

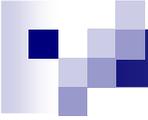
# Caracterização reológica e óptica de emulsões alimentares com baixo teor lipídico.

M. Gabriela Basto de Lima

A.C. Diogo

A.C. Santos

10-11-2011



# INTRODUÇÃO - 1

- **A intensificação do uso de alimentos processados incorporando uma quantidade significativa de lípidos tem tido como consequências o aumento de peso médio das populações e o risco de um conjunto de doenças associadas.**
- **A adição de fitosteróis a margarinas especiais, como alimentos funcionais com capacidade de redução dos níveis de colesterol total e LDL, como parte de uma dieta saudável poderá implicar a diminuição do risco dessas doenças.**



# INTRODUÇÃO - 2

**As características das margarinas e outras emulsões constituídas por gorduras e óleos vegetais e/ou animais não lácteos destinadas à alimentação humana, as condições de processamento, e as capacidades nominais das embalagens para comercialização das margarinas e outras matérias gordas, estão sujeitas à legislação. (Portaria n.º 1548/2002 de 26 de Dezembro 2002 )**



# INTRODUÇÃO - 3

- **Uma margarina e/ou creme de barrar é uma emulsão alimentar água/óleo.**
- **São sistemas multifásicos complexos, constituídos por uma fase líquida dispersa (aquosa), uma fase líquida contínua (lipídica) onde estão embebidos cristais de gordura cuja função é estabilizar a fase dispersa.**
- **O teor lipídico e emulsionante têm efeitos directos nas propriedades reológicas.**



# INTRODUÇÃO - 4

- O mimetismo lipídico nestas emulsões envolve o controlo de mecanismos a nível microscópico no que diz respeito ao controlo da cristalização de gorduras.
- **Influenciando fortemente a microestrutura e as propriedades reológicas da emulsão.**
- Sugerindo que a reologia e a microscopia óptica podem ser utilizadas no seguimento e controlo dos processos de formação e estabilização de emulsões.



# CONCEITOS REOLÓGICOS - 1

***O que é a Reologia?***

***É a ciência do comportamento mecânico dos materiais, relacionando tensões, deformações, velocidades de deformação e o tempo.***

***Ou seja, estuda***

***o escoamento e a deformação dos materiais.***



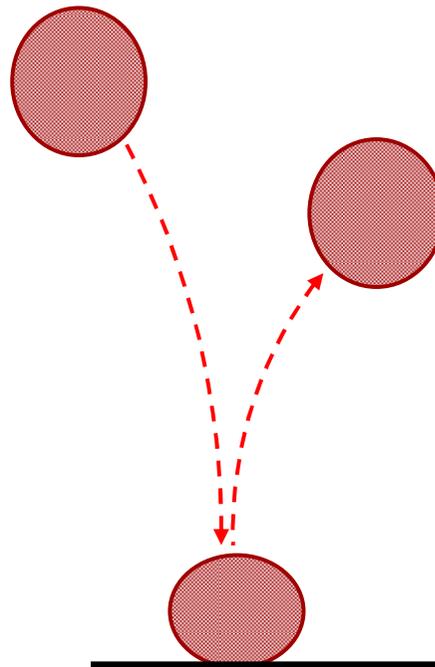
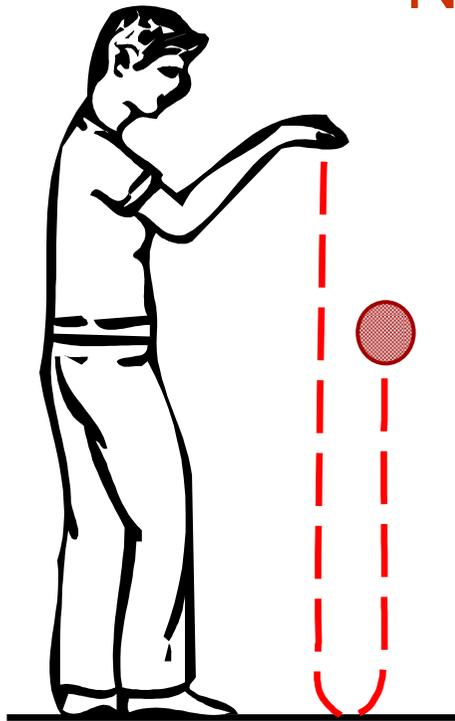
# CONCEITOS REOLÓGICOS - 2

- **Equações constitutivas**: relacionam tensões, deformações, velocidades de deformação e tempo.
- Os materiais são caracterizados por **funções materiais** em vez de **constantes materiais**.
  - Ex. O módulo de Young não é uma constante: depende da frequência, etc.
- **Viscoelasticidade linear**: as funções materiais são independentes do valor da deformação.
  - Ex. O módulo de Young é independente do valor da deformação
- **Nos sólidos e líquidos viscoelásticos**, as funções materiais são determinadas experimentalmente através de ensaios reológicos.

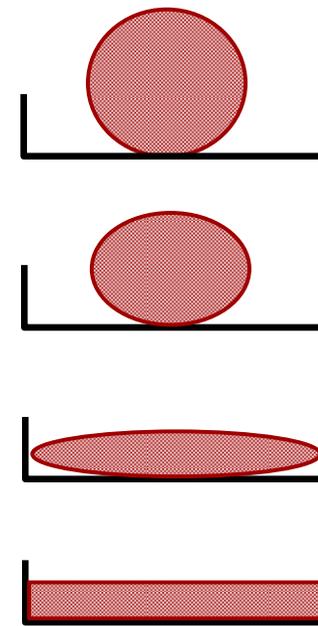
# CONCEITOS REOLÓGICOS - 3

Propriedades de sólidos e líquidos: “silly putty”

$$\text{Número de Deborah [De]} = \tau/T$$



T é curto [ $< 1\text{ s}$ ]



T é longo [24 h]



# REOMETRIA - 1

## Regime Dinâmico

- Ensaio dinâmico: aplica-se uma deformação sinusoidal e mede-se a tensão. No caso VEL as funções materiais são independentes da amplitude da deformação.
- **Observa-se a evolução de funções materiais (reológicas) em função da frequência  $\omega$  (rad s<sup>-1</sup>) :**
  - G' (módulo elástico – *storage modulus*) (Pa)
  - G'' (módulo viscoso/dissipativo – *loss modulus*) (Pa)
  - $\eta^*$  (viscosidade complexa) em Pa.s

# REOMETRIA - 2

## Regime Dinâmico

deformações oscilatórias de pequena amplitude

$$\gamma(t') = \gamma_0 \exp(i\omega t')$$

## Módulo complexo e Viscosidade complexa

$$\sigma(t) = G^*(\omega) \gamma(t) \quad G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} \Rightarrow G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$|\eta^*| = \left[ (\eta') + \left( \frac{G'}{\omega^2} \right) \right]^{1/2}$$



# REOMETRIA - 3

**Regime transitório: dependência explícita do tempo.**

- Na relaxação de tensões mede-se a resposta do material a um degrau de deformação: aplica-se uma deformação constante no instante  $t = 0$  e mede-se a evolução da tensão  $\sigma(t)$ .
- Observa-se a evolução temporal das seguintes funções materiais:

