

DESPRE STABILITATEA ELECTROKINETICĂ EMULSIILOR ALIMENTARE ULEI/APĂ

Diana CURCHI,
Universitatea Tehnică a Moldovei

Rodica STURZA,
Universitatea Tehnică a Moldovei

REZUMAT. Forțele electrostatice au un rol important în stabilizarea sistemelor bifazice. În lucrare sunt analizate aspecte electrocinetice ale interacțiunii între globulele de ulei dispersate ale emulsiilor ulei-apă (U/A) în prezența proteinelor și glucidelor dizolvate în faza apoasă. Efectul proteinelor asupra potențialului electrocinetic al globulelor de ulei apare în relația diferitelor magnitudini a punctelor izoelectrice a proteinelor imobilizate. În prezența glucidelor moleculele de apă înconjoară globulele de ulei dispersate, tinzând spre crearea viscozității. Schimbările potențialului electrocinetic cauzate de prezența glucidelor nu afectează atracția între globulele de ulei. Glucidele, deși influențează pozitiv textura emulsiilor alimentare, datorită formării unor straturi viscoase care localizează globulele de ulei, contribuie la destabilizarea electrocinetică a emulsiilor.

ABSTRACT. Protein's and sugar's influence for electrokinetic properties of food-emulsions was studied. This work deals with the electrokinetic aspects of interactions between the dispersed oil globules of O/W emulsions in the presence of proteins and sugars in the aqueous phase. In comparing different electrokinetic methods, the results are commonly reduced to a single parameter, the ξ potential. Variation of electrokinetic potential in dependence of proteins and sugars concentration was determinate.

1. INTRODUCERE

Emulsiile alimentare conțin o varietate mare de ingrediente care determină stabilitatea și calitatea alimentelor-emulsii. Există ingrediente de bază și diferiți aditivi. Pentru emulsiile alimentare de tip U/A, drept ingredient de bază este utilizat uleiul de floarea soarelui, al cărui conținut, pentru diverse sosuri, variază între 60 și 70%, iar pentru vinegretă procentul de ulei este de 75%.

Faza apoasă a emulsiilor poate imobiliza diferite ingrediente solubile în apă, cum ar fi proteinele, glucidele și monogliceridele [1]. Acestea pot influența semnificativ proprietățile emulsiilor, precum stabilitatea lor agregativă, viscozitatea, textura.

Stabilitatea realizată prin acțiunea factorului electrostatic, numită stabilitate electrocinetică, este rezultatul apariției sarcinilor electrice la suprafața fazei disperse, prin formarea stratului dublu electric al micelului [2]. Stabilitatea agregativă electrocinetică depinde de potențialul electrocinetic ξ , a cărui valoare caracterizează respingerea electrostatică a particulelor.

În prezentul studiu este cercetată influența adaosurilor de proteine și glucide asupra stabilității electrocinetice a emulsiilor directe U/A.

2. MATERIALE ȘI METODE

Inițial au fost preparate emulsii concentrate de tipul U/A, folosind uleiul de floarea-soarelui dublu rafinat și dezodorizat, apa distilată și lecitina. Pentru prepararea emulsiilor s-a folosit agitatorul electric (5000 rot/min.), timp de 20-30 min.

La stabilizarea soluțiilor coloidale factorul decisiv îl constituie sarcina electrică, ce asigură respingerea electrostatică și împiedică ciocnirile și agregarea particulelor. Mărimea sarcinii va determina atât gradul de respingere, adică stabilitatea relativă a soluțiilor coloidale, cât și viteza cu care particulele se vor deplasa spre electrodul respectiv, adică "mobilitatea lor electroforetică" în câmpul electric. Potențialul care apare la mișcarea relativă a fazelor în contact se numește potențial electrocinetic (ξ). La trecerea curentului electric prin emulsie, ionii mobili de semn contrar, din stratul difuz, se îndreaptă către electrozii respectivi. Potențialul electrocinetic ξ care apare la granița de alunecare a fost calculat conform relației Helmholtz-Smoluchowski [3]:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

unde: u este viteza de deplasare a particulelor; η – viscozitatea mediului; ε – permitivitatea electrică; ε_0 – permitivitatea vidului ($8,85 \cdot 10^{-2}$ F/m); H – gradientul de potențial

Studiul electroforezei a permis determinarea sarcinii particulelor din emulsie și evaluarea valorii potențialului electrocinetic ξ . Pentru realizarea electroforezei prin metoda interfeței mobile s-a folosit aparatul Burton. Fiecare mostră U/A a fost diluată în proporție de 1/3 cu apă distilată imediat înaintea măsurărilor [4].

