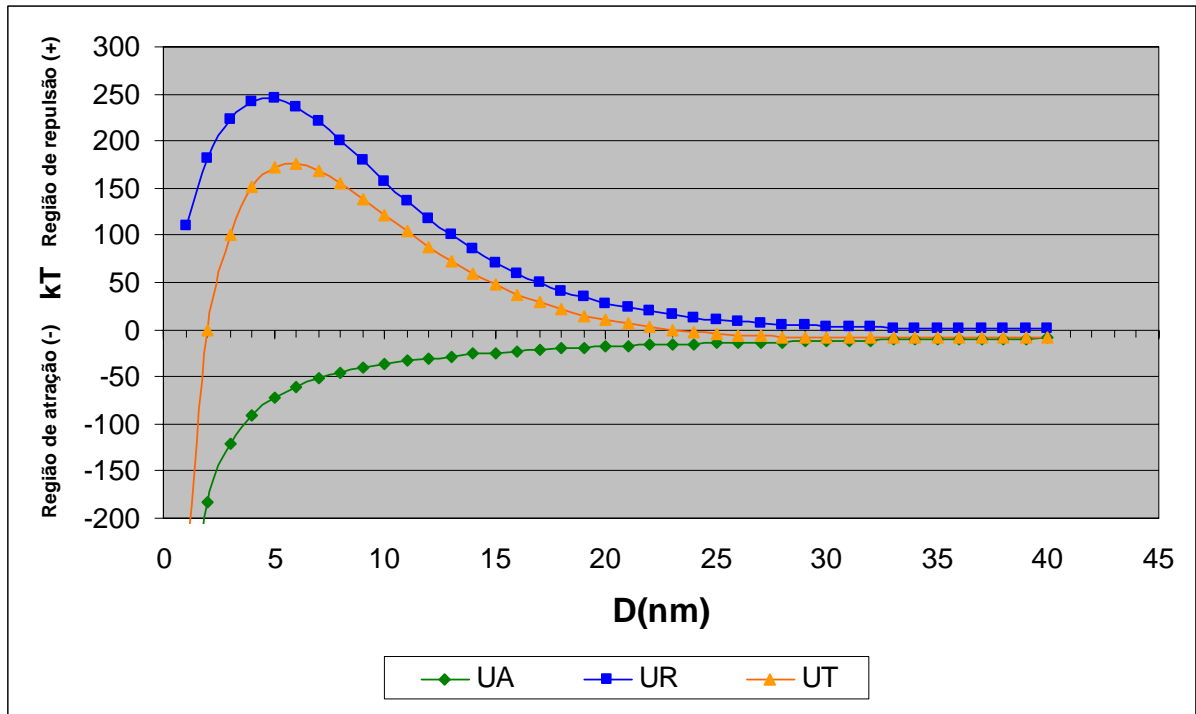


Figura 10 – Simulação da curva de energia total de interação considerando um valor de força iônica correspondente à água deionizada (0,0026 mol/L)

Percebe-se que nesse valor de força iônica, a curva de energia total de interação mostra uma barreira energética que dificulta a aproximação das partículas a distâncias críticas que ocasionariam sobreposição das forças de atração e flocculação do sistema. Um gráfico mostrando a relação entre força iônica e decaimento do potencial ao longo da dupla camada elétrica foi criado considerando um valor de força iônica igual a 0,1876 (mesma do sistema de estudo), uma de 0,010 (intermediária) e outra de 0,0026 (igual à simulação anterior) para demonstrar a influência da força iônica no decaimento do potencial da partícula.

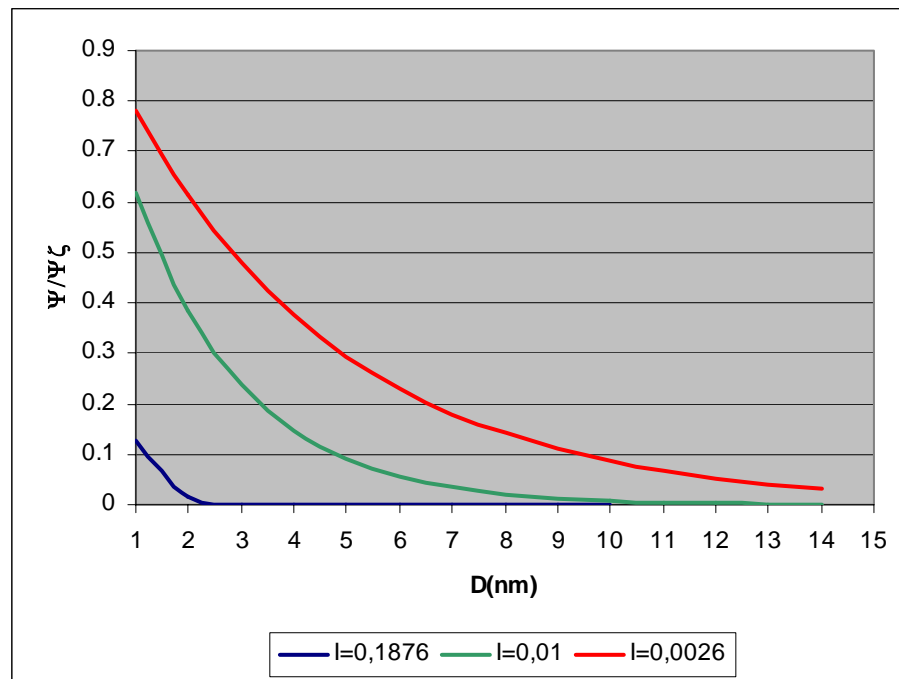


Figura 11 – Decaimento do potencial em relação à distância da superfície em três diferentes forças-iônicas

De acordo com os gráficos apresentados, observa-se que o responsável por criar a dificuldade de dispersão do TiO_2 na base para bebidas é a elevada força-iônica do sistema, visualizado pelo elevado decaimento do potencial elétrico ao longo da dupla camada elétrica das partículas. Os componentes principais que afetam essas características são os eletrólitos ácido cítrico e o citrato de sódio. Os dois ingredientes são muito importantes na composição das bebidas instantâneas e para que houvesse um efeito significativo na força iônica do meio, tais compostos teriam de ser drasticamente reduzidos na formulação, o que deixa de ser uma alternativa para estabilização do TiO_2 , pois, qualquer alteração na base para bebidas, influenciaria suas características organolépticas e se tornaria inviável do ponto de vista comercial.

4.3 Cálculo da distância de separação entre partículas de TiO_2 na base para bebidas

Usando uma proposta de cálculo, que considera que todas as partículas estariam na sua forma primária (sem aglomerados) e possuísem geometria esférica, foi estimado, de acordo com as equações e considerações apresentadas

na seção 3.5, um valor de separação entre as partículas de $6,4\mu\text{m}$. Vale lembrar que esse valor é uma estimativa e considera uma situação onde haveria apenas partículas primárias. Na realidade esse valor tende a ser maior quando passamos a considerar a formação de aglomerados.

Usando este modelo “ideal”, as partículas estão a uma distância onde a interação eletrostática entre elas é nula. A concentração de sólidos deveria ser muito maior para que houvesse aproximação suficiente das partículas a ponto das duplas camadas elétricas interagirem constantemente.

Nas características do sistema de estudo, mesmo havendo aproximação suficiente, as partículas se aglomerariam pela reduzida energia potencial de repulsão. A formação de aglomerados e a falta de interação repulsiva deixariam o sistema a mercê da força da gravidade e, pela diferença de densidade entre o TiO_2 e o meio, as partículas sedimentariam com o passar do tempo.

4.4 Análise granulométrica do TiO_2 usado

Foi obtido um valor médio igual a $0,496\mu\text{m}$, desvio padrão de $0,213\mu\text{m}$, sendo que 90% da distribuição granulométrica é composta de partículas menores que $0,747\mu\text{m}$ e o diâmetro da maior partícula foi de $2,011\mu\text{m}$. A curva e a tabela de dados da distribuição granulométrica estão apresentadas no Anexo I.

Para os estudos posteriores sobre a eficácia de quebra dos aglomerados através de homogeneização à alta pressão o valor obtido empiricamente foi considerado como sendo a granulometria alvo a se obter.

4.5 Teste de dispersão do TiO_2 na base para bebidas

Conforme descrito na seção 3.3, dois testes para verificar o comportamento do TiO_2 puro na base de bebidas foram feitos. Quando o TiO_2 foi adicionado diretamente na base para bebidas, sua dispersão foi bastante incompleta havendo sedimentação imediata. Em comparação, quando o TiO_2 foi pré-disperso somente em água e posteriormente adicionado à base para bebidas, a turbidez atingida foi

maior e poucos sedimentos apareceram. A Figura 12 mostra os dois testes feitos logo após a dispersão do TiO_2 .

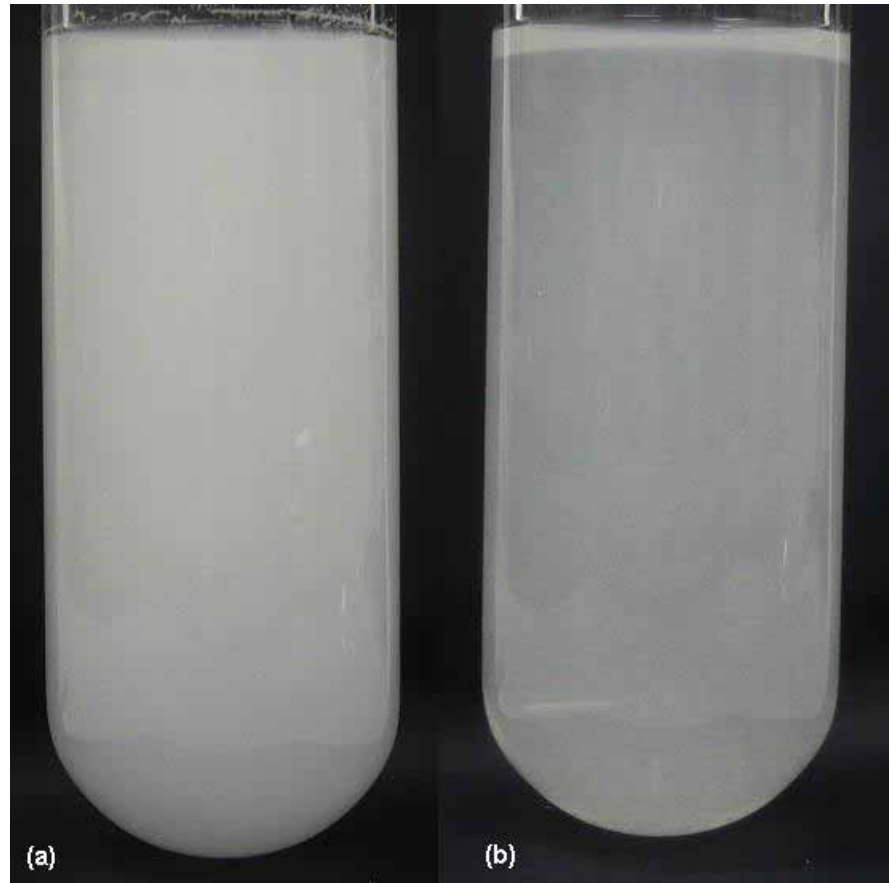


Figura 12 – Tubo (a), TiO_2 disperso previamente em água, adicionado posteriormente na base para bebidas; tubo (b), TiO_2 disperso diretamente na base para bebidas

Os resultados das análises de transmitância foram de 0,45% para o produto previamente disperso em água e de 38,7% para o TiO_2 disperso diretamente na base para bebidas.

Os testes indicam que quando as partículas se encontram pré-dispersas, o efeito de sedimentação é menor. Quando o TiO_2 pré-disperso na água foi adicionado na base para bebidas, suas partículas se encontravam separadas, tendo baixo nível de aglomerados. Assim, o efeito da gravidade sobre as partículas foi menor, diminuindo a taxa de sedimentação.

De acordo com as patentes apresentadas na seção 2.3, o uso de alta taxa de cisalhamento é indicado como necessário para a produção de um turvador estável. Também é indicado com mais ênfase em Chuang; Macdonald (2000) e Diederik (2003), que a relação de TiO_2 e o "agente de suspensão" - no caso, a goma arábica - é um fator importante para o sucesso do turvador.

A partir dos resultados observados do teste de pré-dispersão do TiO_2 e das informações obtidas da revisão da literatura (patentes de turvador), verifica-se alguns pontos importantes para o desenvolvimento de um turvador em pó a base de dióxido de titânio que possa ser disperso numa base de bebidas instantânea, cuja força iônica é um problema, e que apresente estabilidade superior ao uso do TiO_2 puro:

- A prévia quebra dos aglomerados através de dispersão em água deionizada ajuda na estabilidade das partículas do óxido, quando esse é adicionado na base para bebidas.

- O turvador a ser desenvolvido deve estar na forma de pó. Dessa forma, deve-se desenvolver um método de transformar o TiO_2 pré-disperso em água num produto sólido, onde as partículas do óxido se mantenham separadas.

- O uso de um produto hidrossolúvel – como um hidrocolóide, por exemplo – que possa ser adicionado à pré-dispersão do dióxido de titânio para evitar que as partículas do óxido de aglomerem quando o sistema for seco, é viável e, de acordo com as patentes apresentadas na seção 2.3, o uso de goma arábica ou maltodextrina, parece especialmente interessante.

- A técnica de secagem por aspersão (*spray drying*) mostra-se bastante interessante para a secagem da dispersão, uma vez que é uma técnica já bastante conhecida pela indústria e produz um produto em pó com características ideais para o uso nas bases de bebidas instantâneas.

4.6 Influência do processo no desenvolvimento dos turvadores

Os turvadores do primeiro grupo de teste, identificados com as letras A, B, C e D foram feitos de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.7.1 e foram submetidos a testes para verificar o grau de influência do processo: ordem de adição da goma arábica e o uso de alta taxa de cisalhamento (homogeneização em alta pressão).

4.6.1 Comparação das análises granulométricas dos turvadores do primeiro grupo de testes, antes e após a secagem

Os resultados das análises granulométricas das dispersões antes da secagem em *spray dryer* quando comparados contra os resultados dos produtos re-dispersos na base padrão de bebidas, demonstraram, em todos os turvadores, um aumento de diâmetro das partículas, possivelmente pela formação de aglomerados.

A Tabela 8 compara os valores de diâmetro médio, desvio padrão e diâmetro de corte referente a 90% e 100% da distribuição acumulada.

Tabela 8 – Comparação das análises granulométricas dos turvadores do primeiro grupo de testes

Turvador A			
Dispersão (antes da secagem - <i>spray drier</i>)		Seco e re-disperso na base de bebidas	
Média	0,512 μm	Média	0,644 μm
Desvio padrão	0,185 μm	Desvio padrão	0,449 μm
< 90%	0,774 μm	< 90%	1,357 μm
< 100%	1,520 μm	< 100%	3,205 μm

Turvador B			
Dispersão (antes da secagem - <i>spray drier</i>)		Seco e re-disperso na base de bebidas	
Média	0,494 μm	Média	0,510 μm
Desvio padrão	0,569 μm	Desvio padrão	0,519 μm
< 90%	0,953 μm	< 90%	1,333 μm
< 100%	4,240 μm	< 100%	3,205 μm

Turvador C			
Dispersão (antes da secagem - <i>spray drier</i>)		Seco e re-disperso na base de bebidas	
Média	0,539 μm	Média	0,778 μm
Desvio padrão	0,578 μm	Desvio padrão	0,890 μm
< 90%	1,250 μm	< 90%	2,280 μm
< 100%	4,240 μm	< 100%	5,610 μm

Turvador D			
Dispersão (antes da secagem - <i>spray drier</i>)		Seco e re-disperso na base de bebidas	
Média	0,468 μm	Média	0,753 μm
Desvio padrão	0,511 μm	Desvio padrão	0,873 μm
< 90%	0,945 μm	< 90%	2,261 μm
< 100%	3,863 μm	< 100%	5,610 μm

Percebem-se similaridades entre os turvadores B, C e D nos dados da dispersão antes da secagem. O turvador A demonstra uma distribuição granulométrica mais estreita quando comparado aos demais. Isso pode ser verificado no valor de desvio padrão (0,185 μm).