$G(t)$  (módulo de relaxação) = tensão em  $t$ / deformação

$\eta(t) = \int G(t).dt$  (viscosidade dependente do tempo) Pa.s

# REOMETRIA - 4

## Regime transitório

Resposta a um degrau de deformação

$$\gamma(t) = \begin{cases} \gamma_0 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases} \quad \sigma(t) = G(0) \cdot \gamma_0 + \gamma_0 \cdot \int_0^t ds \cdot \frac{dG(s)}{ds} = G(t) \cdot \gamma_0$$

**Módulo de Relaxação**

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$$

**Viscosidade dep. tempo**

$$\eta(t) = \int_0^t G(t) \cdot dt$$



# MICROSCOPIA ÓPTICA

## Objectivos:

- Observar e fotografar as emulsões.
- Comprovar, ou não, se as diferentes formulações das emulsões, apresentavam microestruturas diferentes.
- Caracterização da microestrutura de cada emulsão.
- Determinar a composição das fases de cada emulsão através de tratamento de imagem.

# MATERIAL E MÉTODOS - 1

**Os constituintes base dos cremes de barrar e/ou margarinas são:**

- Fase Lipídica - FL
- *Fat Blend*.
- Emulsionantes:  
Mono e diacilgliceróis saturados, e insaturados.
- Lecitina (nativa e hidrolisada).
- Corante  $\beta$ -caroteno.
- Aromatizante.
- Antioxidantes: Tocoferóis.
- Vitaminas lipossolúveis: A, E e D3.

**Fase Aquosa – FA**

- Água.
- Proteína: Soro de leite e leite em pó na solução mãe da fase aquosa, leiteiro.
- Sal.
- Conservantes: solução de sorbato de potássio (sais de ácido sórbico).
- Regulador de acidez pH 4 – 5,5: ácido cítrico e sais, sais de EDTA.
- Espessantes: amido de milho e amido de milho modificado.
- Mistura de vitaminas: B6, B11 e B12 e ácido fólico.



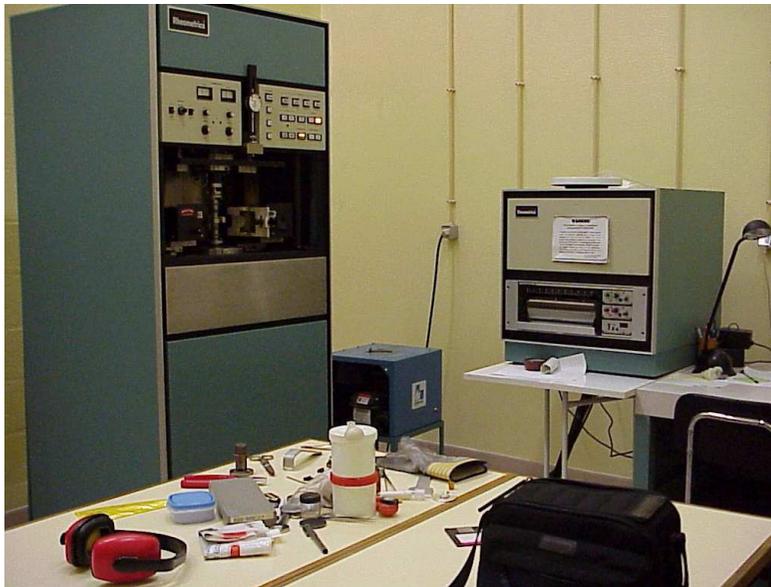
# MATERIAL E MÉTODOS - 2

Foram estudadas 5 margarinas com formulações diferentes.

PRODUTO	FORMULAÇÃO	
	FA (%)	FL(%)
A (referência)	41	59
B	35	65
C	63	37
D	30	70
E	34	66

# MATERIAL E MÉTODOS - 3

O equipamento utilizado para os ensaios reológicos:



Espectrómetro mecânico RMS-800  
*Rheometrics .*

Geometria: pratos paralelos (50 mm)  
rugosos.

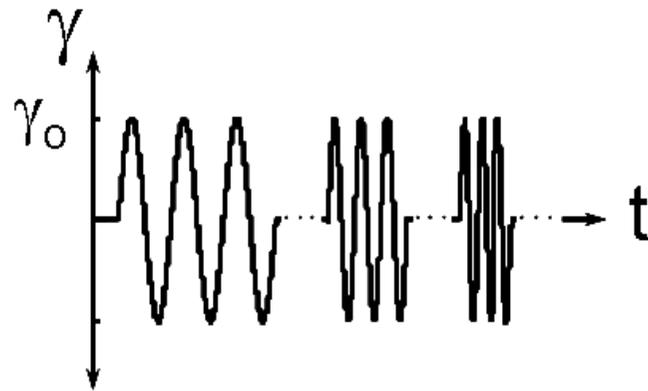
# MATERIAL E MÉTODOS - 4



# MATERIAL E MÉTODOS - 5

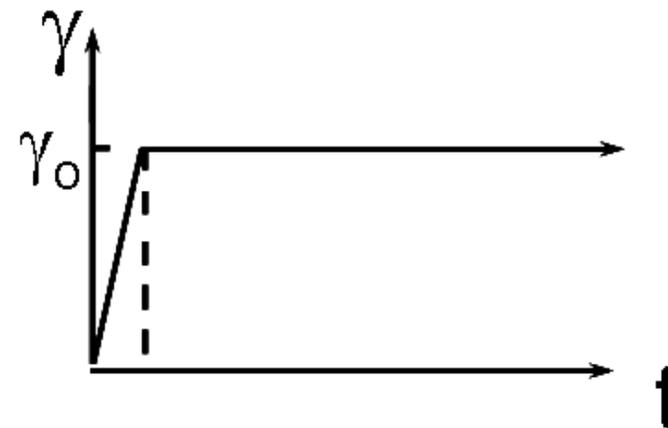
Os regimes de escoamento dos ensaios foram:

- **Regime dinâmico:**  
Varrimento de frequência  
*Dynamic frequency sweep.*  
Temperatura ambiente.



$$\gamma_0 = 2\%$$
$$0,01 < \omega < 100 \text{ rad s}^{-1}$$

- **Regime transitório:**  
Relaxação de tensões  
*Stress relaxation experiment*  
Temperatura ambiente.