Acumularea proteinelor și glucidelor la suprafața picăturilor disperse în timpul emulsifierii influențează stabilitatea cinetică și proprietățile electrocinetice ale emulsiilor. În scopul elucidării influenței proteinelor și glucidelor asupra stabilității cinetice a emulsiilor de tipul U/A, acestea au fost preparate după aceeași metodă, dar prima serie de emulsii

conțineau concentrații diferite de proteină ($6,7 \cdot 10^{-3}$ - $27,1 \cdot 10^{-3}$ mg/ml chimotripsină, albumină de ou și albumină de bovină), iar a doua serie de emulsii conțineau concentrații diferite de glucide ($6,7 \cdot 10^{-3}$ - $27,1 \cdot 10^{-3}$ mg/ml glucoză, maltoză, zaharoză). Potențialul electrocinetic ξ al acestor sisteme a fost măsurat și calculat după aceeași metodă.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Albuminele sunt proteine solubile în apă, fiecare moleculă de albumină înconjurându-se de un înveliș de molecule de apă, care conferă stabilitate dispersiei coloidale. Astfel, în emulsii au fost incorporate albumina de ou și albumina de bovină. S-a constatat că adaosul acestor proteine are un impact pozitiv asupra stabilității relative a emulsiilor. O dată cu mărirea concentrației proteinei, potențialul electrocinetic crește semnificativ (fig. 1).

Valorile lui sunt determinate de valorile magnitudinii punctelor izoelectrice ale proteinelor imobilizate în faza apoasă [5].

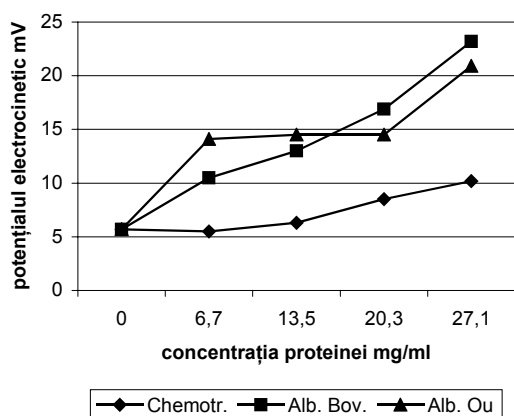


Fig. 1. Dependenta potențialului electrocinetic de concentrația proteinei.

Stabilitatea emulsiilor este asigurată, în principal, de doi factori care se manifestă separat sau concomitent, în sensul împiedicării sau întâzierii coagulării: factorul steric și factorul electrostatic [5]. Stabilizarea prin acțiunea factorului steric se manifestă atunci când faza dispersată este protejată de straturi superficiale de adsorbție. În cazul moleculelor amfifile, cum sunt cele din substanțele tensioactive și proteine, adsorbția se produce orientat. Monostratul de adsorbție format, la concentrații mai mici decât concentrația de saturare, se găsește într-o stare mezomorfă și prezintă proprietăți vâsco-elastice, care asigură o anumită mobilitate a moleculelor din strat, deci și posibilitatea refacerii peliculei în locul unde s-a produs o fisură datorită ciocnirii.

Factorul electrostatic este rezultatul apariției sarcinilor electrice la suprafața fazei disperse fie prin formarea stratului dublu electric al miclei, fie prin adsorbție selectivă și atracție electrostatică a ionilor stabilizatori [6,7]. Sarcina miclelor poate fi exprimată prin potențialul ξ , care caracterizează stratul dublu electric al miclei și,

deci, determină stabilitatea agregativă electrocinetică a sistemului. Adăugarea moleculelor de proteine și glucide în emulsii influențează potențialul electrocinetic, în funcție de natura și concentrația proteinei și glucidei [6].

Proteinele însele pot interacționa cu grăsimile sau cu uleiul, cu formarea unui emulgator natural care este un complex lipoproteic [5]. Proprietatea de emulgare a proteinelor rezultă din interacțiunea catenelor laterale nepolare, hidrofobe ale lanțurilor polipeptidice, cu lanțurile hidrocarbonate ale gliceridelor, prin intermediul legăturilor hidrofobe. Complexul format are o activitate superficială importantă și diminuează tensiunea de interfață.