Os turvadores que sofreram homogeneização à alta pressão (A e B) apresentaram concentrações volumétricas menores de partículas maiores que 1 μm quando re-dispersos na base para bebidas: 14,5% no turvador A e 12,54% no turvador B. Em comparação, os turvadores que não passaram por homogeneização à alta pressão (C e D), demonstraram concentrações volumétricas de partículas maiores que 1 μm mais altas: 22,88% no turvador C e 21,34% no turvador D.

De acordo com esses valores, percebe-se que o uso de homogeneização à alta pressão é um processo significativo na quebra dos aglomerados de TiO_2 . A ordem de adição dos ingredientes não apresentou diferenças significativas nas distribuições granulométricas dos turvadores A e B quando re-dispersos.

As análises granulométricas dos turvadores deste primeiro grupo de testes, antes da secagem e após re-dispersão, são mostradas nos Anexos A até H.

Verifica-se, também, que a distribuição granulométrica do turvador A está bastante próxima à distribuição granulométrica do TiO_2 puro (vide seção 4.4), indicando eficiência no uso da homogeneização à alta pressão para a quebra dos aglomerados.

4.6.2 Análise de estabilidade (Turbiscan) do TiO_2 puro

Os resultados apresentados a seguir referem-se à dispersão do TiO_2 puro na base para bebidas. Os seguintes gráficos mostram a variação de transmitância (gráfico superior) e de retroespalhamento de luz (gráfico inferior) desse primeiro teste de dispersão. Cada curva do gráfico representa uma varredura de medições ao longo do tubo contendo a amostra.

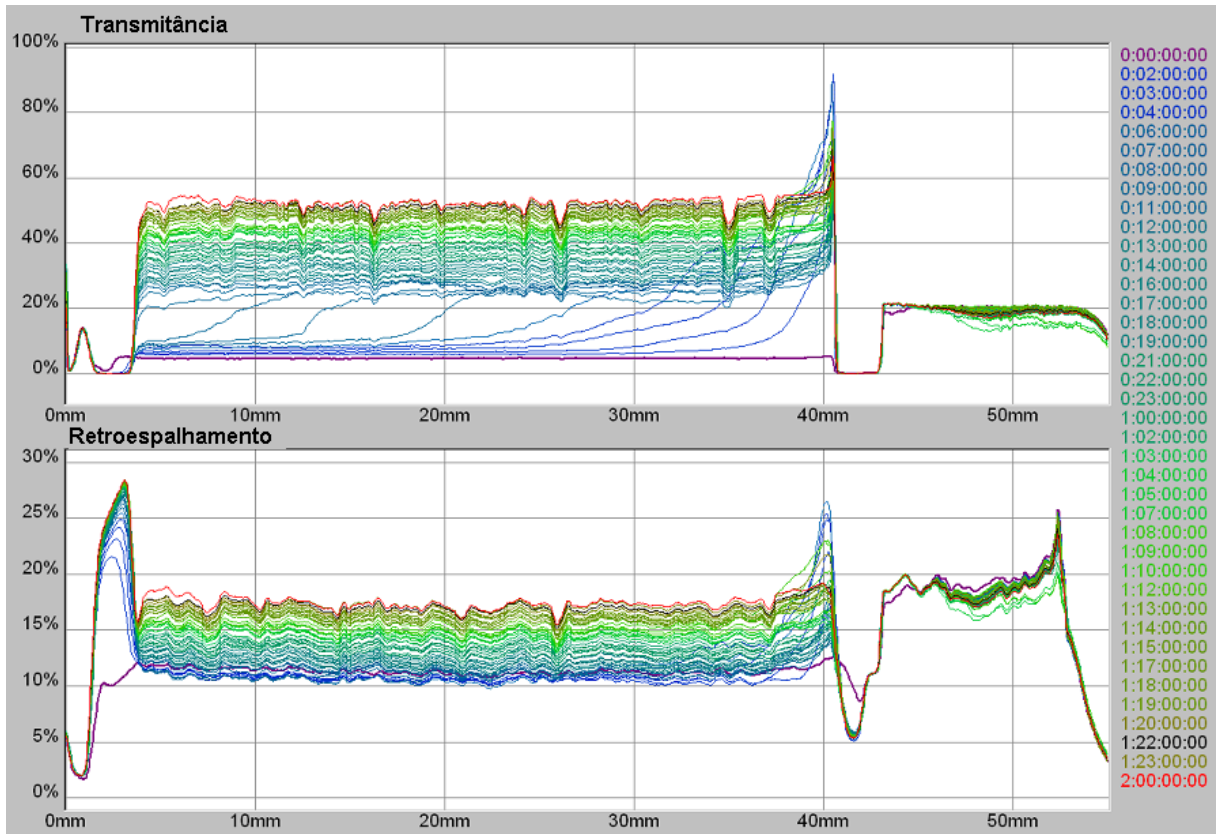


FIGURA 13 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do TiO_2 puro

Observa-se uma perda acentuada de turbidez, juntamente com a formação de depósito no fundo do tubo nas primeiras horas de análise. Ao final das 48h, observa-se uma clarificação do topo e uma transmitância média próxima a 60%.

O resultado desse teste foi considerado como referência para os demais testes de estabilidade dos turvadores. Assim, foi possível verificar o grau de influência do uso de um turvador ao uso do TiO_2 puro na bebida.

4.6.3 Análise de estabilidade (Turbiscan) do primeiro grupo de testes

Os resultados apresentados e discutidos nesta seção definirão o processo de preparação, incluindo a ordem de adição dos componentes e tipo de homogeneização a ser usado na preparação dos turvadores do segundo grupo de testes.