$$\gamma_0 = 2\%$$

# MATERIAL E MÉTODOS - 6

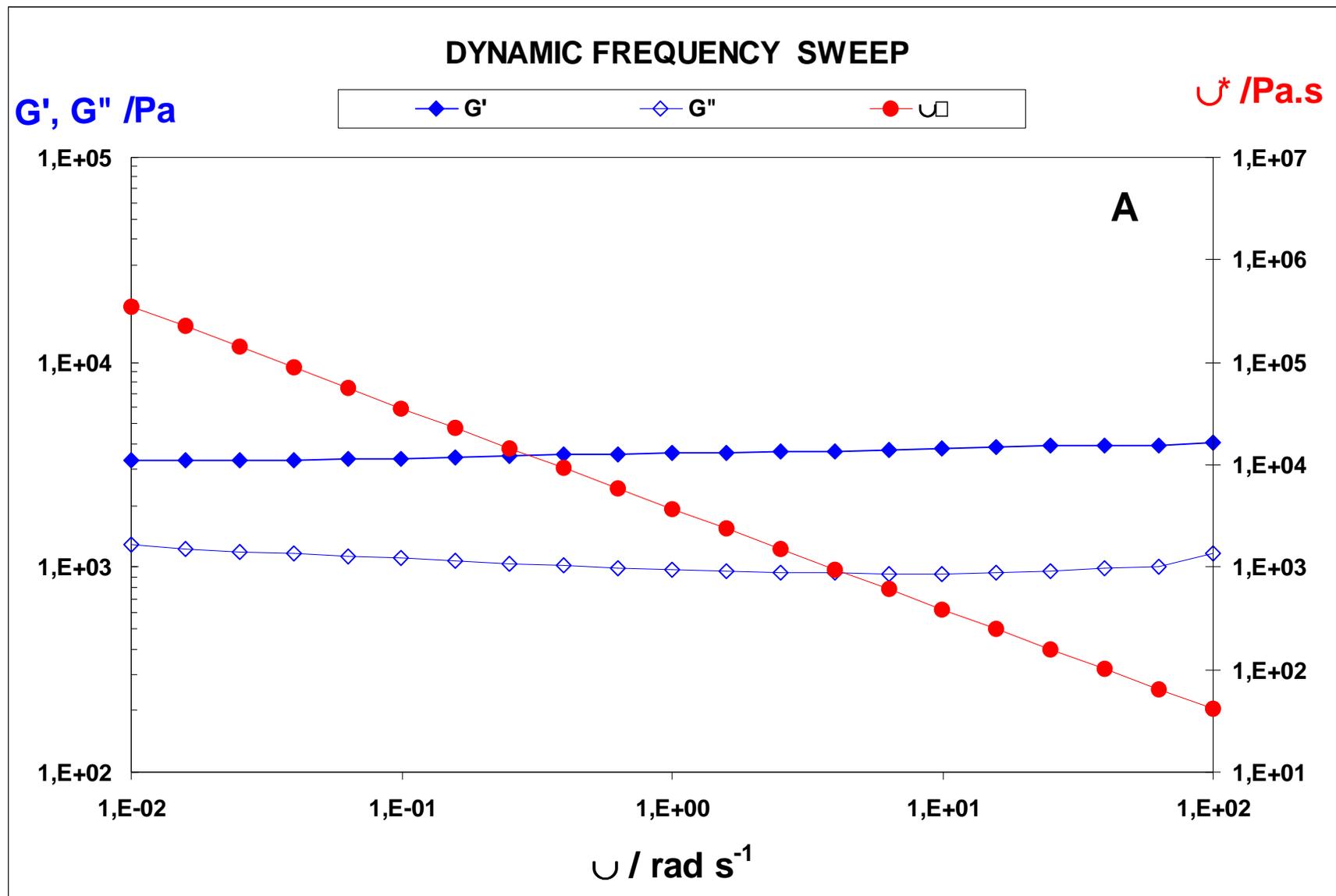
O equipamento utilizado para a microscopia óptica:

- Microscópio óptico de luz polarizada, modelo Nikon HFX-DX.

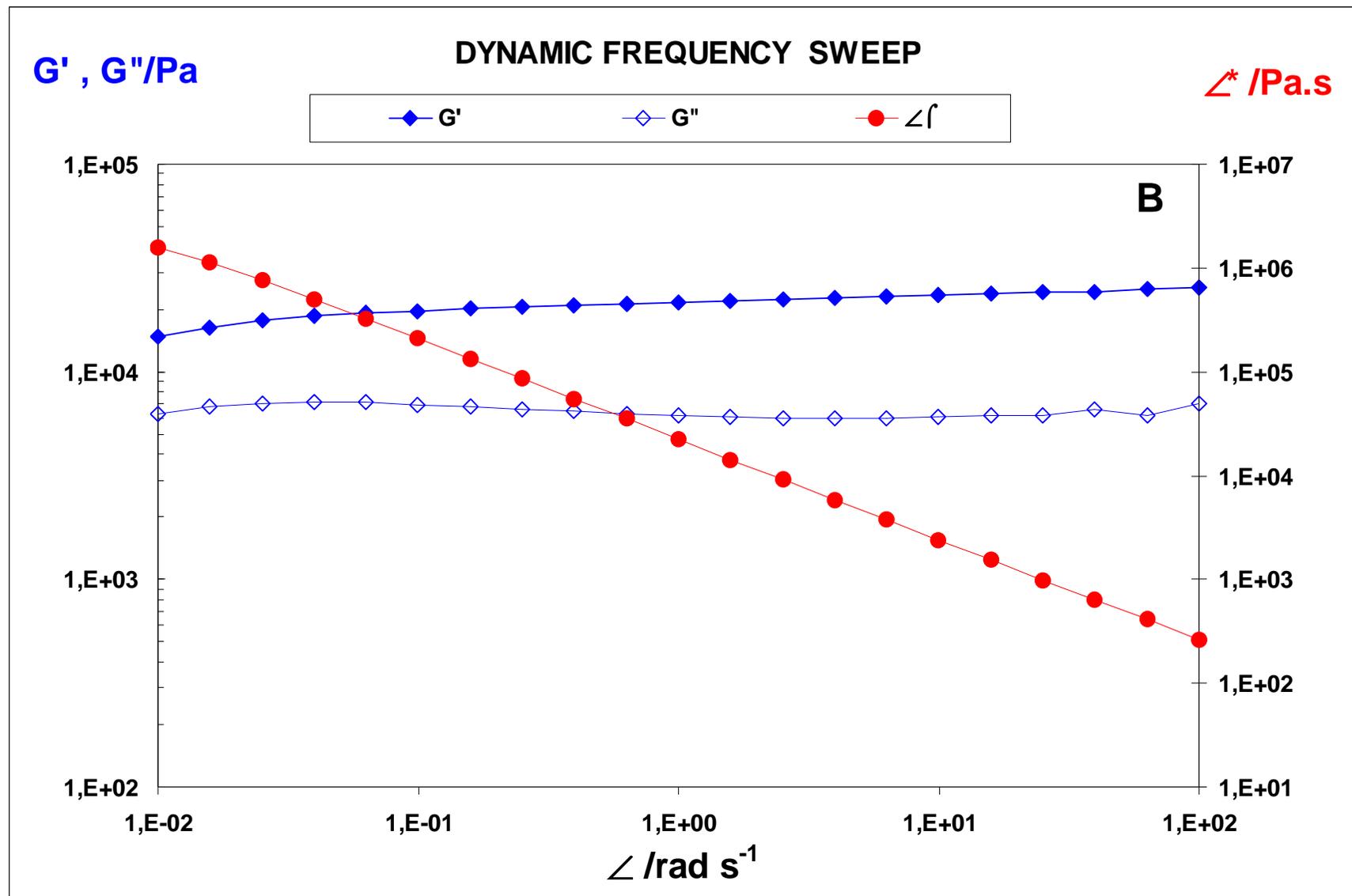


- Máquina fotográfica Nikon FX – 35 Dx.
- Sistema de obtenção de imagem, Nikon Photomicrographic Data System Data Back DB1 Controller MPC1.