Activitatea superficială a proteinelor constă în formarea unui strat adsorbit pe suprafața internă a globulelor de ulei; astfel, moleculele proteinei adsorbite joacă un rol important în menținerea sarcinii superficiale a globulelor. În scopul elucidării impactului proteinelor asupra stabilității sistemului, s-a făcut o încercare de a estima energia potențială totală V_T a interacțiunilor dintre globulele de ulei, ca fiind o funcție de separare H a planului de alunecare, conform teoriei clasice DLVO [8]:

$$V_T = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\zeta^2 \ln[1 + \exp(-kH)] - rA/12H,$$

unde ϵ_0 și ϵ reprezintă respectiv permeabilitatea în vid și în mediul de dispersie, r este raza medie a globulelor de grăsime, determinată anterior [9], A este constanta lui Hamaker, iar k este parametrul Debye-Hückel.

În figura 2 este prezentată variația energiei potențiale totale a interacțiunilor dintre globulele dispersate, în lipsa și în prezența proteinelor.

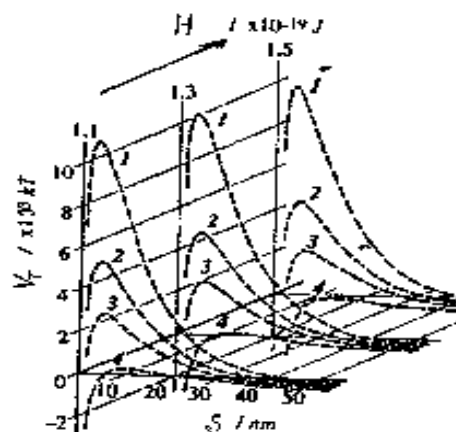


Fig. 2. Efectul imobilizării proteinelor în interiorul fazei apoase a sistemelor U/A asupra interacțiilor totale între globulele de ulei:
1 - fără adaos de proteină; 2 - chimotripsină;
3 - albumină de ou; 4 - albumină de bovină.

S-a constatat că adăugarea proteinelor conduce la scăderea energiei potențiale totale a sistemului, în ordinea albumină de bovină - albumină de ou - chimotripsină, contribuind astfel la stabilizarea emulsiei. Valoarea constantei Hamaker A ar putea fi estimată ca fiind $1,3 \cdot 10^{-19}$ J pentru sistemul examinat, ceea ce se corelează cu datele bibliografice [10].

Monoglucidele și oligoglucidele, fiind solubile în apă, pot fi immobilizate în faza apoasă a emulsiilor U/A. Moleculele de apă înconjoară globulele veziculare de ulei dispersate, tinzând spre crearea viscozității în prezența glucidelor dizolvate în faza apoasă. Astfel, în emulsii au fost incorporate glucoza, zaharoza și maltoza. S-a constatat că adaosul acestor glucide are un impact semnificativ asupra stabilității relative a emulsiilor. Potențialul electrocinetic al globulelor veziculare de ulei scade o dată cu creșterea concentrației glucidelor dizolvate în faza apoasă.

În figura 3 se arată dependența potențialului electrocinetic al globulelor veziculare de ulei față de concentrația glucidelor în comparație cu numărul minim de grupe OH (glucoză) și numărul maxim (maltoza) din cadrul seriei de glucide testate.

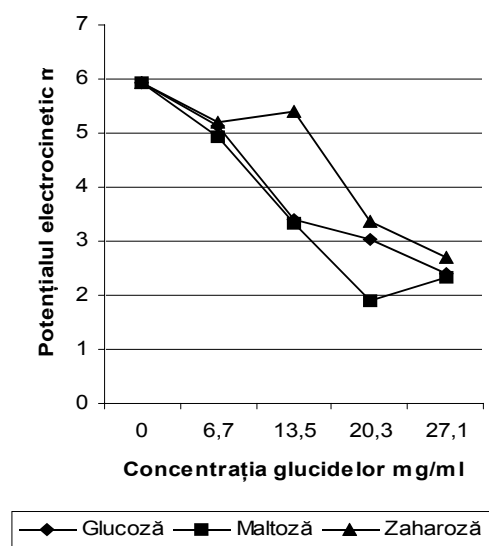


Fig. 3. Dependenta potențialului electrocinetic de concentrația glucidelor.