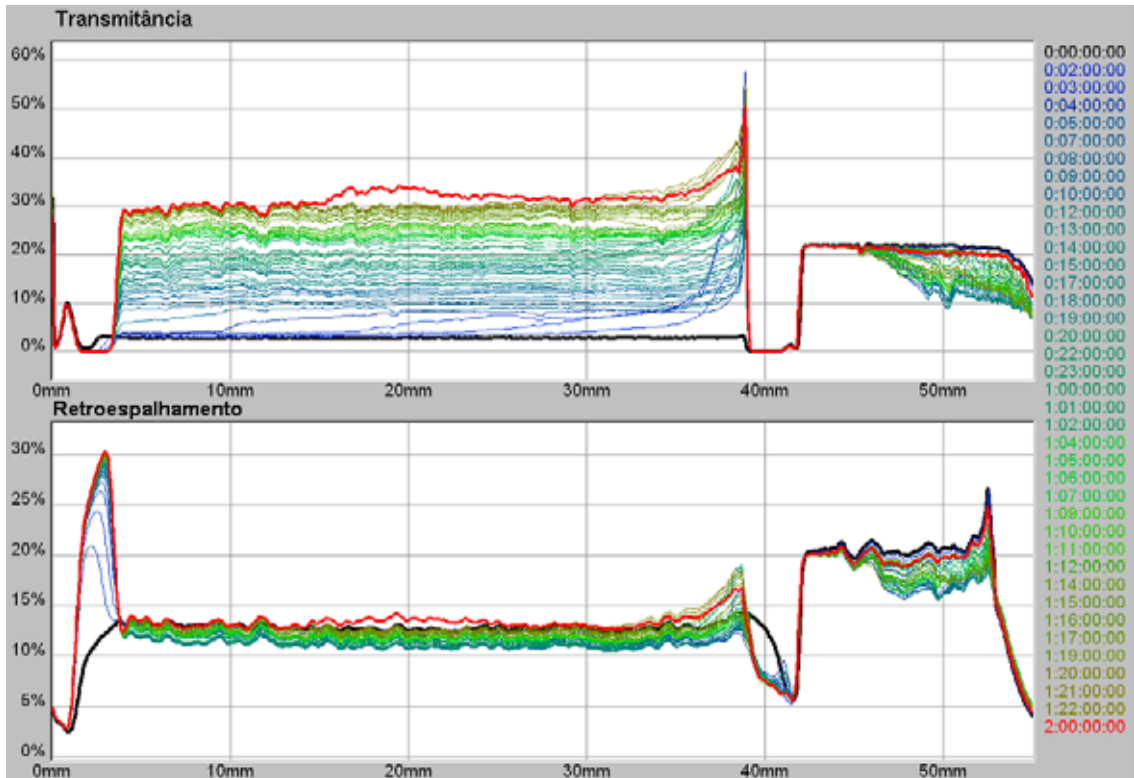


Figura 14 – Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador A

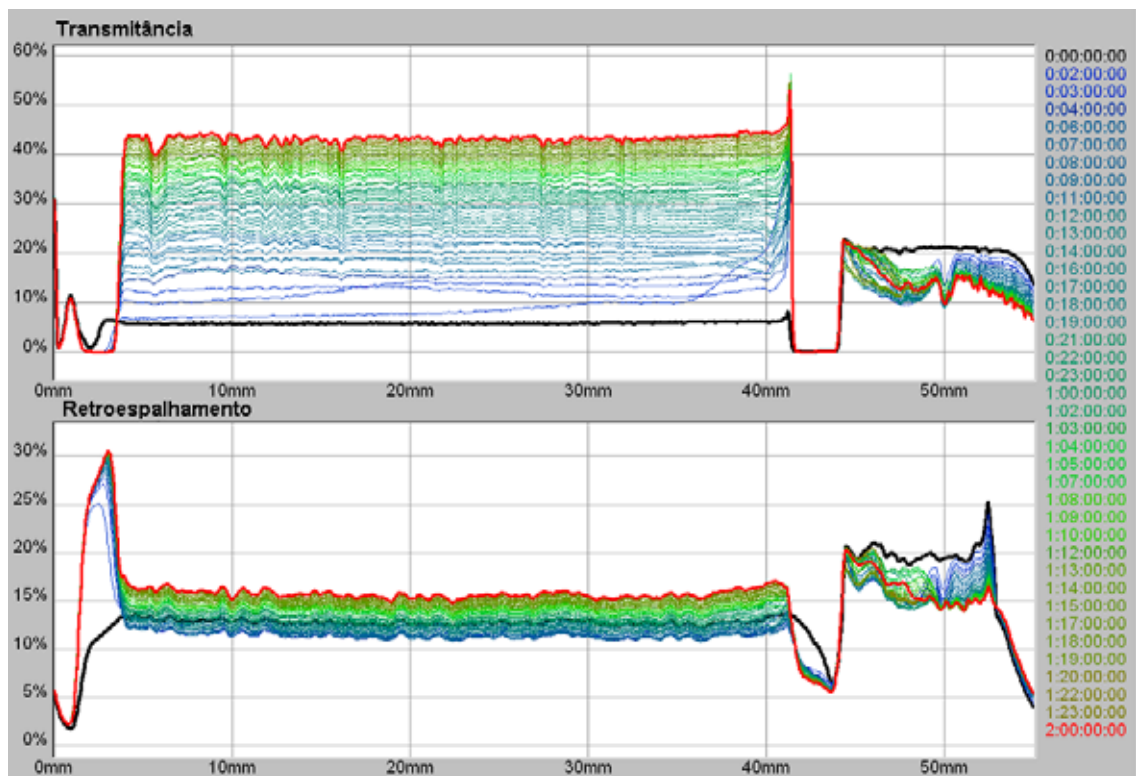


Figura 15 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador B

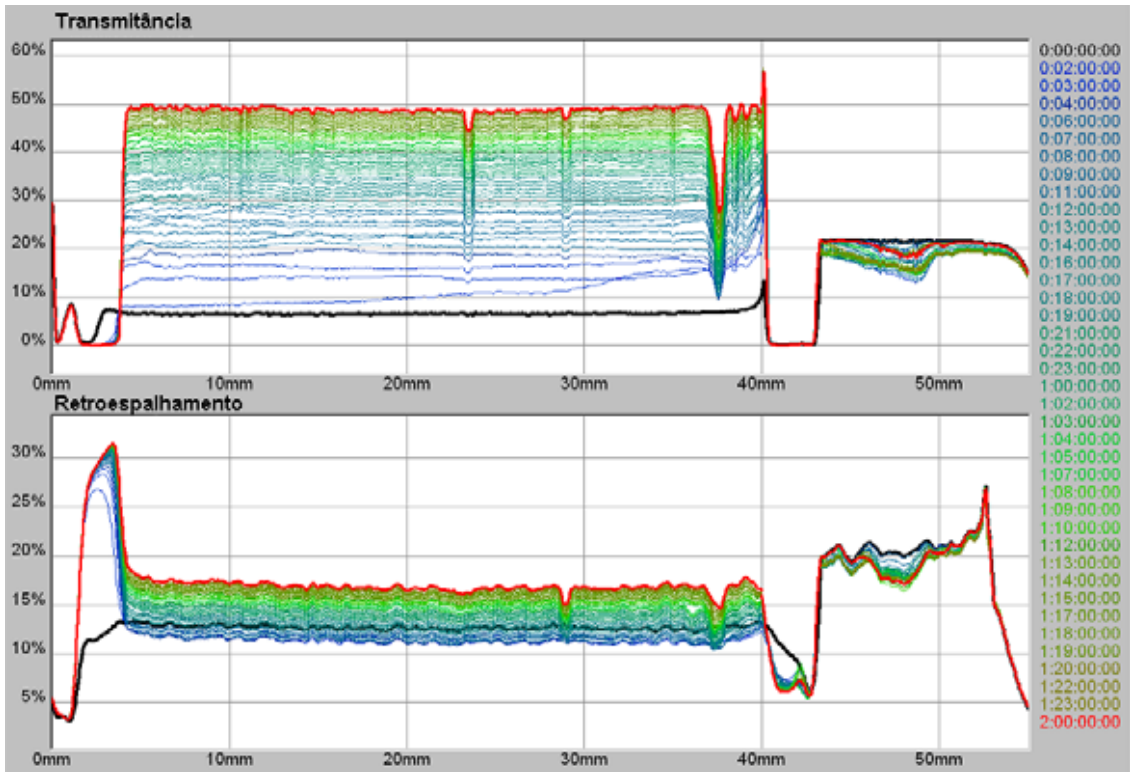


Figura 16 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador C

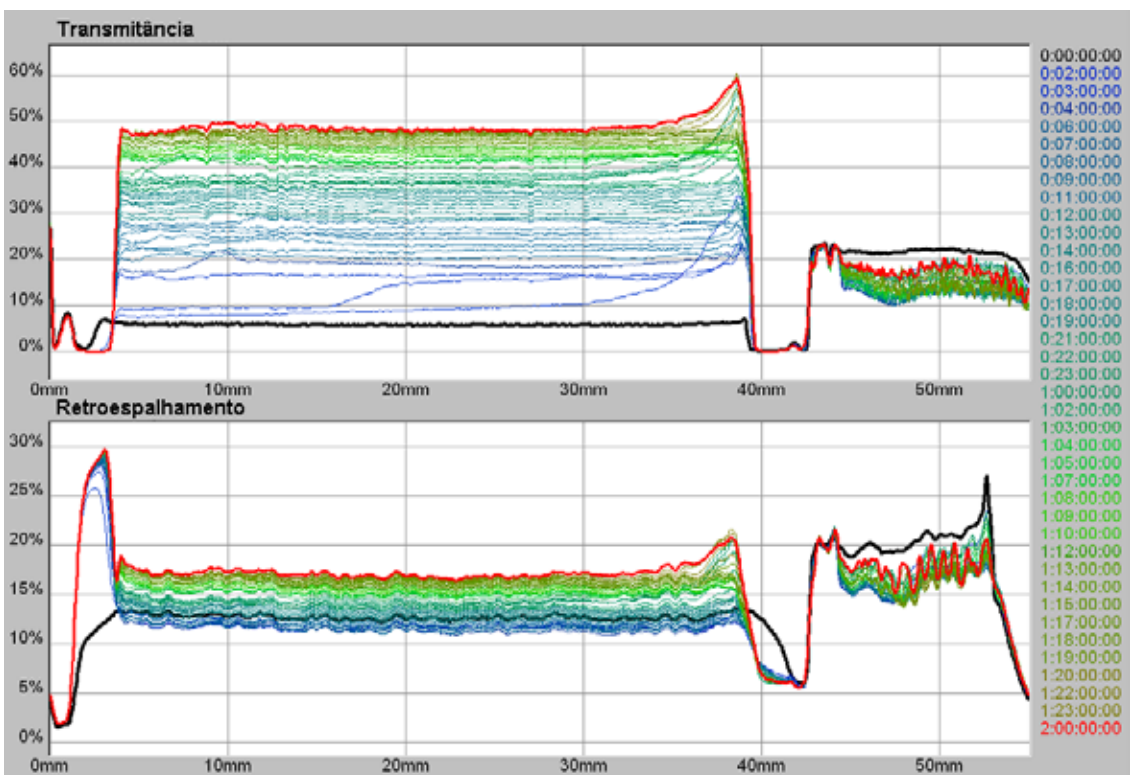


Figura 17 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador D

Apesar do comportamento semelhante em todos os turvadores, percebe-se que o turvador A (Figura 14), após as 48 horas de análise, possui um valor de transmitância em torno de 30%. Fazendo a mesma observação no turvador B, verifica-se um valor de transmitância ao redor de 45%. Para os turvadores C e D, observa-se valores próximos a 50% de transmitância.

Observa-se, também, que ocorre perda de turbidez ao longo de todo o tubo, com clareamento não muito significativo no topo. Isso é verificado através do comportamento paralelo das curvas de transmitância. Esse comportamento é um indicativo de aglomeração das partículas no sistema. Um efeito de sedimentação pela presença de um pico no gráfico de retroespalhamento na região de fundo também pode ser observado em todos os turvadores.

Quando comparados ao teste utilizando apenas o TiO_2 , todos os turvadores apresentaram maior estabilidade, principalmente quando analisamos a curva final de transmitância após as 48h.

Para se comparar de forma mais precisa as análises dos turvadores do primeiro grupo de testes juntamente com a análise do TiO_2 puro, foi utilizada uma função do *software* do equipamento Turbiscan, onde a cinética de estabilidade é verificada através da variação média global dos valores de transmitância e retroespalhamento de luz. Quanto maior o valor dessa variação em função do tempo da análise, maior é a instabilidade do sistema. A Figura 18 mostra as curvas de variação de transmitância e retroespalhamento em função do tempo de análise para os 4 turvadores analisados e o TiO_2 puro.

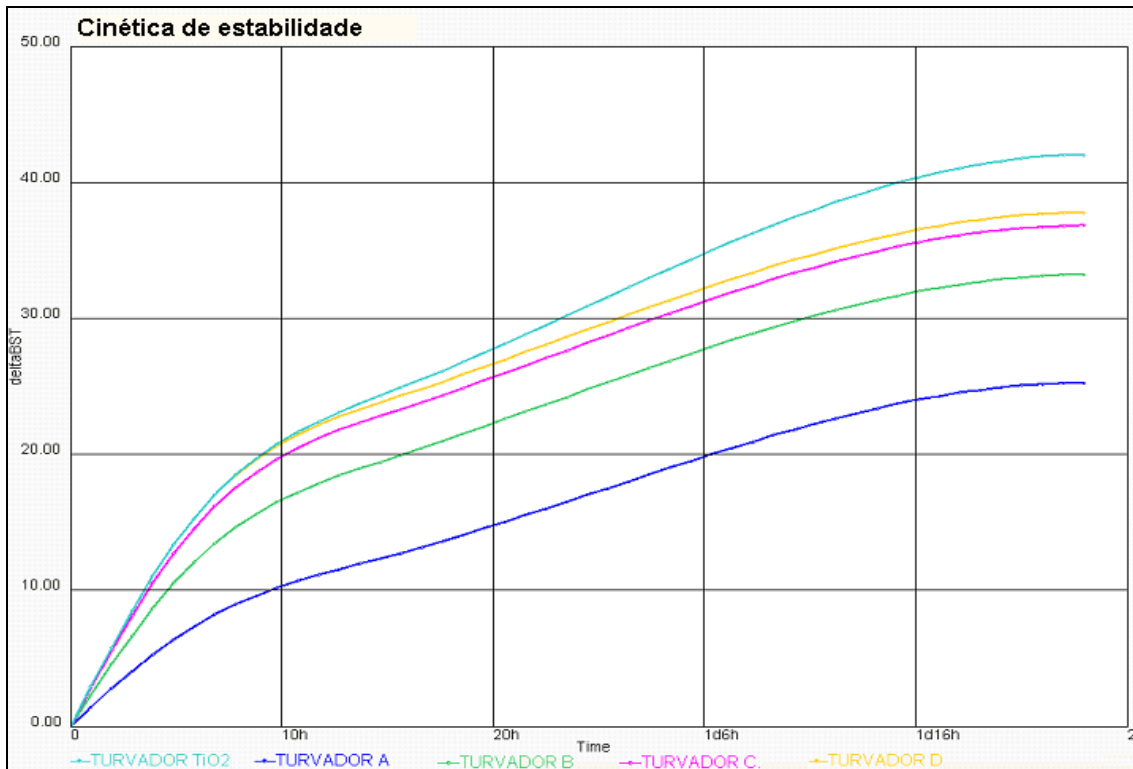


Figura 18 – Gráfico comparativo das cinéticas de estabilidades dos quatro turvadores do primeiro grupo de testes mais o TiO_2 puro

De acordo com o gráfico, o Turvador A mostrou-se ser o mais estável dos quatro turvadores testados, seguido do turvador B, C, D e TiO_2 puro, respectivamente.

Dessa forma, verifica-se que o processo de fabricação do turvador é influente na sua estabilidade. O uso de homogeneização à alta pressão e a seqüência de adição do TiO_2 , seguido da goma arábica durante a preparação do turvador, mostrou ser o melhor processo para a preparação dos turvadores do segundo grupo de testes.

Chuang; Macdonald (2000) mencionam a importância da prévia dispersão do dióxido de titânio através de uma alta taxa de cisalhamento, seguido da adição dos hidrocolóides maltodextrina e goma arábica. Diederik (2003), porém, contraria essa informação em sua patente. É descrita a prévia solubilização das gomas antes da introdução do dióxido de titânio. Segundo o autor, essa ordem evitou a formação de resíduos de TiO_2 nos equipamentos.

Para os testes feitos neste trabalho, usou-se somente água deionizada durante todo o processo. Também foi usado um TiO_2 , cujo ψ_ζ em pH neutro é

relativamente alto. As patentes não citam a especificação da água utilizada em seus testes, nem o PIE do TiO_2 utilizado. O uso de água não deionizada ou um TiO_2 com PIE próximo da neutralidade poderia justificar a prévia dispersão das gomas descrita por Diederik (2003). A goma arábica alteraria o pH para valores mais ácidos e atuaria como dispersante para o TiO_2 .

4.7 Análises de pH e viscosidade dos turvadores

É apresentado na Tabela 9 a seguir os valores de pH e viscosidades dos turvadores antes da secagem em *spray dryer*

Tabela 9 – Análises de pH e viscosidade dos turvadores do primeiro e segundo grupos antes da secagem

Turvador	pH	Viscosidade (cP)
A	4,412	1470
B	4,450	1430
C	4,502	1422
D	4,398	1457
E	4,647	1002
F	7,170	4,32
G	6,962	6,51
H	4,447	1472
I	4,268	1512
J	6,348	17,2

As formulações dos turvadores do primeiro grupo (A, B, C e D) e dos turvadores E, H e I possuem um pH levemente ácido devido aos grupos carboxilas presentes na goma arábica usada nestes testes. Em todas as dispersões, o pH está numa faixa onde a superfície do TiO_2 usado possui excesso de cargas negativas; que pode ser confirmado pela análise de potencial zeta descrita na seção 4.1.

A maltodextrina, por ser um polímero não-iônico (WHISTLER, 1959), pode se ligar às partículas de TiO_2 através apenas de ligações de hidrogênio. A goma arábica, porém, contém grupos carboxilas ionizáveis e também resíduos protéicos em sua estrutura (DICKINSON, 2003), (DROR; COHEN; YERUSHALMI-ROZEN, 2006). Em pHs ácidos, os grupos carboxilas estão pouco dissociados, porém os resíduos de proteína podem ganhar cargas positivas devido à protonação dos

grupos amina de tais estruturas. Grupos amina carregados positivamente teriam grande afinidade pela superfície carregada negativamente das partículas de TiO_2 , podendo criar uma barreira estérica em torno de tais partículas.

4.8 Análise de concentração de TiO_2 nos turvadores

De acordo com os métodos descritos na seção 3.11, a concentração de TiO_2 encontrada no turvador A foi igual a 48,5%. Considerando a umidade contida no produto pela análise de Karl Fischer igual a 3,8%, pôde-se calcular o teor de TiO_2 no turvador seco como sendo 50,5%. Isso indica que não houve perda de TiO_2 no ciclone do *spray dryer*.

Da mesma forma, a concentração encontrada para o Turvador G foi de 49,69%. Considerando a umidade do turvador obtida pela análise de Karl Fisher igual a 0,33, calculou-se a concentração de TiO_2 contido no Turvador G seco igual a 49,52%. Esse resultado também indica que não houve perda de TiO_2 durante a secagem.

Apesar das demais formulações apresentarem diferenças na composição, os testes de concentração feitos para os turvadores A (contendo goma arábica) e G (contendo maltodextrina) foram considerados suficientes para estimar que o processo de secagem dos outros turvadores também não gerou perda significativa de TiO_2 .

4.9 Nível de adsorção dos hidrocolóides nas partículas de TiO_2

Seguindo a metodologia apresentada na seção 3.9, foram obtidos os seguintes valores percentuais de perda de massa dos resíduos após o processo de calcinação em mufla.

Tabela 10 – Resultados da análise termogravimétrica dos turvadores

Turvador	Hidrocolóide contido na formulação	Relação TiO ₂ :hidrocolóide na formulação	Massa perdida após calcinação do resíduo (%)
E	goma arábica	1:½	3,32%
A	goma arábica	1:1	7,02%
I	goma arábica	1:3	9,54%
F	maltodextrina	1:½	0,12%
G	maltodextrina	1:1	0,44%
J	maltodextrina	1:3	1,13%

Observa-se que os resíduos dos turvadores contendo goma arábica na formulação tiveram a maior perda em mássica, interpretado aqui como nível de adsorção do hidrocolóide nas partículas de TiO₂. Também se observa que o nível de adsorção é proporcional à quantidade de hidrocolóide presente na formulação.

Mesmo considerando que a precisão da técnica de termogravimetria é baixa para quantificar a adsorção de material em partículas coloidais, os resultados obtidos ilustram bem a diferença de adsorção da goma arábica em relação à maltodextrina.

4.10 Imagem de microscopia eletrônica dos turvadores

As fotos geradas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas nas Figuras 19 e 20 para o turvador A (matriz contendo goma arábica) e nas Figuras 21 e 22 para o turvador G (matriz contendo maltodextrina).

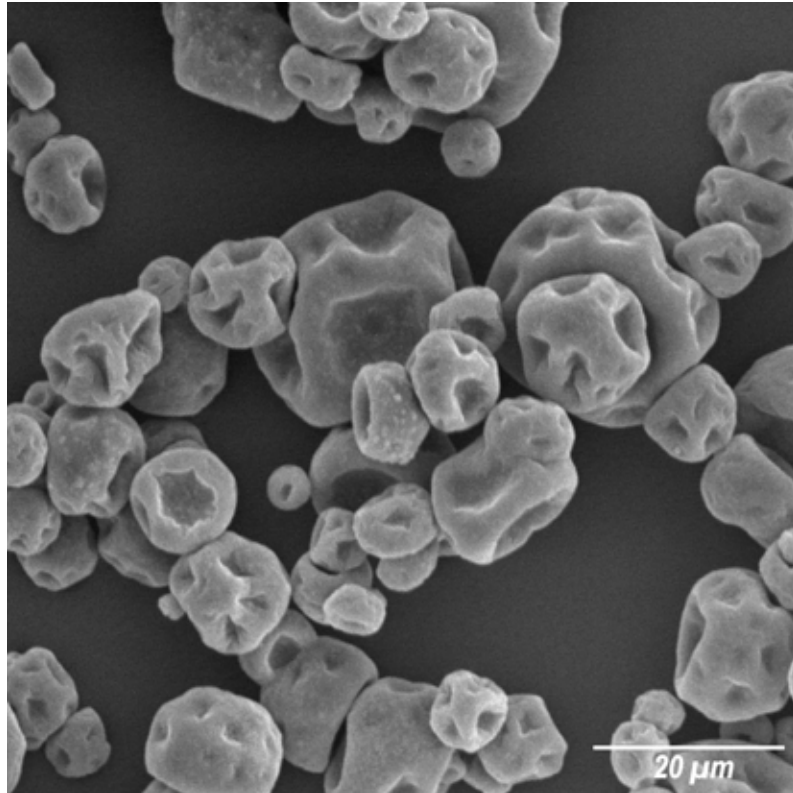


Figura 19 – Fotomicrografia da amostra de partículas do TURVADOR A (ampliação: 1500x)