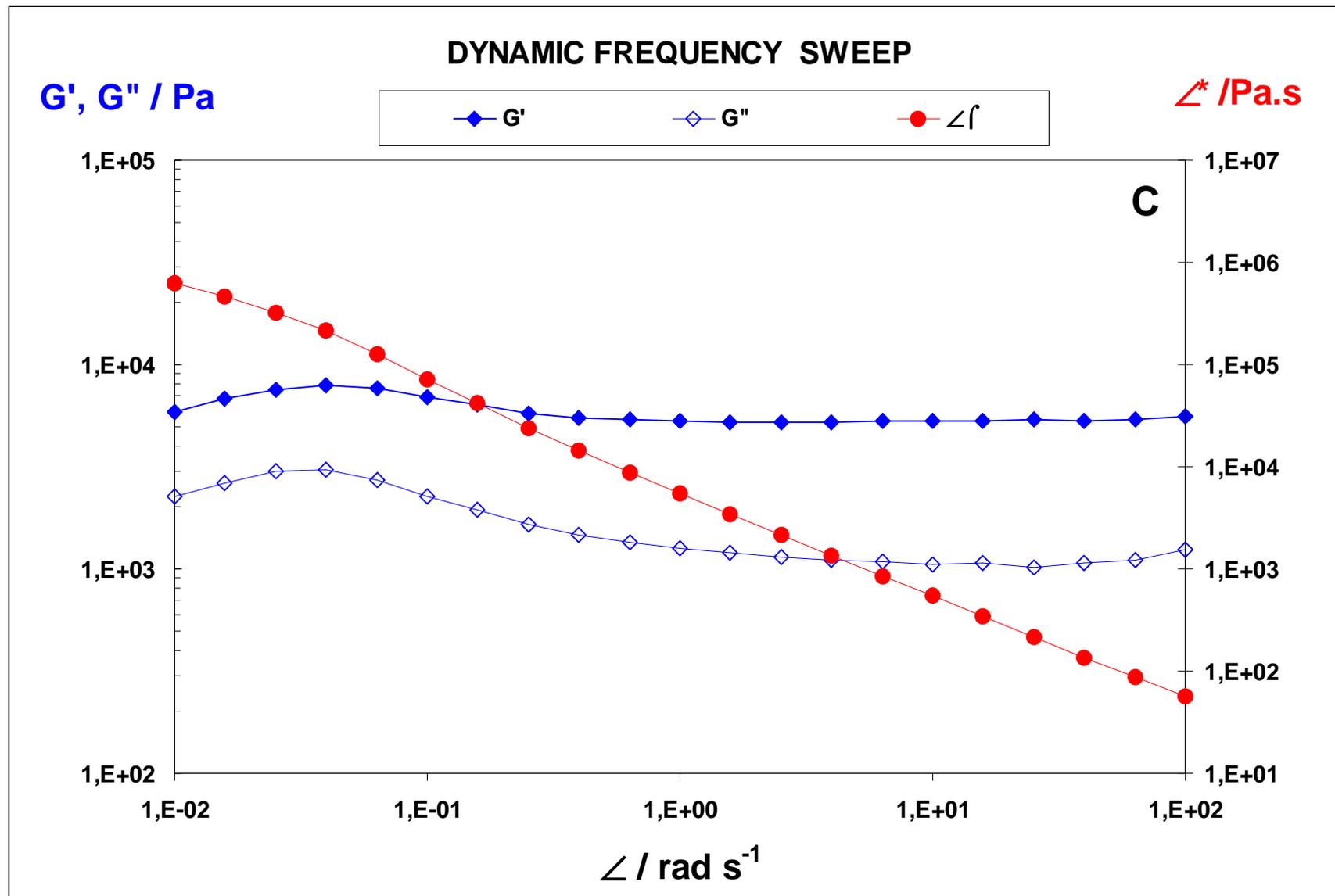
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-1



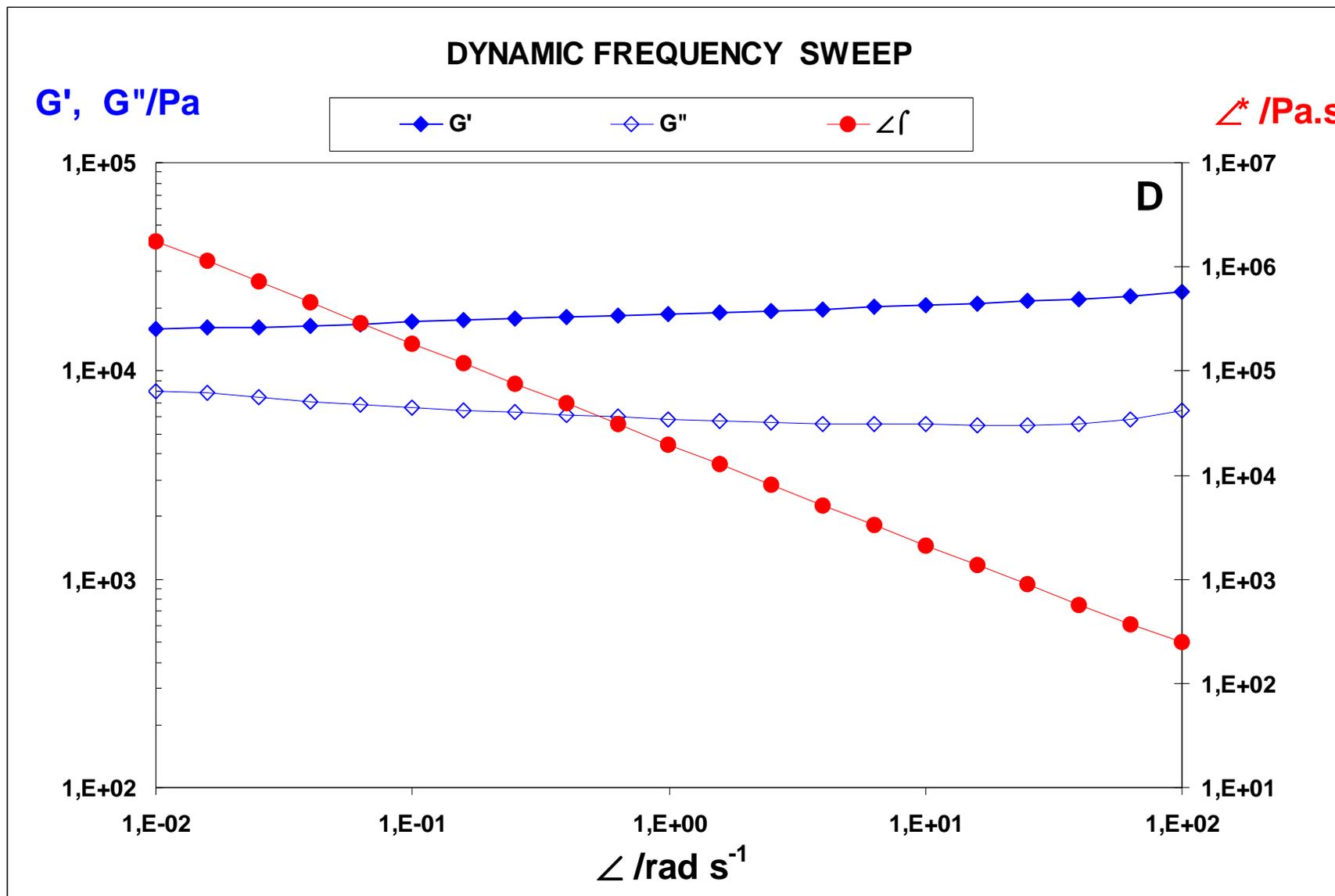
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-2