Rezultatele obținute indică faptul că, practic, nu este posibil a identifica influența numărului de grupe OH asupra potențialului electrocinetic în cadrul experienței. Potențialul electrocinetic a globulelor veziculare de ulei scade cu creșterea concentrației glucidelor dizolvate în faza apoasă (fig. 3). Acest fenomen ne poate sugera prezența glucidelor în faza apoasă, cauzată de migrarea planului de alunecare peste suprafața globulelor veziculare de ulei.

Distribuția potențialului electrocinetic în jurul suprafeței globulelor, de-a lungul axei verticale față de planul de alunecare, poate fi aproximată cu ajutorul ecuației de probabilitate Boltzmanm, care este:

$$\zeta(x) \approx \zeta \exp(-kx)$$

în care $\zeta(x)$ este potențialul la distanța x de la planul de alunecare; k – parametrul Debye-Huckel calculat ca și pentru toate cazurile examinate ($0,104 \text{ nm}^{-1}$) [10].

Extinderea planului de alunecare în timpul mișcării electroforetice a globulelor veziculare de ulei dispersate datorită creșterii concentrației glucidelor pare a fi determinată de straturile de hidratare viscoase care înconjoară globulele. Formarea acestor straturi este cauzată, probabil,

de apariția unor legături de hidrogen între moleculele polare ale apei și grupările OH^- ale glucidelor.

4. CONCLUZII

În lucrare a fost cercetată influența proteinelor (chimo-tripsină, albumină de bovină și albumină de ou) și a glucidelor (glucoză, maltoză, zaharoză) asupra proprietăților electrocinetice ale emulsiilor alimentare U/A. S-au preparat emulsii îmbogățite cu proteine și glucide a căror concentrație a cărora a variat de la $6,7 \cdot 10^{-3}$ până la $27,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/ml}$. A fost calculat potențialul electrocinetic ζ și s-a studiat dependența lui de concentrația proteinei și glucidei.

O dată cu mărirea concentrației proteinelor crește valoarea potențialului ζ și scade energia potențială totală a sistemului. Astfel adaosul de proteine în emulsiile U/A conduce la mărirea stabilității emulsiilor în ordinea: albumină de bovină - albumină de ou - chimotripsină. O dată cu mărirea concentrației glucidelor dizolvate în faza apoasă, potențialul cinetic al globulelor veziculare de ulei scade.

Astfel, s-a stabilit că glucidele, deși influențează pozitiv textura emulsiilor alimentare, datorită formării unor straturi viscoase, care localizează globulele de ulei, contribuie la destabilizarea electrocinetică a emulsiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Dickinson, E., Euston, S.R., Woskett, C. M., *Competitive adsorption of food macromolecules and surfactants at the oil-water interface*. Progress Colloid & Polimer sci., 82, 65-75, 1990.
2. Sachio Mattsumoto, *Proteins and Sugars in Water/Oil/Water Emulsions*. In: Electrical Phenomena at interface, 595-620, New-Zork, 1998.
3. Castle, J., Murray, B.S., *Mixed proteins films adsorbed at the oil-water interface*. In: Protein at Interfaces: Physicochemical and Biochemical Studies, ACS Symp. Ser.343, 118-134, American Chemical Society, Washington D.C., 1987.
4. Krog, N.J. *Food emulsifiers and their chemical and physical properties*. In. Food emulsions, 127-180, Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
5. Ueda, K., Matsumoto, S. *An aspect of proteins in dispersed globules of W/O/W emulsions*, 7th Int.Conf.on Surface and Colloid Sci., Compiegne, France, 1991.
6. Hunter R.J., *Zeta Potential in Colloid Science*, London, 1981.
7. Fisher, L.R., Parker, N.S. *Effect of surfactants on the interactions between emulsion droplets*. In: Advances in Food Emulsions and Foams, 315-353, Elsevier Applied Science, London, 1989.
8. Anderson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley, Interscience, New York, 1990.
9. Sturza, R., Curchi, D., *Meridian Ingineresc*, 55-59, Chișinău, 2003.
10. Sachio Mattsumoto, *Proteins and Sugars in*

FABRICAȚIA ASISTATĂ DE CALCULATOR ÎN TRICOTAJE

Water/Oil/Water Emulsions. In: Electrical Phenomena at interface, 595-620, New-York, 1998.