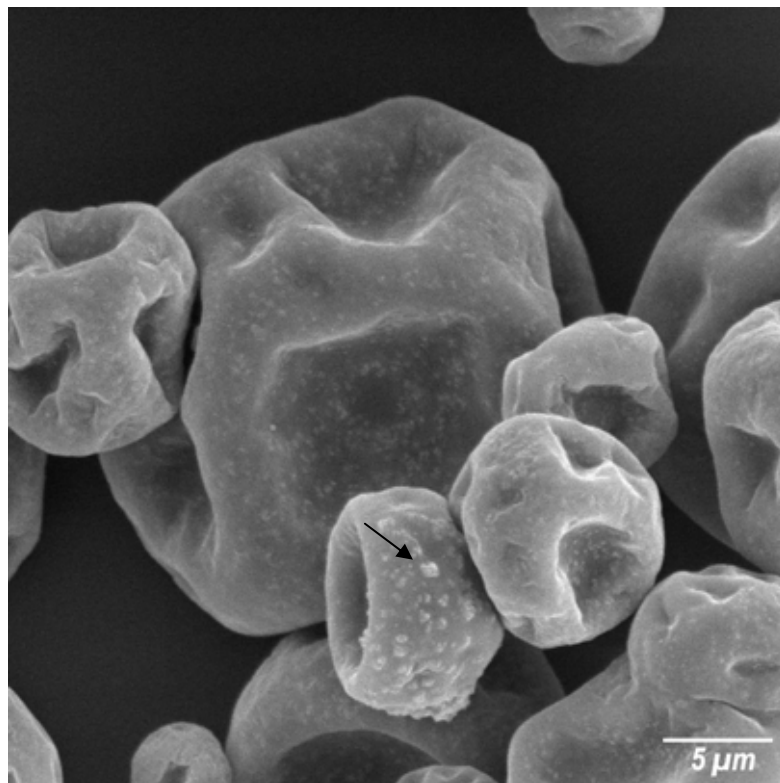


Figura 20 – Fotomicrografia da amostra de partículas do TURVADOR A (ampliação: 3500x)

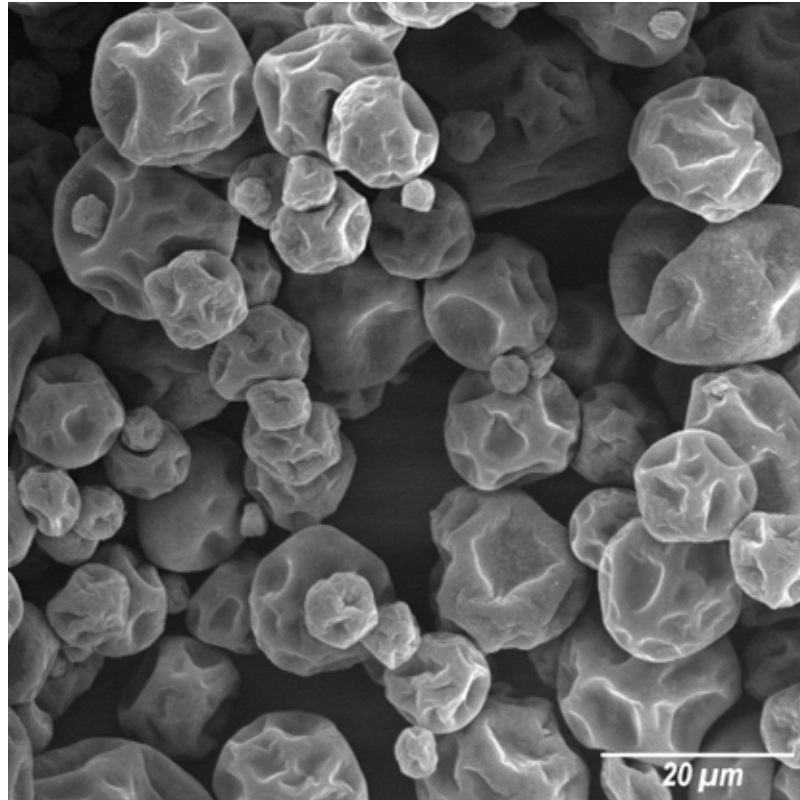


Figura 21 – Fotomicrografia da amostra de partículas do TURVADOR G (ampliação: 1500X)

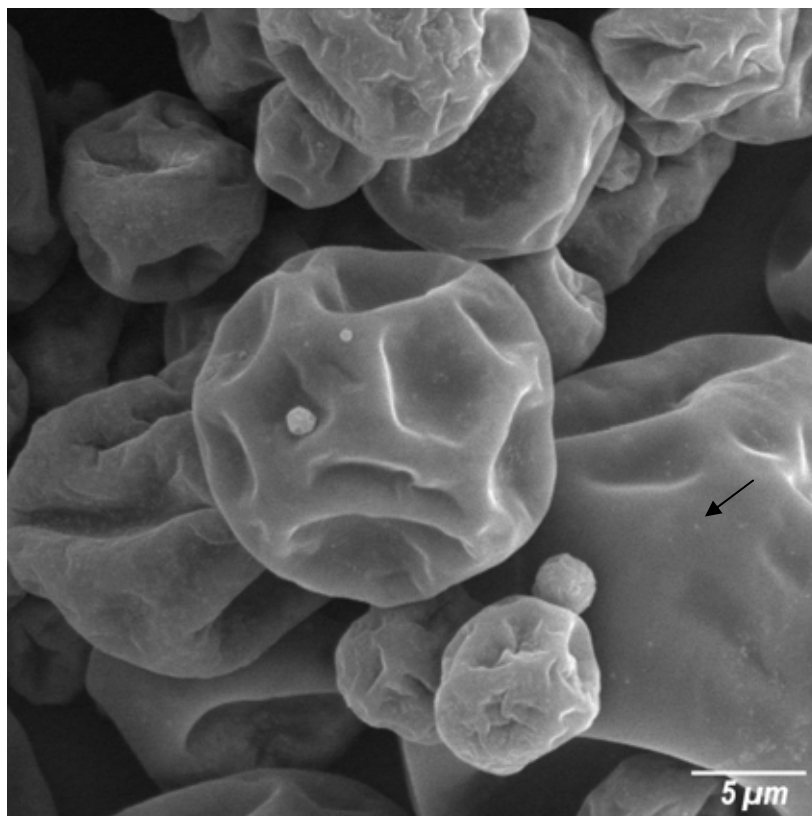


Figura 22 – Fotomicrografia da amostra de partículas do TURVADOR G (ampliação: 3500X)

Percebe-se a presença de pontos esbranquiçados (como o indicado pela flecha) incrustados na matriz de goma arábica (Figuras 19 e 20). Devido à resolução da técnica, fica difícil identificar com precisão se tais pontos são partículas de TiO_2 . Porém, conforme a escala, essas partículas estariam na faixa de tamanho de $0,500\mu\text{m}$ a $1,000\mu\text{m}$; faixa de tamanho bastante semelhante às partículas de TiO_2 de acordo com a análise granulométrica do turvador (seção 4.6.1).

A matriz de maltodextrina (Figuras 21 e 22) possui grande semelhança à matriz de goma arábica (Figuras 19 e 20). Os pontos esbranquiçados, porém, aparecem menos nítidos na primeira. Como sugestão, uma análise de microscopia eletrônica de alta resolução poderia identificar com mais precisão as partículas de TiO_2 . De qualquer forma, as fotografias mostram que as formulações contendo goma arábica ou maltodextrina criam matrizes bastante semelhantes entre si. As interpretações a respeito da afinidade desses hidrocolóides com o TiO_2 devem tomar como base outras análises e teorias.

4.11 Influência do tipo de dispersante usado

4.11.1 Análise visual dos turvadores do segundo grupo de testes

Seguindo o método apresentado na seção 3.8, verificou-se que os turvadores E, F apresentaram baixa turbidez logo após dispersão na base para bebidas. Após o período de 24 horas, esses testes apresentaram total clareamento. O turvador G apresentou sedimentação bastante significativa em comparação aos turvadores do primeiro grupo após o período de 24 horas. Dessa forma, os turvadores escolhidos para serem testados através da análise por Turbiscan foram os testes H, I e J.

A Figura 23 mostra os testes E, F e G. A Figura 24 mostra os testes H, I e J.

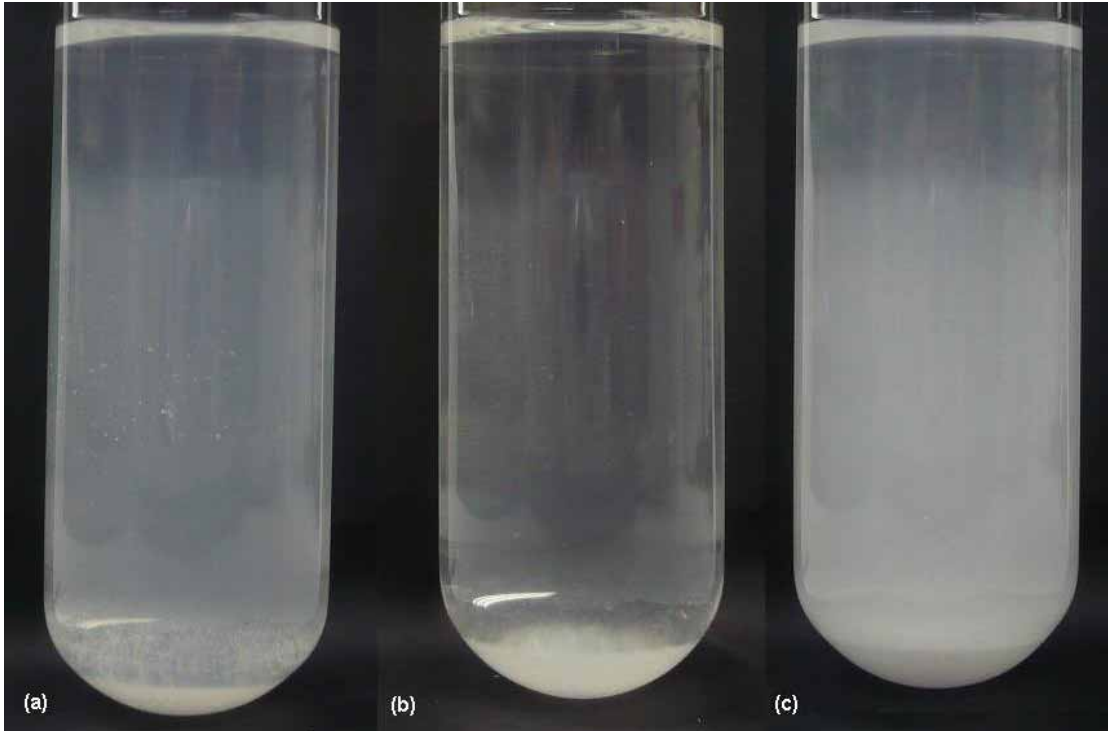


Figura 23 – Teste de dispersão dos turvadores do segundo grupo em base para bebidas. Tubo (a) corresponde ao turvador E; tubo (b), ao turvador F; tubo (c), ao turvador G

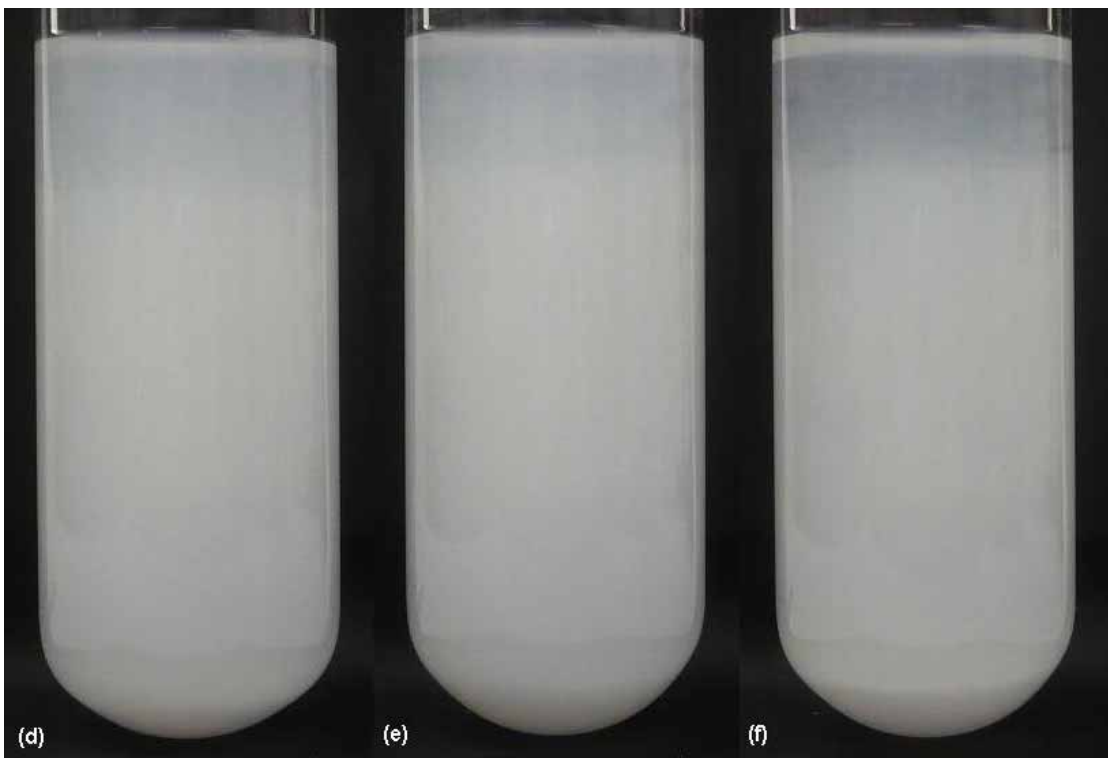


Figura 24 - Teste de dispersão dos turvadores do segundo grupo em base para bebidas. Tubo (d) corresponde ao turvador H; tubo (e), ao turvador I; tubo (f), ao turvador J

4.11.2 Identificação do turvador mais estável

Os gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz das análises de estabilidade dos turvadores previamente escolhidos H, I e J, são mostrados a seguir.