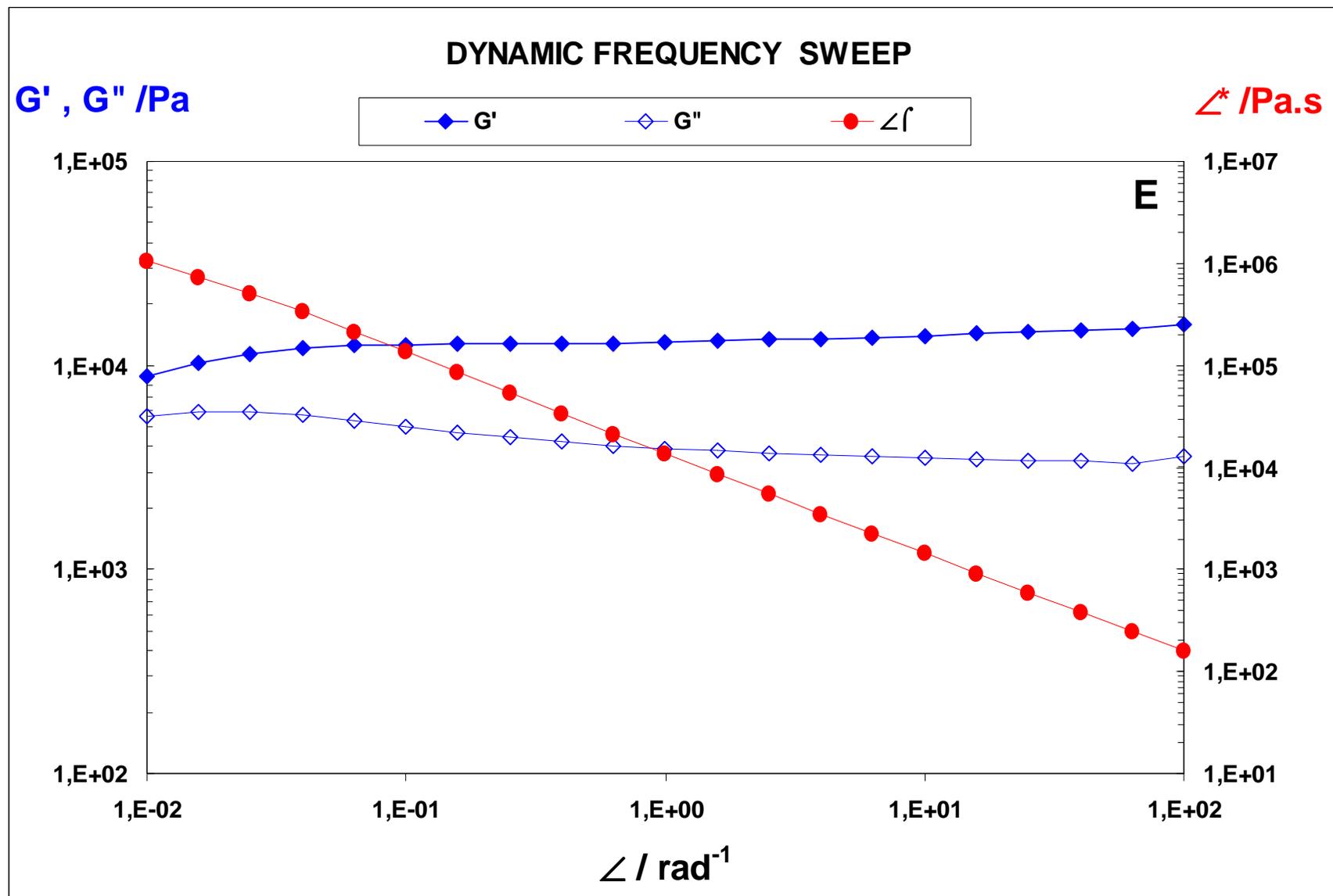
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-3



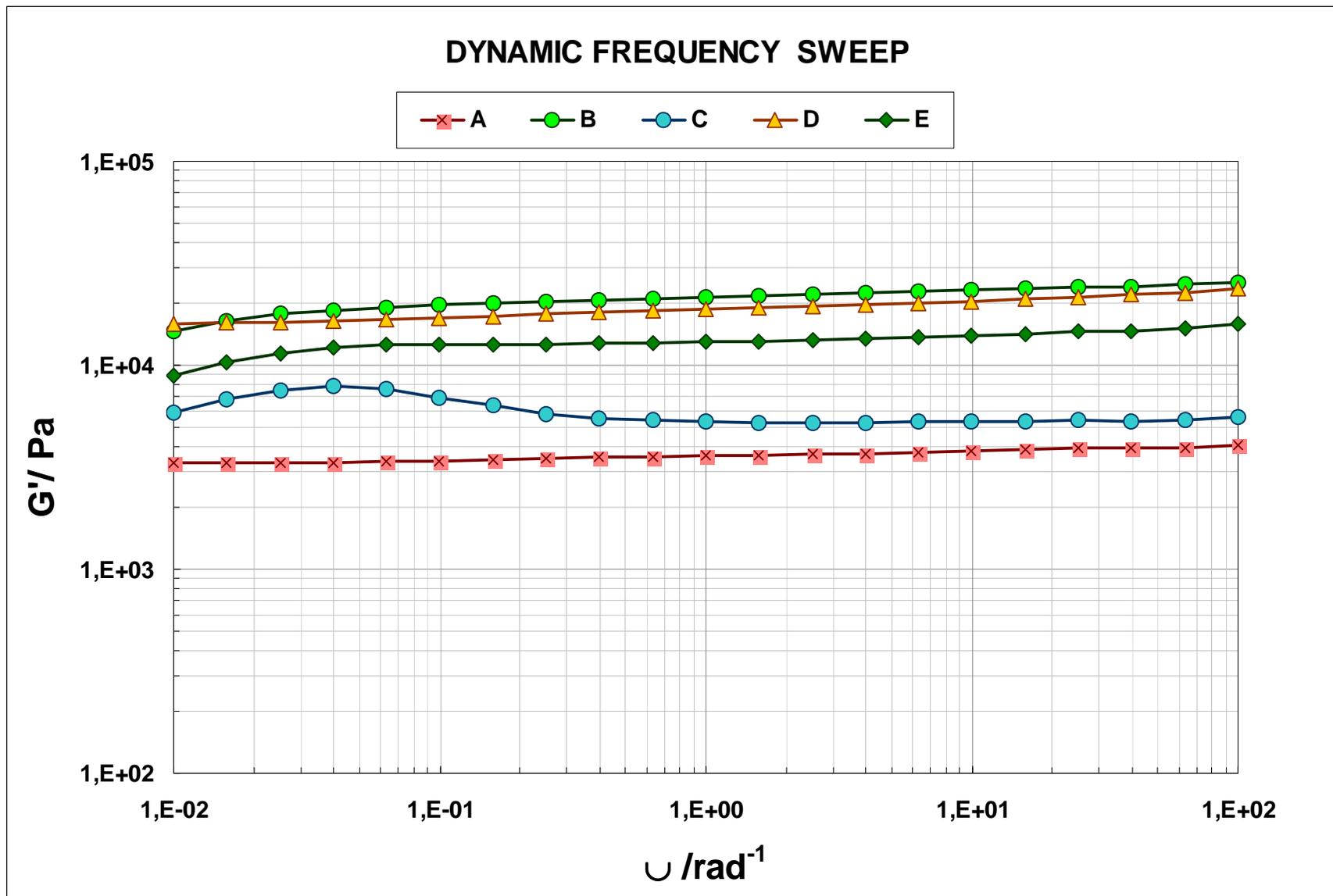
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-4



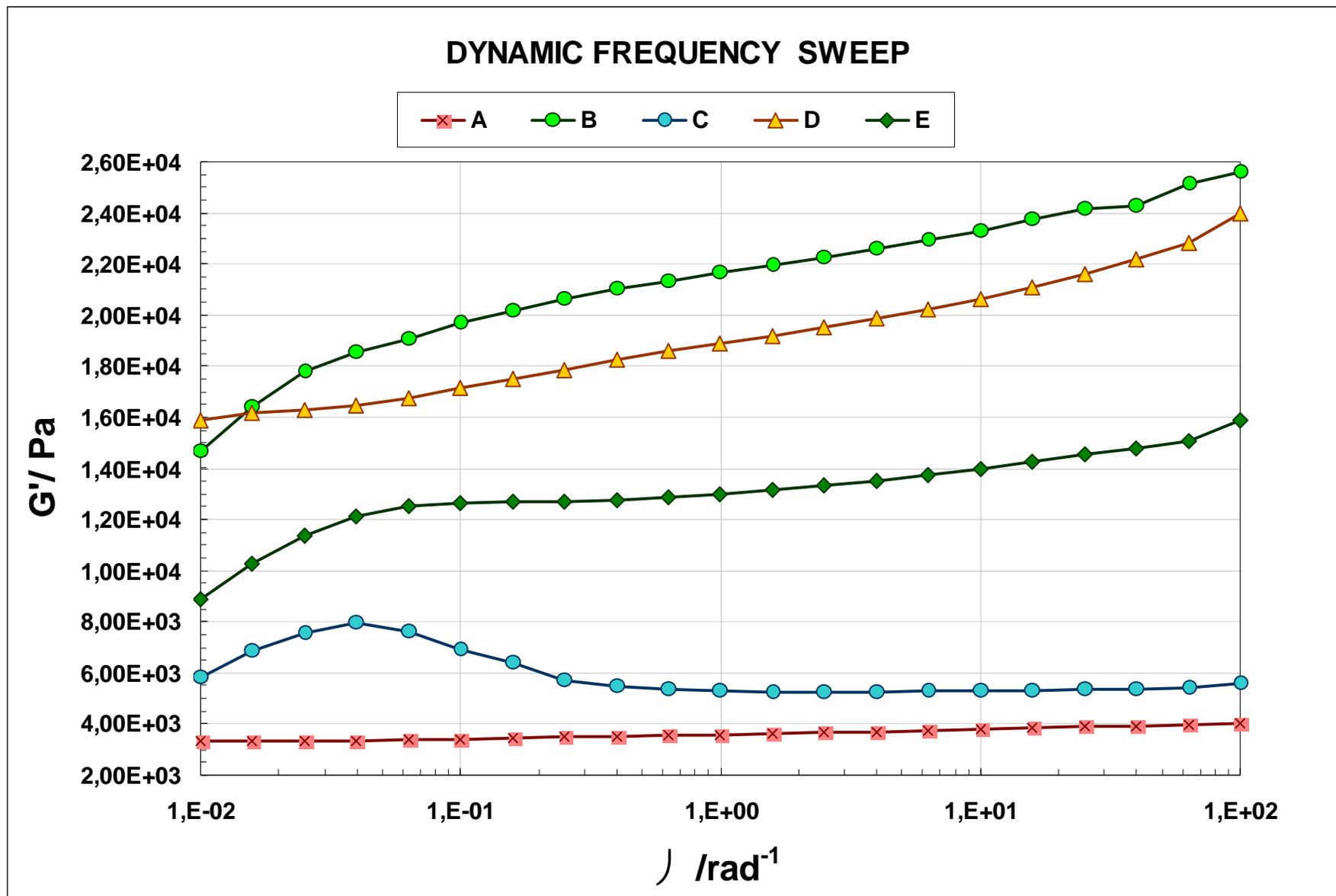
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-5