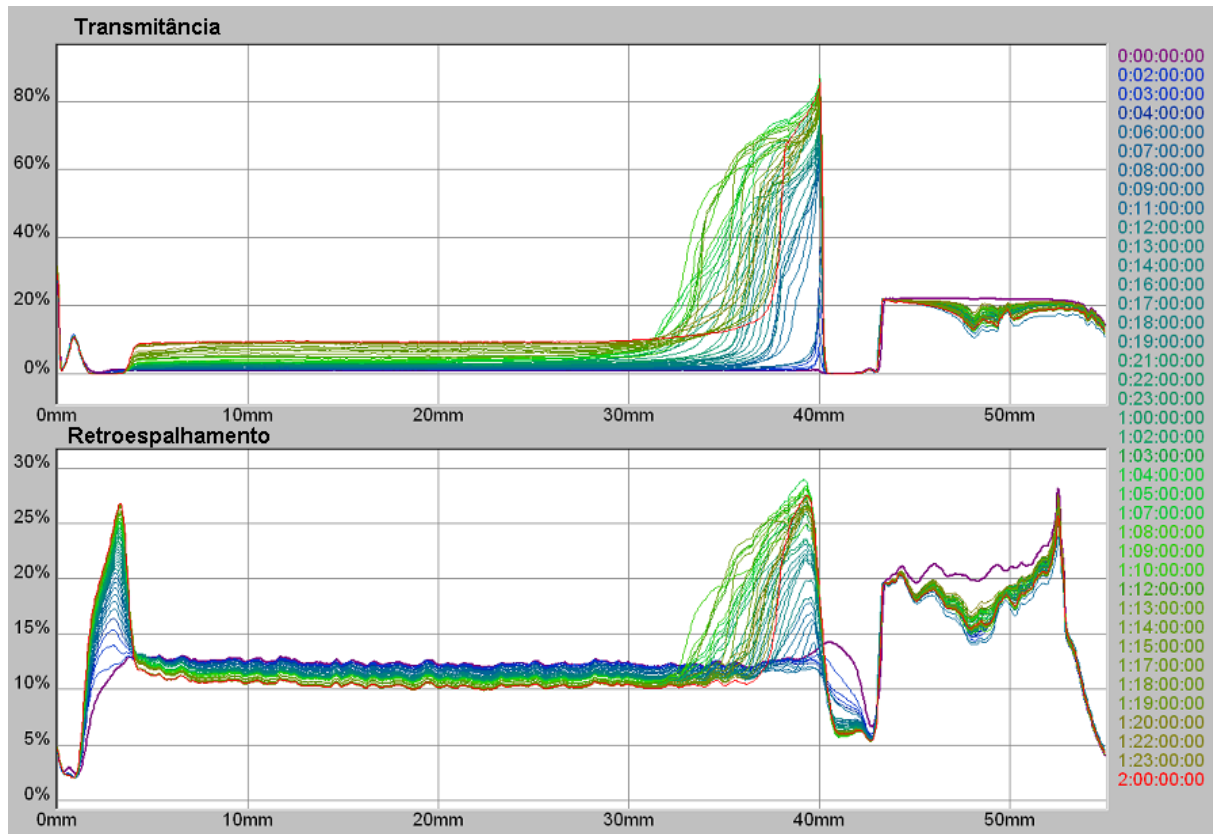


Figura 25 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador H

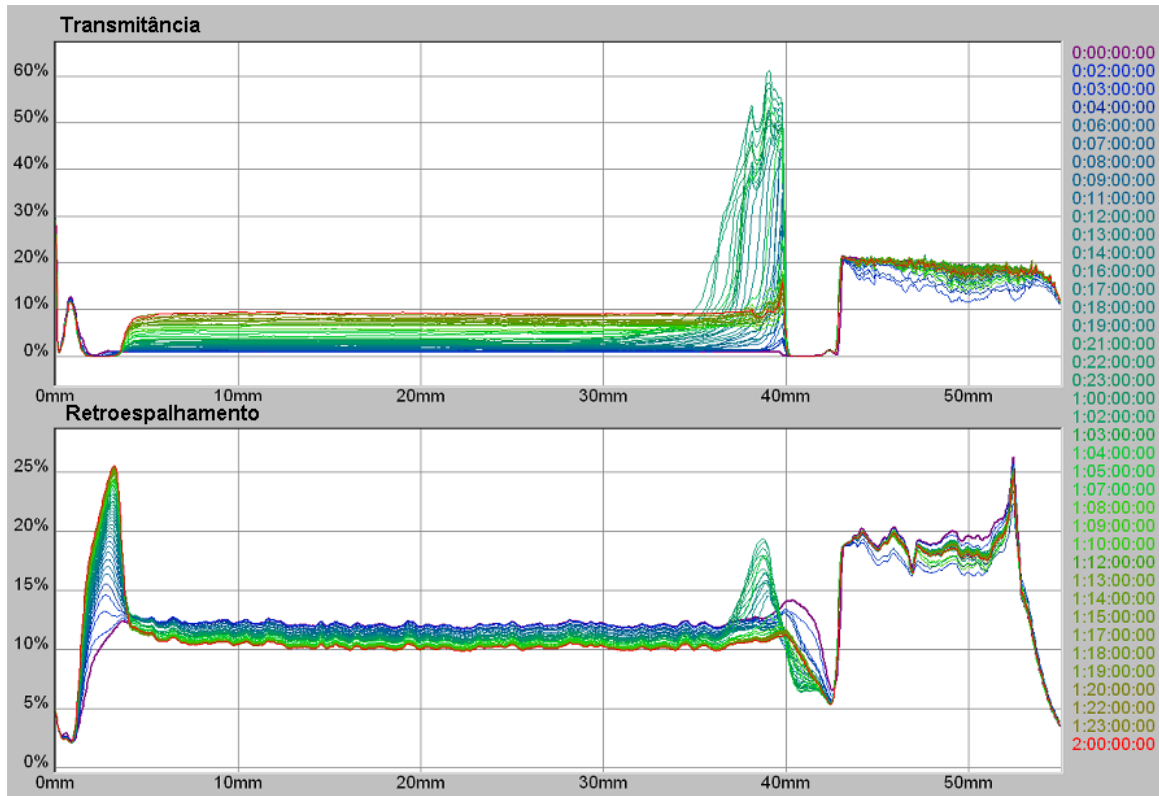


Figura 26 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador I

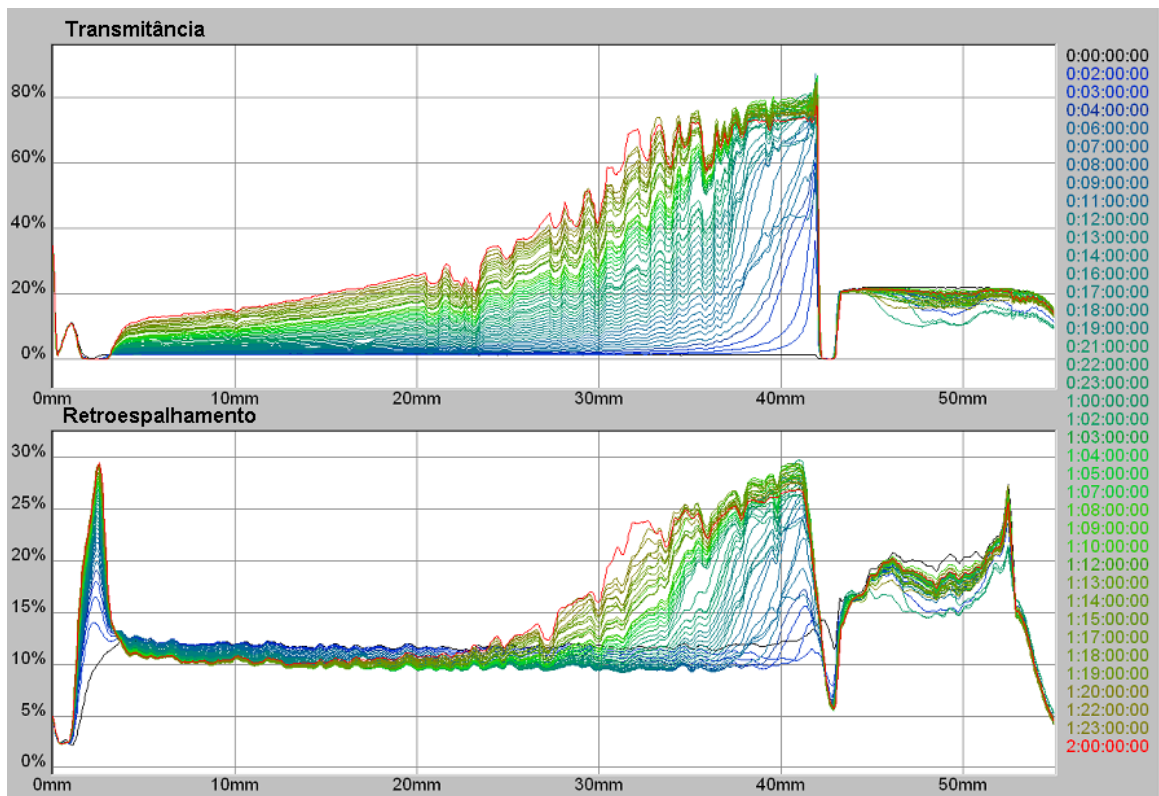


Figura 27 - Gráficos de transmitância e retroespalhamento de luz da análise de estabilidade do Turvador J

Os turvadores deste grupo de teste mostraram comportamento um pouco diferente dos turvadores do primeiro grupo. Observa-se um clareamento mais acentuado na região de topo do frasco. Verifica-se isso através do ângulo ascendente das curvas, que se torna mais acentuado a partir de uma altura próxima a 25mm do tubo. Esse tipo de gráfico é característico de sistemas onde a sedimentação é mais significativa que a aglomeração de partículas.

A região de clareamento é maior no turvador J (Figura 27). O gráfico referente ao turvador I (Figura 26) mostra uma menor região de clareamento no topo. O turvador I também mostra pouca perda de turbidez no decorrer da análise. A transmitância final desse teste ficou em torno de 10%.

A Figura 28 mostra uma comparação de forma mais precisa através da variação de transmitância e retroespalhamento em função do tempo de análise dos três turvadores testados do segundo grupo e do turvador A (teste mais estável do primeiro grupo).

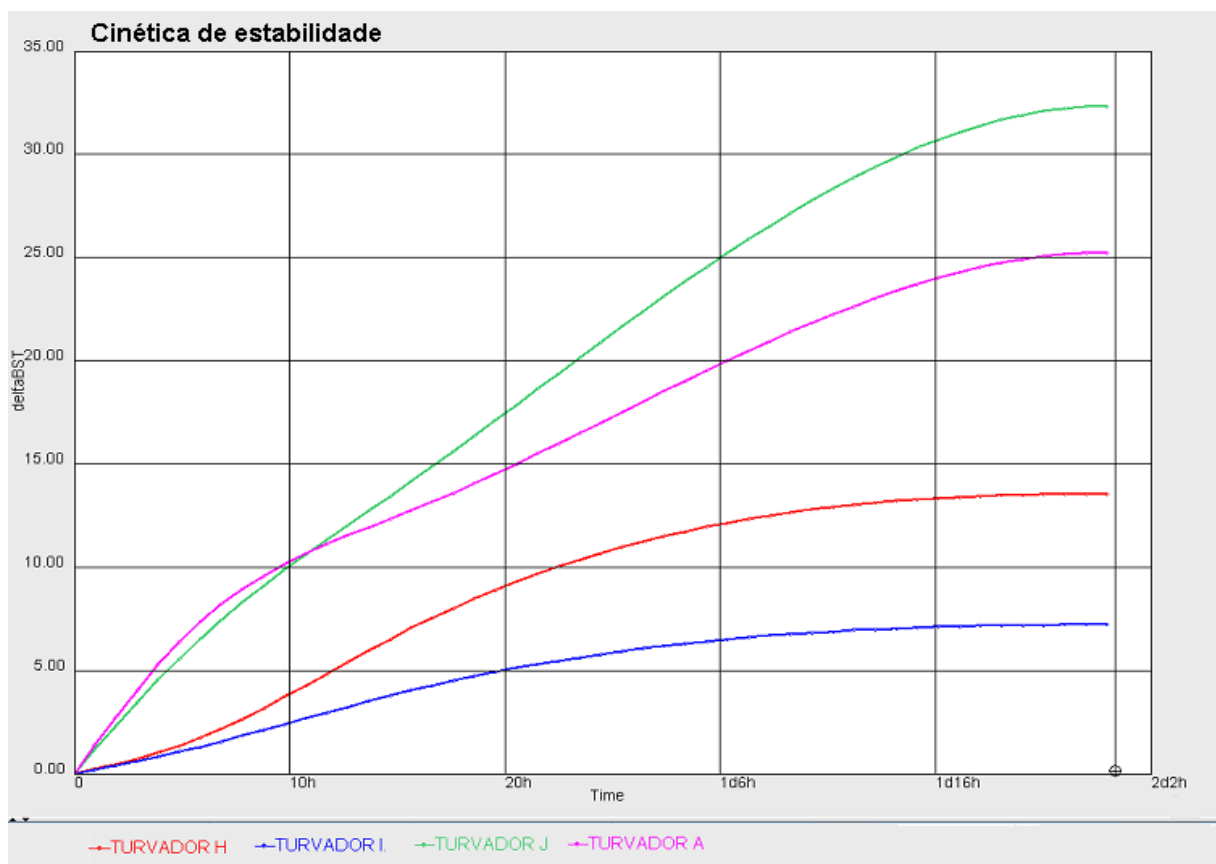


Figura 28 - Gráfico comparativo das cinéticas de estabilidades dos três turvadores mais estáveis do segundo grupo de teste e do turvador A

O turvador I mostrou-se o mais estável de todos, seguido do turvador H, A e, por último, o J. Essa é a mesma ordem decrescente da concentração de goma arábica usada nos testes. O turvador I contém uma relação mássica de TiO_2 :goma arábica de 1:3, seguido do turvador H, cuja relação TiO_2 :goma arábica é igual a 1:1½ e do turvador A, com relação mássica de 1:1. O turvador J contém apenas maltodextrina (relação mássica TiO_2 :maltodextrina igual a 1:3). Percebe-se que uma concentração alta de maltodextrina ajudou na estabilidade, porém não de forma tão significativa quanto o uso de uma proporção menor (1:1) de goma arábica. Contudo, o turvador E, cuja relação de TiO_2 :goma arábica é 1:½, mostrou maior sedimentação visível quando comparado ao turvador J, conforme visualizado nas Figuras 23 e 24. A importância da relação de goma arábica e TiO_2 nas formulações de turvadores foi mencionada na patente descrita por Diederik (2003). O autor afirma que a relação TiO_2 :goma arábica deve ser maior que 1:0,9 e enfatiza a relação 1:3 (considerada ideal). Os resultados obtidos pelas análises de turbidimetria dinâmica de varredura confirmam tal informação.

A goma arábica, pelo seu caráter anfótero pela presença de resíduos de proteína em sua cadeia (DICKINSON, 2003), (DROR; COHEN; YERUSHALMI-ROZEN, 2006), possui sítios de afinidade com a superfície negativa do dióxido de titânio usado, no pH em torno de 3 essa afinidade faz com que a goma arábica se adsorva na superfície do óxido, criando uma barreira estérica que protege as partículas contra a aglomeração e posterior sedimentação. O resultado demonstrado na seção 4.9 confirma a adsorção de goma arábica no TiO_2 . Igualmente, a criação dessa barreira estérica de goma arábica na superfície de TiO_2 em pH ácido já foi demonstrada por Leong *et al.* (2001).

A maltodextrina, por não possuir grupos funcionais em sua molécula com forte atração aos íons OH^- da superfície do dióxido de titânio, não cria uma barreira estérica eficaz nas partículas do óxido. A maltodextrina pode colaborar no momento da secagem do turvador por manter as partículas do TiO_2 separadas durante a formação da matriz seca, ou mesmo pelo aumento de viscosidade da dispersão, mas não atuará, como a goma arábica, como uma barreira contra a aglomeração caso as partículas de TiO_2 entrem em contato quando o turvador é re-disperso na base para bebidas.

As viscosidades das dispersões antes da secagem (vide Tabela 9) mostram relação direta com a estabilidade dos testes. A ordem decrescente de estabilidade

(vide Figura 28) identificada como turvador I, H, A e J, tinha valores de viscosidade de 1512 cP, 1472 cP, 1470 cP e 17,2 cP, respectivamente.. Esse efeito pode ter contribuído no sentido de manter as partículas de dióxido de titânio suspensas até a secagem da matriz. A patente descrita por Serafino; Yadlowsky; Witzeman (1980) cita o uso de goma xantana numa suspensão de TiO_2 e maltodextrina apenas. Segundo a patente, a goma xantana foi usada com o intuito de melhorar o *mouthfeel* da bebida final, porém é sabido do poder espessante da goma xantana e o uso dessa goma pôde ter influenciado não somente no *mouthfeel*, como também na estabilidade do turvador criado.

Através dos dados de variação de transmitância, foi gerado pelo *software* do Turbiscan gráficos relacionando a variação do tamanho médio das partículas em suspensão – $(d(t)-d_0)/d_0$ – em função do tempo de análise.