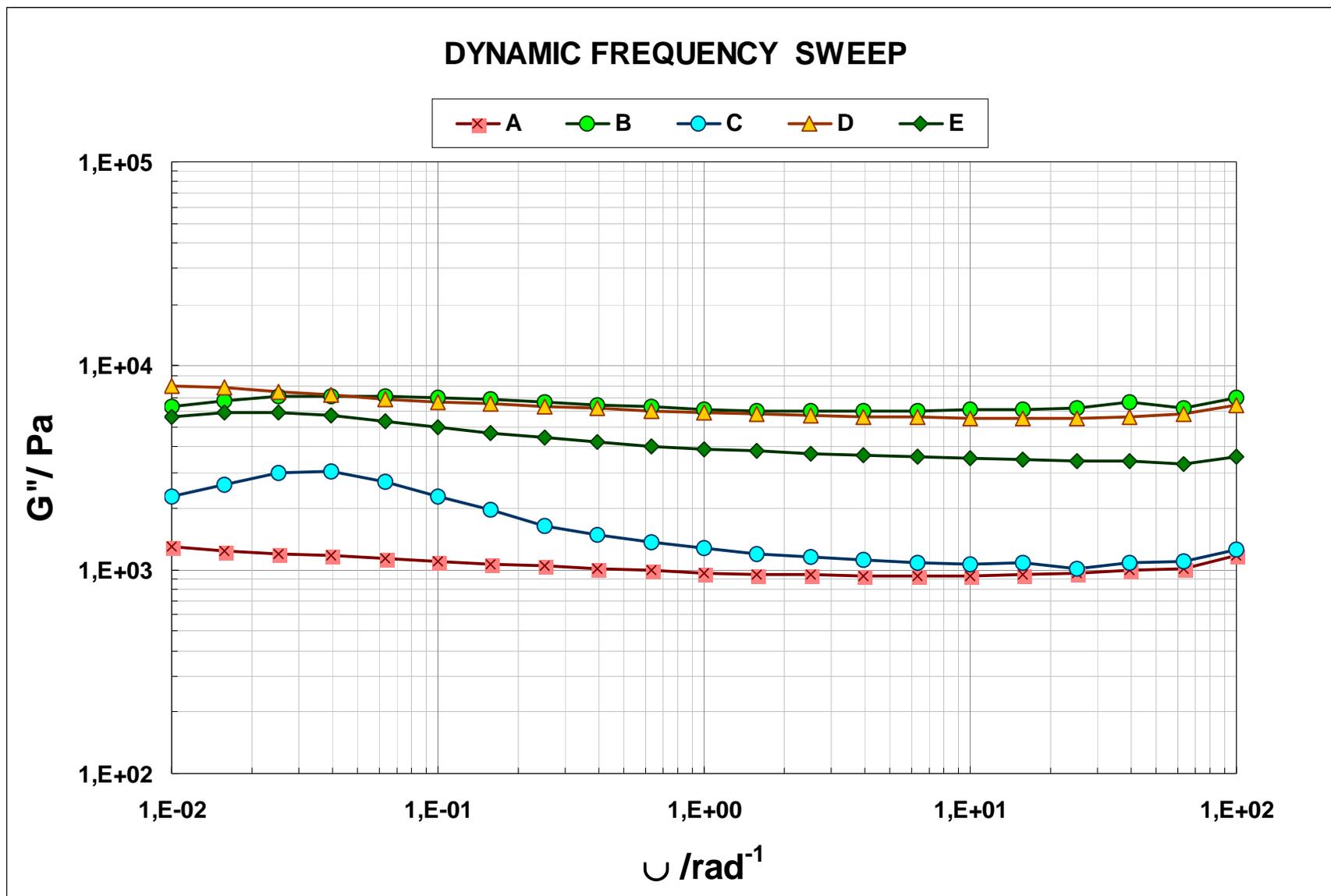
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-6



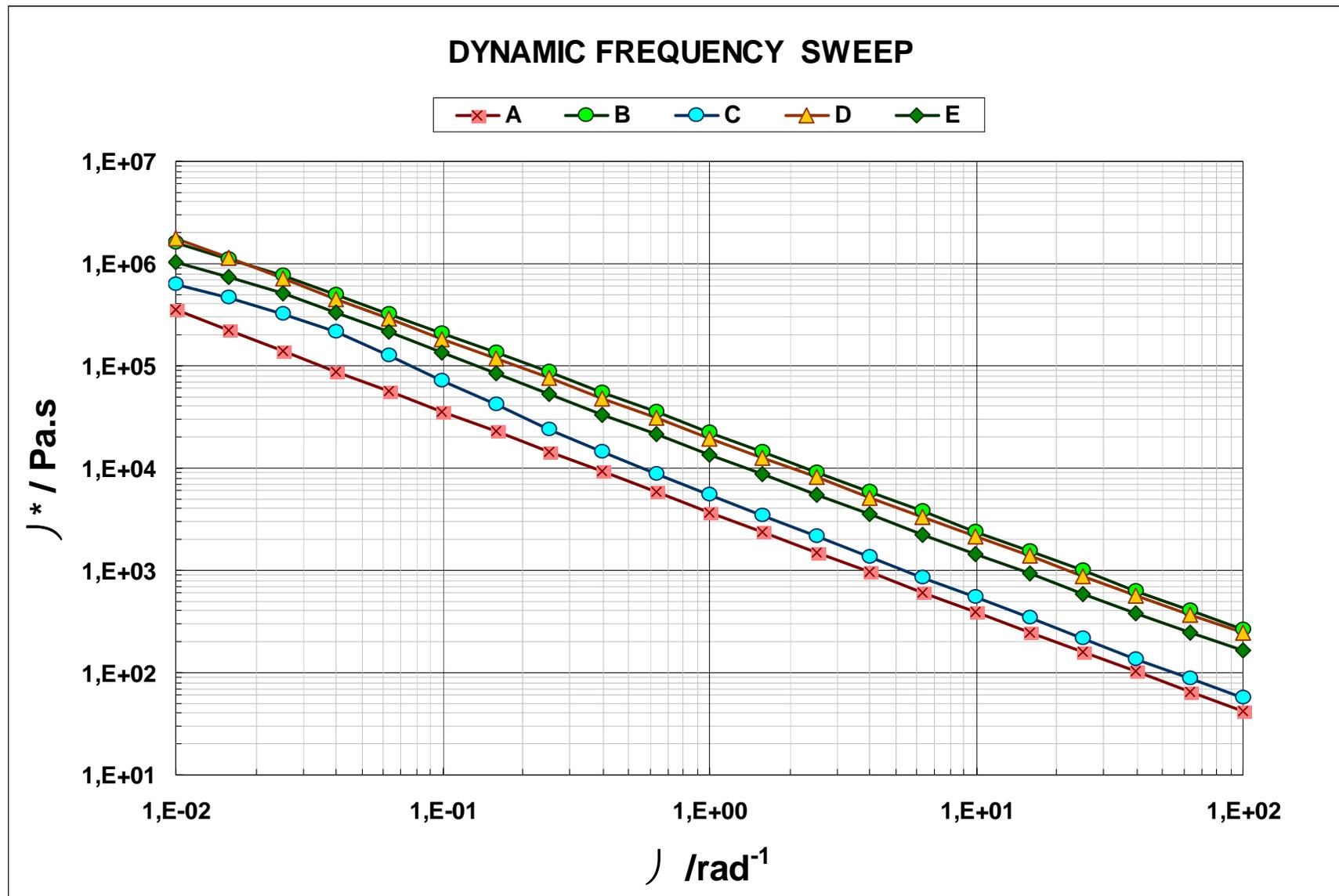
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-7