Figura 29 – Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador A em função do tempo de análise de estabilidade



Figura 30 – Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador H em função do tempo de análise de estabilidade



Figura 31 – Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador I em função do tempo de análise de estabilidade



Figura 32 – Gráfico da variação do tamanho médio das partículas do Turvador J em função do tempo de análise de estabilidade

Encontra-se uma relação de estabilidade indiretamente proporcional à variação de tamanho médio de partículas em função do tempo. A escala da variação do diâmetro das partículas é negativa, indicando que as partículas que se mantêm em suspensão no decorrer do tempo são a fração mais fina do TiO_2 .

O turvador I mostra ser o teste onde a variação de tamanho de partículas é a menor em relação aos outros testes. Verifica-se uma queda mais significativa do tamanho médio das partículas até um tempo próximo a 15h. Nesse tempo, o diâmetro das partículas remanescentes em suspensão era cerca de 13% menor em relação ao diâmetro médio inicial da análise. Após o período de 15h de análise, o diâmetro médio das partículas em suspensão foi reduzido até 20% em relação ao diâmetro médio inicial.

Os outros testes, em ordem de redução do tamanho médio de partículas suspensas, foram o Turvador H (25% de redução no diâmetro médio das partículas no fim da análise), Turvador A (com 30% de redução no diâmetro médio das partículas) e, por último, o Turvador J (com cerca de 40% de redução no diâmetro médio das partículas). Observa-se a mesma ordem (I, H, A e J) do turvador mais estável para o menos estável apresentada nas curvas da Figura 28.

É demonstrado, através desses resultados, que nos sistemas que apresentam maior estabilidade, a variação granulométrica das partículas em suspensão sofre menor impacto em decorrência de uma sedimentação menos significativa.

Conforme visto, o processo de homogeneização à alta pressão reduz o diâmetro das partículas a um nível bastante próximo à distribuição granulométrica do TiO_2 puro em água deionizada. Como o processo de preparação dos turvadores, identificados como os mais estáveis, foi o mesmo, entende-se que a formulação influenciou no nível de formação de aglomerados de dióxido de titânio quando os turvadores foram re-dispersos na base para bebida instantânea. Isso confirma mais uma vez o efeito estérico da goma sobre as partículas do óxido.

5 CONCLUSÕES

Com a análise das características de superfície do óxido de titânio usado neste trabalho, foi encontrado que seu ponto isoelétrico é igual a 2,01. Por ser próximo ao pH do meio dispersante (base para bebidas), concluiu-se que o módulo do potencial zeta no sistema de estudo é relativamente baixo. Além disso, a concentração iônica da base para bebidas é alta devido à concentração de ácido cítrico e citrato de sódio da formulação, o que causa uma alta compressão da dupla camada elétrica das partículas. Esses dois efeitos de baixo potencial zeta e, principalmente, alta compressão da dupla camada foram identificados como sendo os responsáveis pela dificuldade de dispersão do óxido de titânio puro na bebida instantânea.

Devido à baixa concentração de partículas no meio e a conseqüente grande distância de separação entre elas, as interações eletrostáticas entre partículas são bastante reduzidas, mesmo que haja aproximação suficiente, as forças de atração seriam intensas e a aglomeração ocorreria.

O desenvolvimento de um turvador em pó eficaz e estável, dentro das limitações do sistema, depende dos seguintes pontos na ordem apresentada:

(i) Pré-dispersão do TiO_2 num meio favorável (força iônica baixa e pH distante do PIE do material usado).

(ii) Processo que confira alto cisalhamento às partículas para a quebra dos aglomerados em partículas primárias, que pode ser conseguido com o uso de homogeneização à alta pressão.

(iii) Introdução de um hidrocolóide que possua afinidade com a superfície do TiO_2 no meio de dispersão, criando uma matriz solúvel, gerando uma barreira estérica nas partículas de TiO_2 e mantendo as partículas separadas durante o processo. Das matrizes testadas, o uso de goma arábica numa concentração 3 vezes maior que o TiO_2 em base mássica seca mostrou-se ser a mais eficaz em termos de adsorção nas partículas e na geração do turvador mais estável.

(iiii) Secagem da dispersão através do processo de *spray drying* para geração de um produto na forma pó que pode ser usado diretamente na base para bebidas instantâneas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O uso de um TiO_2 com distribuição granulométrica mais fina, características superficiais diferentes da usada neste trabalho e testes com outros hidrocolóides com propriedades semelhantes à goma arábica mostram-se interessantes para estudos futuros e novos desenvolvimentos de turvadores eficazes.

REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S. *et al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 77-84, 2006.

CARLSON, P. O.; COHAN, A. N.; GRAY, J. C. **Clouding agent**. US, n. US3658552, 22.mai.1969, 25.abr.1972.

CATÁLOGO ALDRICH. **Handbook of fine chemicals and laboratory equipment**, p. 1789, 2004.

CHANDRAMALAR, A. V. M. *et al.* Flow behaviour of titanium dioxide dispersions in the presence of 2-hydroxyethyl cellulose. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, p. 485-489, 2000.

CHUANG, L.Y.; MACDONALD, J. L. **High performance titanium dioxide clouding agent and method of manufacture thereof**. US, n. US6159522, 2.set.1999, 12.dez.2000.

CLAYTON, J. Pigment/dispersant interactions in water-based coatings. **Pigment & Resin Technology**, v. 27, p. 231-239, 1998.

COMMON, J. L. **Powdered instant beverage mix**. US, n. US3023106, 2.set.1958, 27.fev.1962.

DE ROOS, K. B; PERREN, M; SHERMAN, G. A. **Encapsulation of active ingredients**. EU, n. EP1064856, 23.jun.2000, 03.jan.2001

DELWICHE, J. The impact of perceptual interactions on perceived flavor. **Food Quality and Preference**, v. 15, p. 137-146, 2004.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science**, v. 48, p. 53-229, 2003.

DIEDERIK, S. **A dry clouding agent for dry beverage mixes and method for manufacture thereof.** NL, n. EU1269865A1, 29.jun.2001, 02.jan.2003

DROR, Y.; COHEN, Y.; YERUSHALMI-ROZEN, R. Structure of gum Arabic in aqueous solution. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 3265-3271, 2006.

EUROMONITOR. **Consulta geral à homepage oficial.** Disponível em <<http://www.euromonitor.com>>. Acesso em: 19.Mar.2009.

FOCUS ON PIGMENTS. **Rutile TiO₂ just as acceptable as anatase TiO₂ for food colouring**, v. 2005, n. 10, p. 7, 2005.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GANSKE, W. L. *et al.* **Instant drink mix.** US, n. US3433644, 13.mai.1964, 18.mar.1969.

GARCÍA-OCHOA, F. *et al.* Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 549-579, 2000.

GÓMEZ-MERINO, A. I. *et al.* The hamaker constant of anatase aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 451-456, 2007.

HOEFLER, A. C. **Sodium carboxymethyl cellulose: chemistry, functionality and applications.** Food Ingredients Group-Hercules Incorporated, Delaware, 19808

HUFFMAN, C. K. A. **Incorporation of a clouding agent into a dry beverage mix.** US, n. US4612204, 15. mar.1985, 16.set.1986.

HUNTER, J.R. **Introduction to modern colloid science.** New York: Oxford, 1993.

HUSSAIN, Z. J. **High load spray dry encapsulation.** Europa, n. EP0550067A1, 30.dez.1992, 07.jul.1993.

KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 99, p. 255-264, 2002.

LEONG, Y. K. *et al.* Effects of gum Arabic macromolecules on surface forces in oxide dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 182, p. 263-268, 2001.

LIN, Y.; WANG, T.; JIN, Y. Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO₂ particles. **Powder Technology**, v. 123, pg. 194-198, 2002.

LINS, F. F.; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais**. Serie Tecnologia Mineral, v. 78, Rio de Janeiro, CETMEM/MCT, 2000.

LOMER, M. C. E. *et al.* Determination of titanium dioxide in foods using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **The Analyst**, v. 125, pg. 2339-2343, 2000.

MACDONALD, J. L.; CHASE, M. W.; SPELMAN, K. P. **Powdered beverage composition**. US, n. US2008/0311265A1, 12.jun.2007, 18.dez.2008.

MAIA, A. Balanço mineral brasileiro. In: **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2001. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 18.08.2008

MENGUAL, O. *et al.* TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. **Talantra**, v. 50, p. 445-446, 1999.

MEZZINO, J. F.; CHUANG, L. Y. **Pectin-based clouding agent**. US, US4529613, 29.set.1983, 16.jul.1985.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, p. 417-425, 1993.

MORRIS, G. E. *et al.* Surface chemistry and rheological behaviour of titania pigment suspensions. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 155, p. 27-21, 1999.

MUTKA *et al.* **Solid delivery systems for aroma ingredients.** EU, n. WO0025606, 3.nov.1999, 11.mai.2000

O'BRIEN, R. W.; CANNON, D. W.; ROWLANDS, W. N. Electroacoustic determination of particle size and zeta potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 173, p. 406-418, 1995.

PANDOLFELLI, V. C. *et al.* **Dispersão e empacotamento de partículas.** São Paulo: Fazenda Arte, 2000.

PARFITT, G. D. Surface chemistry of oxides. **Pure and Applied Chemistry**, v. 48, p. 415-418, 1976.

POZZA, A. A. A. *et al.* Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, p. 99-105, 2009

RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, p. 337-347, 1973.

SERAFINO, J. M.; YADLOWSKY, S.; WITZEMAN, J. S. **Dry beverage containing a clouding agent.** US, n. US4187326, 25.out.1977, 5.fev.1980.

SMITH, A. G. **Alkyl polyglycoside as a dispersant for titanium dioxide.** US, US5279662, 24.fev.1993, 18.jan.1994.

SONEZAKI, S. *et al.* **Surface-modified titanium dioxide fine particles and dispersion comprising the same, and method for producing the same.** US, n. US2006/0264520A1, 31.mar.2004, 23.nov.2006.

STOKELY-VAN CAMP. **Improved soft drink composition.** Reino Unido, n. GB1204055, 17.jan.1969, 3.set.1970.

VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*, 5ª edição, São Paulo, 1981.

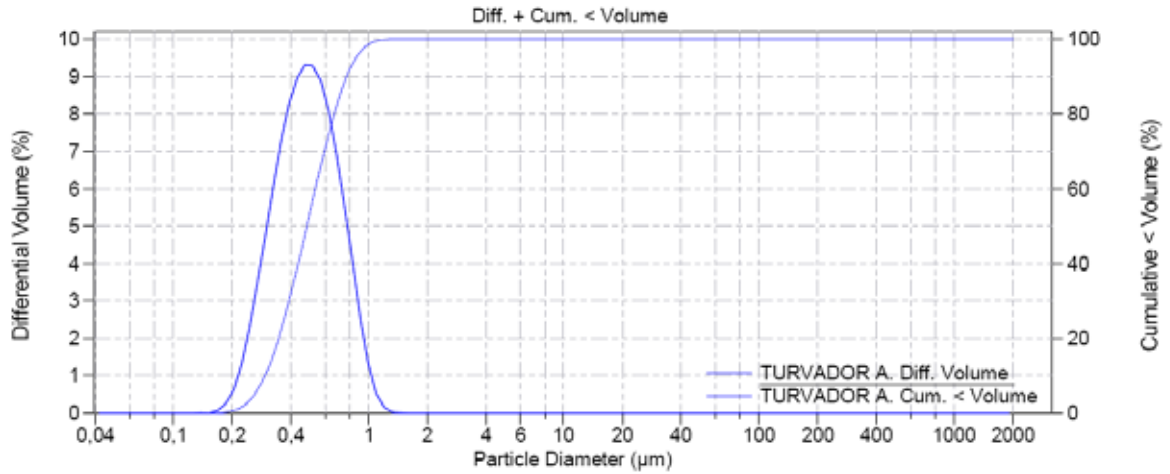
WILLIAMS, R. A. (Ed). **Colloid and surface engineering: applications in the process industries.** London: Butterworth Heinemann, 1992.

WHISTLER, R. L. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. New York: Academic Press, 1959.

ZETA-METER. **Potencial zeta: un curso completo en 5 min**. Disponível em [HTTP://www.zeta-meter.com](http://www.zeta-meter.com); Acesso 25.01.2009

ANEXOS

ANEXO A – Análise granulométrica do turvador A (dispersão antes da secagem)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR A.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,512 µm S.D.: 0,185 µm
 Median: 0,484 µm
 D(4,3): 0,512 µm
 Mode: 0,474 µm

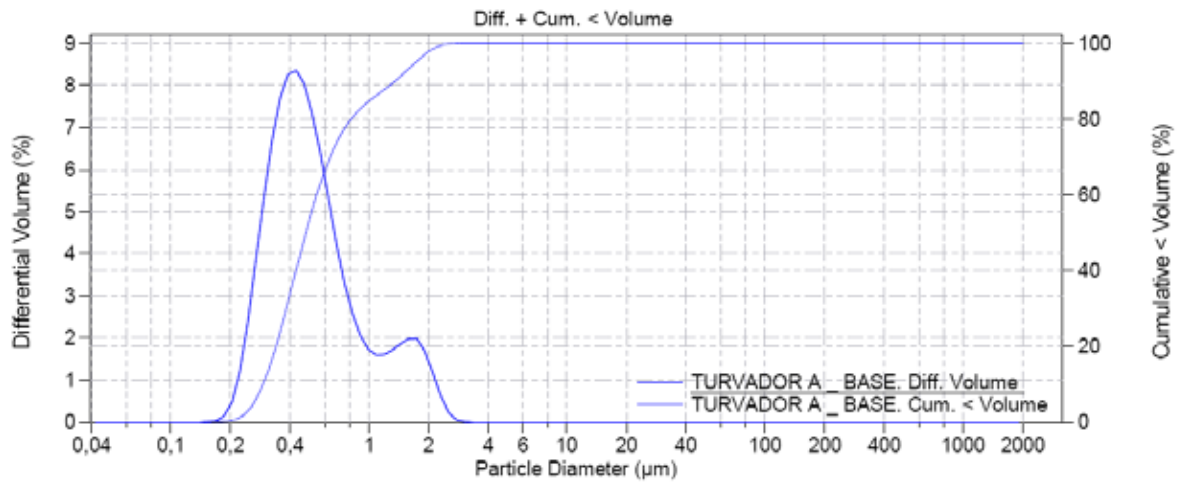
d₁₀: 0,295 µm d₅₀: 0,484 µm d₉₀: 0,774 µm

<10% 0,295 µm <25% 0,370 µm <50% 0,484 µm <75% 0,629 µm <90% 0,774 µm <100% 1,520 µm

<1 µm 98,6% <10 µm 100% <50 µm 100% <100 µm 100% <150 µm 100% <200 µm 100% <300 µm 100% <400 µm 100%

TURVADOR A.			TURVADOR A.		
Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %	Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0	31	0,656	6,94
2	0,044	0	32	0,721	5,56
3	0,048	0	33	0,791	4,05
4	0,053	0	34	0,868	2,55
5	0,058	0	35	0,953	1,33
6	0,064	0	36	1,047	0,53
7	0,070	0	37	1,149	0,14
8	0,077	0	38	1,261	0,024
9	0,084	0	39	1,384	0,0016
10	0,093	0	40	1,520	0
11	0,102	0	41	1,668	0
12	0,112	0	42	1,832	0
13	0,122	0	43	2,011	0
14	0,134	0,00074	44	2,207	0
15	0,148	0,010	45	2,423	0
16	0,162	0,061	46	2,660	0
17	0,178	0,24	47	2,920	0
18	0,195	0,63	48	3,205	0
19	0,214	1,30	49	3,519	0
20	0,235	2,28	50	3,863	0
21	0,258	3,45	51	4,240	0
22	0,284	4,76	52	4,655	0
23	0,311	6,07	53	5,110	0
24	0,342	7,27	54	5,610	0
25	0,375	8,26	55	6,158	0
26	0,412	8,96	56	6,760	0
27	0,452	9,32	57	7,421	0
28	0,496	9,30	58	8,147	0
29	0,545	8,88	59	8,943	0
30	0,598	8,08	60	9,818	0

ANEXO B – Análise granulométrica do turvador A (re-disperso em base para bebidas)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR A _ BASE.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,644 µm S.D.: 0,449 µm
 Median: 0,483 µm
 D(4,3): 0,644 µm
 Mode: 0,431 µm

d ₁₀ : 0,293 µm	d ₅₀ : 0,483 µm	d ₉₀ : 1,357 µm					
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<100%		
0,293 µm	0,363 µm	0,483 µm	0,709 µm	1,357 µm	3,205 µm		
<1 µm	<10 µm	<50 µm	<100 µm	<150 µm	<200 µm	<300 µm	<400 µm
84,6%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

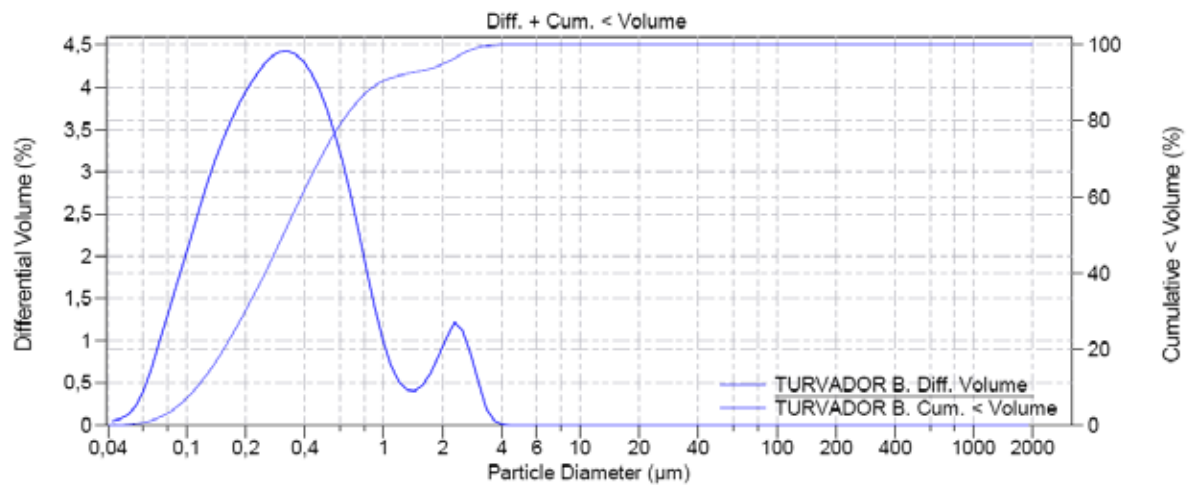
TURVADOR A _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0
2	0,044	0
3	0,048	0
4	0,053	0
5	0,058	0
6	0,064	0
7	0,070	0
8	0,077	0
9	0,084	0
10	0,093	0
11	0,102	0
12	0,112	0
13	0,122	0
14	0,134	0
15	0,148	0,0015
16	0,162	0,021
17	0,178	0,13
18	0,195	0,48
19	0,214	1,21
20	0,235	2,38
21	0,258	3,88
22	0,284	5,37
23	0,311	6,70
24	0,342	7,69
25	0,375	8,26
26	0,412	8,36
27	0,452	8,03
28	0,496	7,33
29	0,545	6,39
30	0,598	5,32

TURVADOR A _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
31	0,656	4,27
32	0,721	3,33
33	0,791	2,58
34	0,868	2,05
35	0,953	1,73
36	1,047	1,59
37	1,149	1,60
38	1,261	1,71
39	1,384	1,86
40	1,520	1,98
41	1,668	1,99
42	1,832	1,69
43	2,011	1,19
44	2,207	0,64
45	2,423	0,21
46	2,660	0,048
47	2,920	0,0046
48	3,205	0
49	3,519	0
50	3,863	0
51	4,240	0
52	4,655	0
53	5,110	0
54	5,610	0
55	6,158	0
56	6,760	0
57	7,421	0
58	8,147	0
59	8,943	0
60	9,818	0

ANEXO C – Análise granulométrica do turvador B (antes da secagem em *spray dryer*)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR B.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,494 µm S.D.: 0,569 µm
 Median: 0,310 µm
 D(4,3): 0,494 µm
 Mode: 0,326 µm

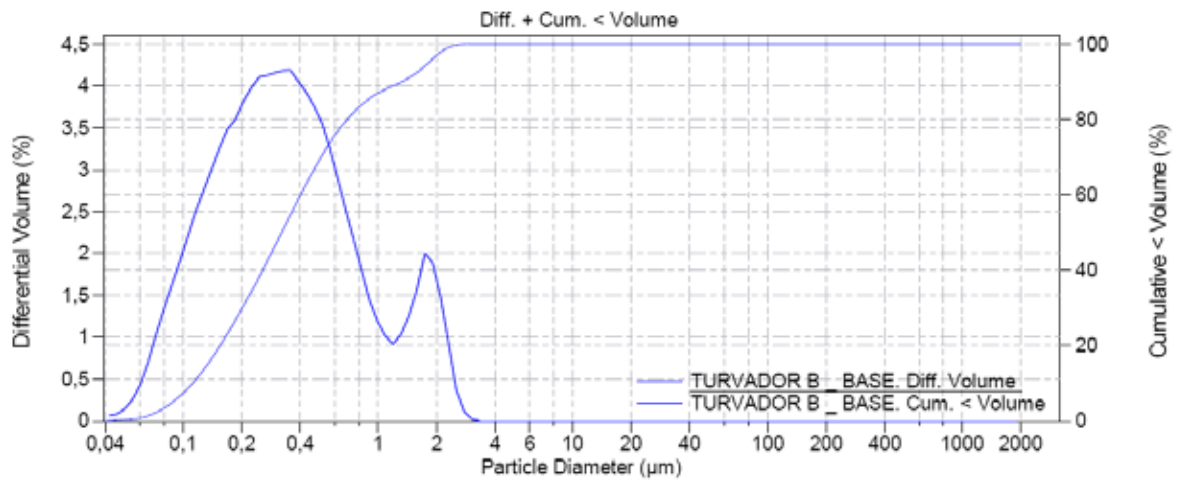
d₁₀: 0,113 µm d₅₀: 0,310 µm d₉₀: 0,953 µm

<10% <25% <50% <75% <90% <100%
 0,113 µm 0,177 µm 0,310 µm 0,541 µm 0,953 µm 4,240 µm

<1 µm <10 µm <50 µm <100 µm <150 µm <200 µm <300 µm <400 µm
 90,5% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100%

TURVADOR B.			TURVADOR B.		
Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %	Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,049	31	0,656	2,70
2	0,044	0,070	32	0,721	2,27
3	0,048	0,12	33	0,791	1,82
4	0,053	0,22	34	0,868	1,39
5	0,058	0,41	35	0,953	1,01
6	0,064	0,67	36	1,047	0,72
7	0,070	0,99	37	1,149	0,52
8	0,077	1,32	38	1,261	0,42
9	0,084	1,63	39	1,384	0,40
10	0,093	1,94	40	1,520	0,47
11	0,102	2,25	41	1,668	0,62
12	0,112	2,57	42	1,832	0,83
13	0,122	2,87	43	2,011	1,04
14	0,134	3,15	44	2,207	1,22
15	0,148	3,39	45	2,423	1,12
16	0,162	3,61	46	2,660	0,85
17	0,178	3,81	47	2,920	0,51
18	0,195	3,98	48	3,205	0,20
19	0,214	4,14	49	3,519	0,053
20	0,235	4,27	50	3,863	0,0071
21	0,258	4,36	51	4,240	0
22	0,284	4,42	52	4,655	0
23	0,311	4,43	53	5,110	0
24	0,342	4,40	54	5,610	0
25	0,375	4,31	55	6,158	0
26	0,412	4,18	56	6,760	0
27	0,452	3,99	57	7,421	0
28	0,496	3,75	58	8,147	0
29	0,545	3,44	59	8,943	0
30	0,598	3,10	60	9,818	0

ANEXO D – Análise granulométrica do turvador B (re-disperso na base para bebidas)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR B _ BASE.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,510 µm S.D.: 0,519 µm
 Median: 0,321 µm
 D(4,3): 0,510 µm
 Mode: 0,358 µm

d ₁₀ : 0,112 µm	d ₅₀ : 0,321 µm	d ₉₀ : 1,333 µm					
<10% 0,112 µm	<25% 0,179 µm	<50% 0,321 µm	<75% 0,590 µm	<90% 1,333 µm	<100% 3,205 µm		
<1 µm 86,9%	<10 µm 100%	<50 µm 100%	<100 µm 100%	<150 µm 100%	<200 µm 100%	<300 µm 100%	<400 µm 100%

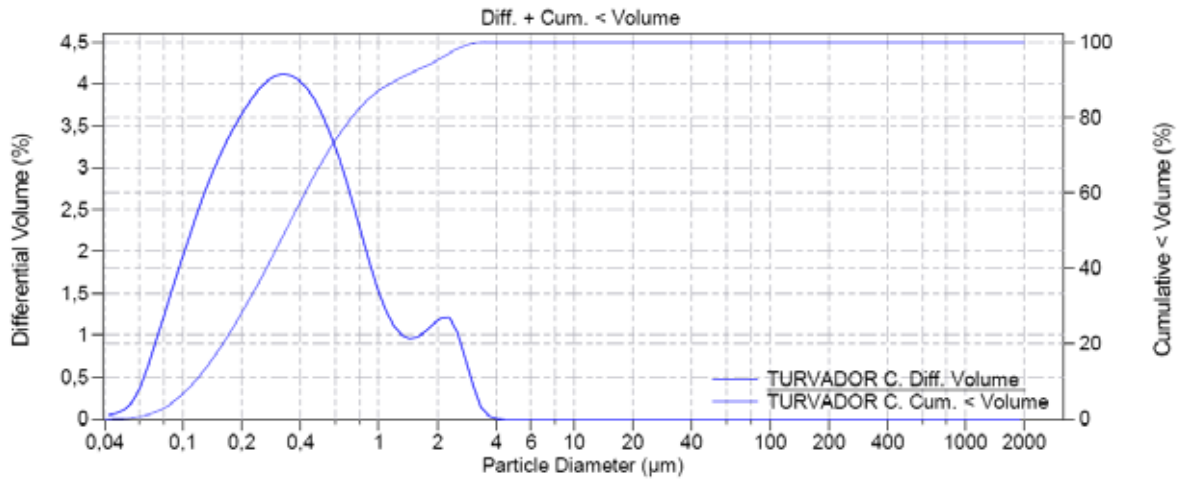
TURVADOR B _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,062
2	0,044	0,081
3	0,048	0,14
4	0,053	0,25
5	0,058	0,43
6	0,064	0,70
7	0,070	1,03
8	0,077	1,36
9	0,084	1,64
10	0,093	1,92
11	0,102	2,21
12	0,112	2,51
13	0,122	2,76
14	0,134	3,00
15	0,148	3,25
16	0,162	3,48
17	0,178	3,60
18	0,195	3,80
19	0,214	3,98
20	0,235	4,11
21	0,258	4,13
22	0,284	4,16
23	0,311	4,19
24	0,342	4,19
25	0,375	4,05
26	0,412	3,92
27	0,452	3,76
28	0,496	3,56
29	0,545	3,25
30	0,598	2,87

TURVADOR B _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
31	0,656	2,51
32	0,721	2,15
33	0,791	1,79
34	0,868	1,44
35	0,953	1,19
36	1,047	1,01
37	1,149	0,92
38	1,261	1,03
39	1,384	1,25
40	1,520	1,55
41	1,668	2,00
42	1,832	1,88
43	2,011	1,48
44	2,207	0,93
45	2,423	0,36
46	2,660	0,11
47	2,920	0,016
48	3,205	0
49	3,519	0
50	3,863	0
51	4,240	0
52	4,655	0
53	5,110	0
54	5,610	0
55	6,158	0
56	6,760	0
57	7,421	0
58	8,147	0
59	8,943	0
60	9,818	0

ANEXO E – Análise granulométrica do turvador C (antes da secagem em spray dryer)



Volume Statistics (Arithmetic) TURVADOR C.

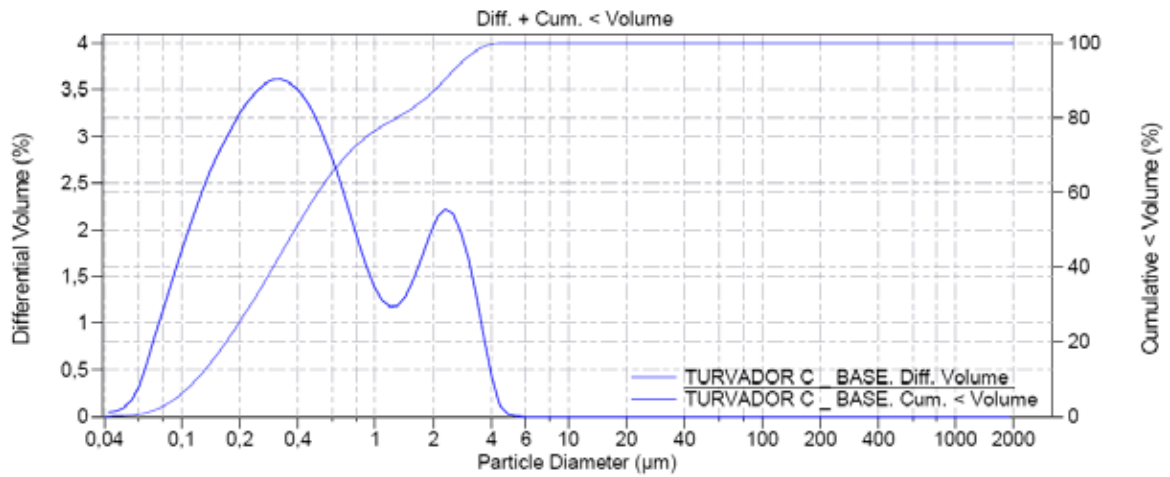
Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,539 µm S.D.: 0,578 µm
 Median: 0,336 µm
 D(4,3): 0,539 µm
 Mode: 0,326 µm

d ₁₀ : 0,116 µm		d ₅₀ : 0,336 µm		d ₉₀ : 1,250 µm			
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<100%		
0,116 µm	0,185 µm	0,336 µm	0,623 µm	1,250 µm	4,240 µm		
<1 µm	<10 µm	<50 µm	<100 µm	<150 µm	<200 µm	<300 µm	<400 µm
86,9%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

TURVADOR C.			TURVADOR C.		
Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %	Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,045	31	0,656	2,84
2	0,044	0,063	32	0,721	2,51
3	0,048	0,11	33	0,791	2,17
4	0,053	0,20	34	0,868	1,84
5	0,058	0,37	35	0,953	1,54
6	0,064	0,63	36	1,047	1,29
7	0,070	0,93	37	1,149	1,12
8	0,077	1,24	38	1,261	1,00
9	0,084	1,55	39	1,384	0,96
10	0,093	1,83	40	1,520	0,98
11	0,102	2,12	41	1,668	1,05
12	0,112	2,40	42	1,832	1,14
13	0,122	2,67	43	2,011	1,21
14	0,134	2,91	44	2,207	1,22
15	0,148	3,13	45	2,423	1,03
16	0,162	3,33	46	2,660	0,73
17	0,178	3,51	47	2,920	0,40
18	0,195	3,67	48	3,205	0,14
19	0,214	3,82	49	3,519	0,033
20	0,235	3,94	50	3,863	0,0037
21	0,258	4,04	51	4,240	0
22	0,284	4,10	52	4,655	0
23	0,311	4,12	53	5,110	0
24	0,342	4,10	54	5,610	0
25	0,375	4,05	55	6,158	0
26	0,412	3,95	56	6,760	0
27	0,452	3,81	57	7,421	0
28	0,496	3,63	58	8,147	0
29	0,545	3,40	59	8,943	0
30	0,598	3,14	60	9,818	0

ANEXO F – Análise granulométrica do turvador C (re-disperso na base para bebidas)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR C _ BASE.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,778 µm S.D.: 0,890 µm
 Median: 0,387 µm
 D(4,3): 0,778 µm
 Mode: 0,326 µm

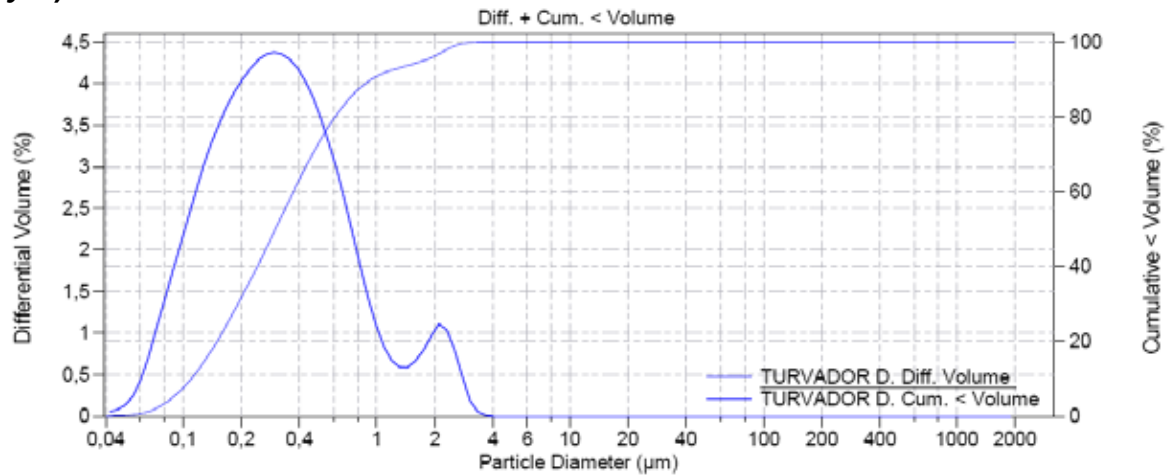
d ₁₀ : 0,120 µm	d ₅₀ : 0,387 µm	d ₉₀ : 2,280 µm					
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<100%		
0,120 µm	0,199 µm	0,387 µm	0,914 µm	2,280 µm	5,610 µm		
<1 µm	<10 µm	<50 µm	<100 µm	<150 µm	<200 µm	<300 µm	<400 µm
76,4%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

TURVADOR C _ BASE.

TURVADOR C _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %	Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,040	31	0,656	2,40
2	0,044	0,054	32	0,721	2,13
3	0,048	0,089	33	0,791	1,85
4	0,053	0,17	34	0,868	1,60
5	0,058	0,33	35	0,953	1,39
6	0,064	0,57	36	1,047	1,24
7	0,070	0,86	37	1,149	1,17
8	0,077	1,14	38	1,261	1,19
9	0,084	1,41	39	1,384	1,29
10	0,093	1,68	40	1,520	1,47
11	0,102	1,93	41	1,668	1,70
12	0,112	2,17	42	1,832	1,94
13	0,122	2,41	43	2,011	2,13
14	0,134	2,62	44	2,207	2,22
15	0,148	2,80	45	2,423	2,17
16	0,162	2,97	46	2,660	1,98
17	0,178	3,12	47	2,920	1,69
18	0,195	3,27	48	3,205	1,30
19	0,214	3,39	49	3,519	0,83
20	0,235	3,49	50	3,863	0,42
21	0,258	3,56	51	4,240	0,12
22	0,284	3,60	52	4,655	0,022
23	0,311	3,61	53	5,110	0,0013
24	0,342	3,58	54	5,610	0
25	0,375	3,52	55	6,158	0
26	0,412	3,42	56	6,760	0
27	0,452	3,29	57	7,421	0
28	0,496	3,11	58	8,147	0
29	0,545	2,90	59	8,943	0
30	0,598	2,66	60	9,818	0

ANEXO G – Análise granulométrica do turvador D (antes da secagem em spray dryer)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR D.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,468 µm S.D.: 0,511 µm
 Median: 0,301 µm
 D(4,3): 0,468 µm
 Mode: 0,297 µm

d_{10} : 0,111 µm

d_{50} : 0,301 µm

d_{90} : 0,945 µm

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<100%		
0,111 µm	0,172 µm	0,301 µm	0,532 µm	0,945 µm	3,863 µm		
<1 µm	<10 µm	<50 µm	<100 µm	<150 µm	<200 µm	<300 µm	<400 µm
90,7%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

TURVADOR D.

Channel
Number

Channel
Diameter
(Lower)
µm

Diff.
Volume
%

TURVADOR D.

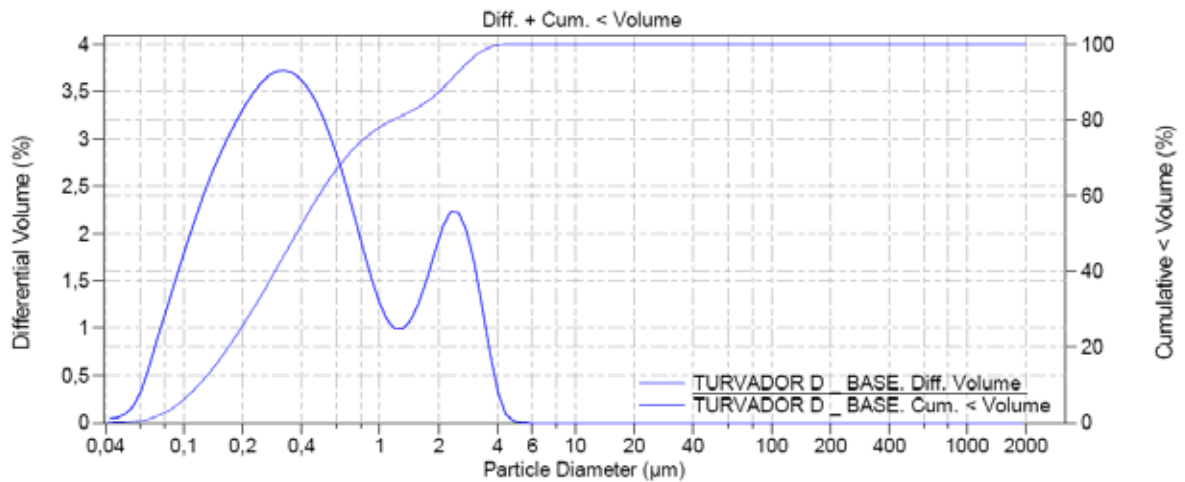
Channel
Number

Channel
Diameter
(Lower)
µm

Diff.
Volume
%

1	0,040	0,053	31	0,656	2,59
2	0,044	0,075	32	0,721	2,19
3	0,048	0,13	33	0,791	1,79
4	0,053	0,24	34	0,868	1,42
5	0,058	0,43	35	0,953	1,09
6	0,064	0,72	36	1,047	0,84
7	0,070	1,05	37	1,149	0,67
8	0,077	1,40	38	1,261	0,59
9	0,084	1,73	39	1,384	0,58
10	0,093	2,05	40	1,520	0,66
11	0,102	2,37	41	1,668	0,79
12	0,112	2,70	42	1,832	0,96
13	0,122	3,01	43	2,011	1,11
14	0,134	3,28	44	2,207	1,04
15	0,148	3,52	45	2,423	0,80
16	0,162	3,73	46	2,660	0,48
17	0,178	3,90	47	2,920	0,19
18	0,195	4,05	48	3,205	0,052
19	0,214	4,19	49	3,519	0,0069
20	0,235	4,29	50	3,863	0
21	0,258	4,35	51	4,240	0
22	0,284	4,37	52	4,655	0
23	0,311	4,35	53	5,110	0
24	0,342	4,29	54	5,610	0
25	0,375	4,18	55	6,158	0
26	0,412	4,03	56	6,760	0
27	0,452	3,83	57	7,421	0
28	0,496	3,58	58	8,147	0
29	0,545	3,29	59	8,943	0
30	0,598	2,95	60	9,818	0

ANEXO H – Análise granulométrica do turvador D (re-disperso na base para bebidas)



Volume Statistics (Arithmetic)

TURVADOR D _ BASE.

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,753 µm S.D.: 0,873 µm
 Median: 0,377 µm
 D(4,3): 0,753 µm
 Mode: 0,326 µm

d₁₀: 0,120 µm d₅₀: 0,377 µm d₉₀: 2,261 µm

<10% <25% <50% <75% <90% <100%
 0,120 µm 0,197 µm 0,377 µm 0,834 µm 2,261 µm 5,610 µm

<1 µm <10 µm <50 µm <100 µm <150 µm <200 µm <300 µm <400 µm
 78,0% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100%

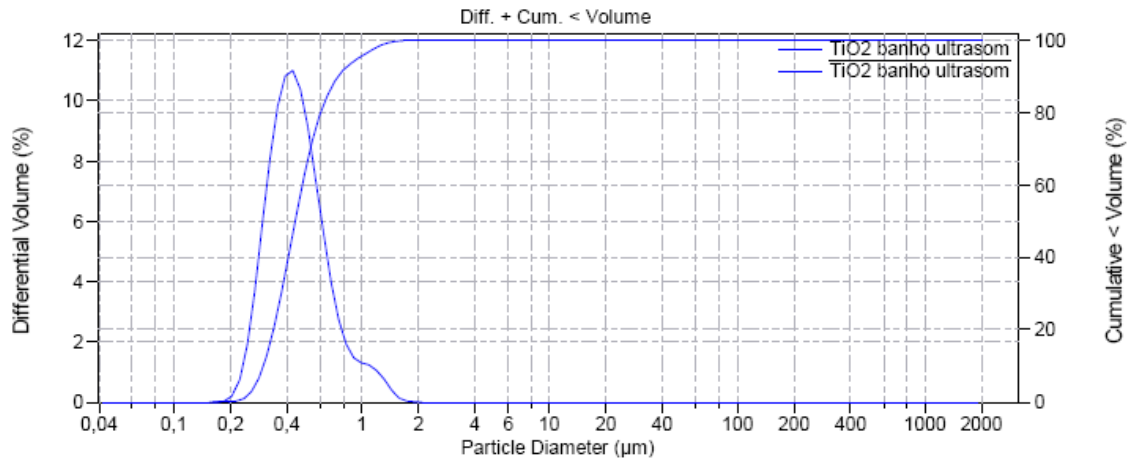
TURVADOR D _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,040
2	0,044	0,054
3	0,048	0,090
4	0,053	0,17
5	0,058	0,33
6	0,064	0,58
7	0,070	0,87
8	0,077	1,15
9	0,084	1,42
10	0,093	1,69
11	0,102	1,95
12	0,112	2,20
13	0,122	2,44
14	0,134	2,65
15	0,148	2,84
16	0,162	3,02
17	0,178	3,18
18	0,195	3,34
19	0,214	3,47
20	0,235	3,58
21	0,258	3,66
22	0,284	3,71
23	0,311	3,73
24	0,342	3,70
25	0,375	3,64
26	0,412	3,54
27	0,452	3,40
28	0,496	3,22
29	0,545	3,00
30	0,598	2,74

TURVADOR D _ BASE.

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
31	0,656	2,45
32	0,721	2,14
33	0,791	1,83
34	0,868	1,53
35	0,953	1,28
36	1,047	1,09
37	1,149	0,99
38	1,261	0,99
39	1,384	1,08
40	1,520	1,26
41	1,668	1,52
42	1,832	1,81
43	2,011	2,07
44	2,207	2,23
45	2,423	2,22
46	2,660	2,03
47	2,920	1,69
48	3,205	1,23
49	3,519	0,73
50	3,863	0,32
51	4,240	0,086
52	4,655	0,013
53	5,110	0,00065
54	5,610	0
55	6,158	0
56	6,760	0
57	7,421	0
58	8,147	0
59	8,943	0
60	9,818	0

ANEXO I – Análise granulométrica do TiO₂ puro disperso em água



Volume Statistics (Arithmetic)

TiO2 banho ultrasom__29 Jan 2000_463...

Calculations from 0,0400 µm to 2 000 µm

Volume: 100%
 Mean: 0,496 µm S.D.: 0,213 µm
 Median: 0,443 µm
 D(4,3): 0,496 µm
 Mode: 0,431 µm

d ₁₀ : 0,299 µm	d ₅₀ : 0,443 µm	d ₉₀ : 0,747 µm					
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<100%		
0,299 µm	0,356 µm	0,443 µm	0,567 µm	0,747 µm	2,011 µm		
<1 µm	<10 µm	<50 µm	<100 µm	<150 µm	<200 µm	<300 µm	<400 µm
95,8%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %	Channel Number	Channel Diameter (Lower) µm	Diff. Volume %
1	0,040	0,71	31	0,656	0
2	0,044	1,26	32	0,721	0
3	0,048	2,48	33	0,791	0
4	0,053	4,17	34	0,868	0
5	0,058	6,24	35	0,953	0
6	0,064	8,13	36	1,047	0
7	0,070	9,19	37	1,149	0
8	0,077	9,25	38	1,261	0
9	0,084	8,43	39	1,384	0
10	0,093	6,88	40	1,520	0
11	0,102	5,00	41	1,668	0
12	0,112	3,14	42	1,832	0
13	0,122	1,81	43	2,011	0
14	0,134	1,09	44	2,207	0
15	0,148	0,87	45	2,423	0
16	0,162	1,12	46	2,660	0
17	0,178	1,80	47	2,920	0
18	0,195	2,85	48	3,205	0
19	0,214	4,04	49	3,519	0
20	0,235	4,91	50	3,863	0
21	0,258	5,20	51	4,240	0
22	0,284	4,71	52	4,655	0
23	0,311	3,47	53	5,110	0
24	0,342	2,06	54	5,610	0
25	0,375	0,89	55	6,158	0
26	0,412	0,25	56	6,760	0
27	0,452	0,046	57	7,421	0
28	0,496	0,0028	58	8,147	0
29	0,545	0	59	8,943	0
30	0,598	0	60	9,818	0

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)