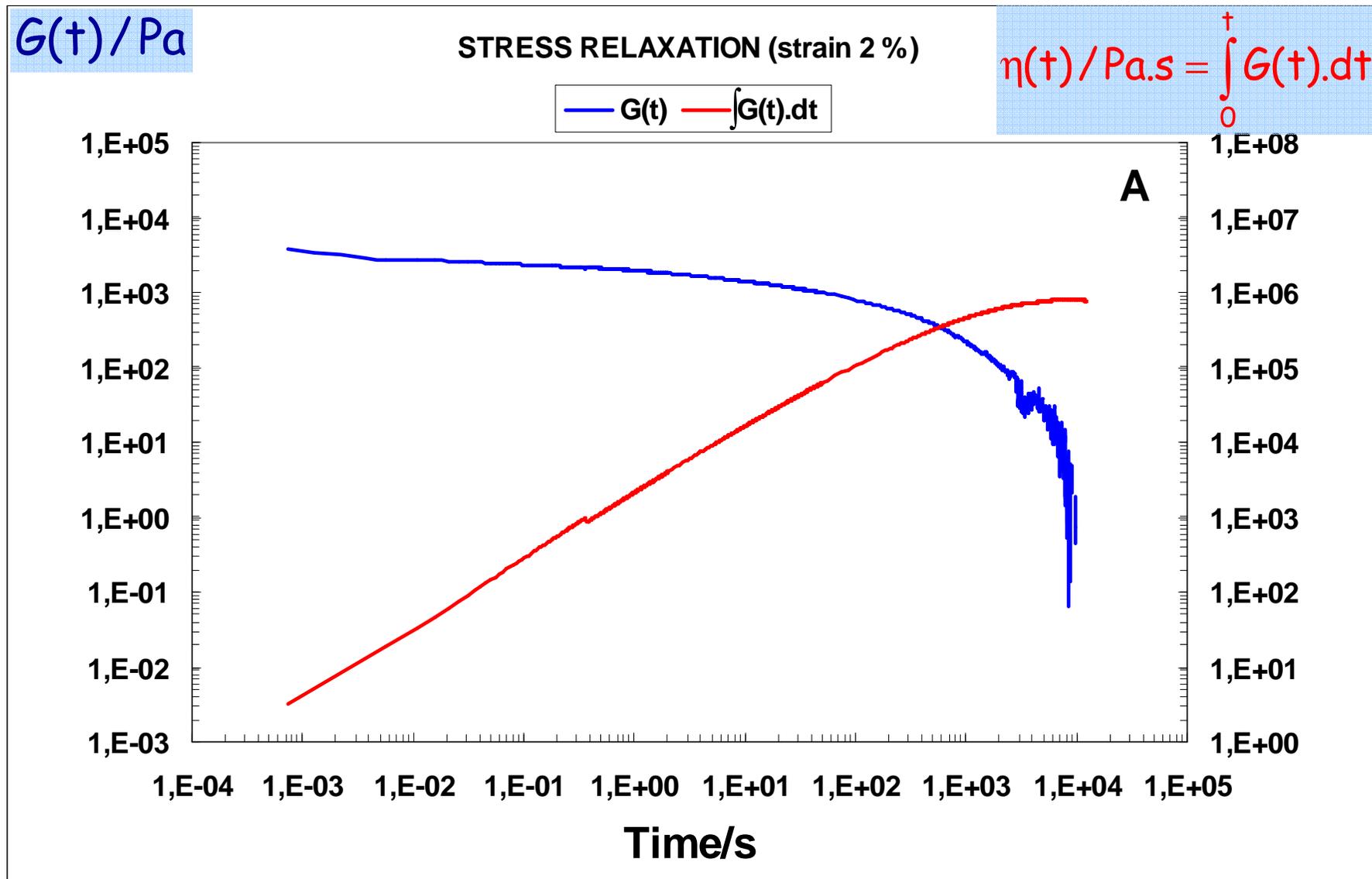
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-8



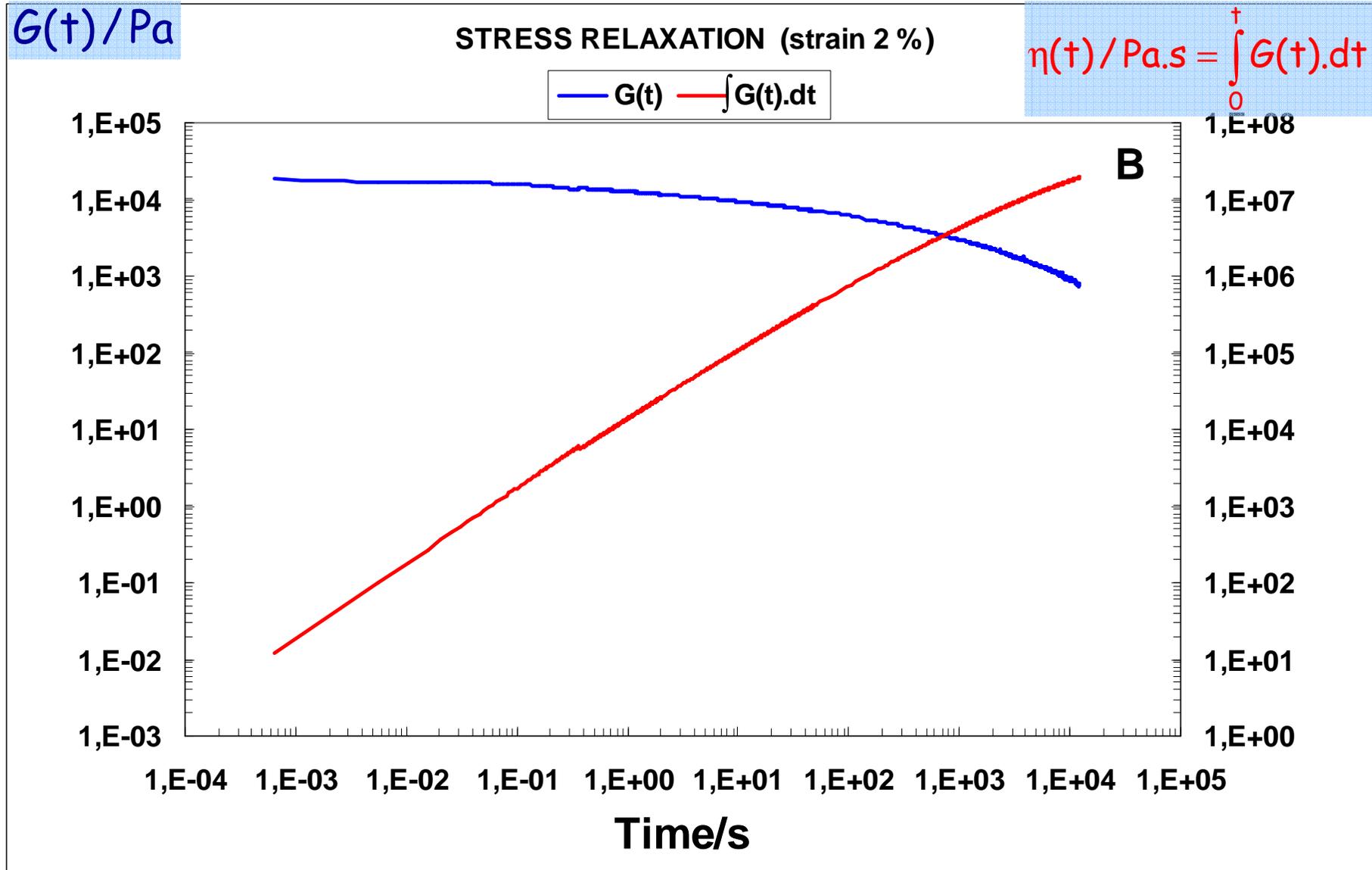
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-9



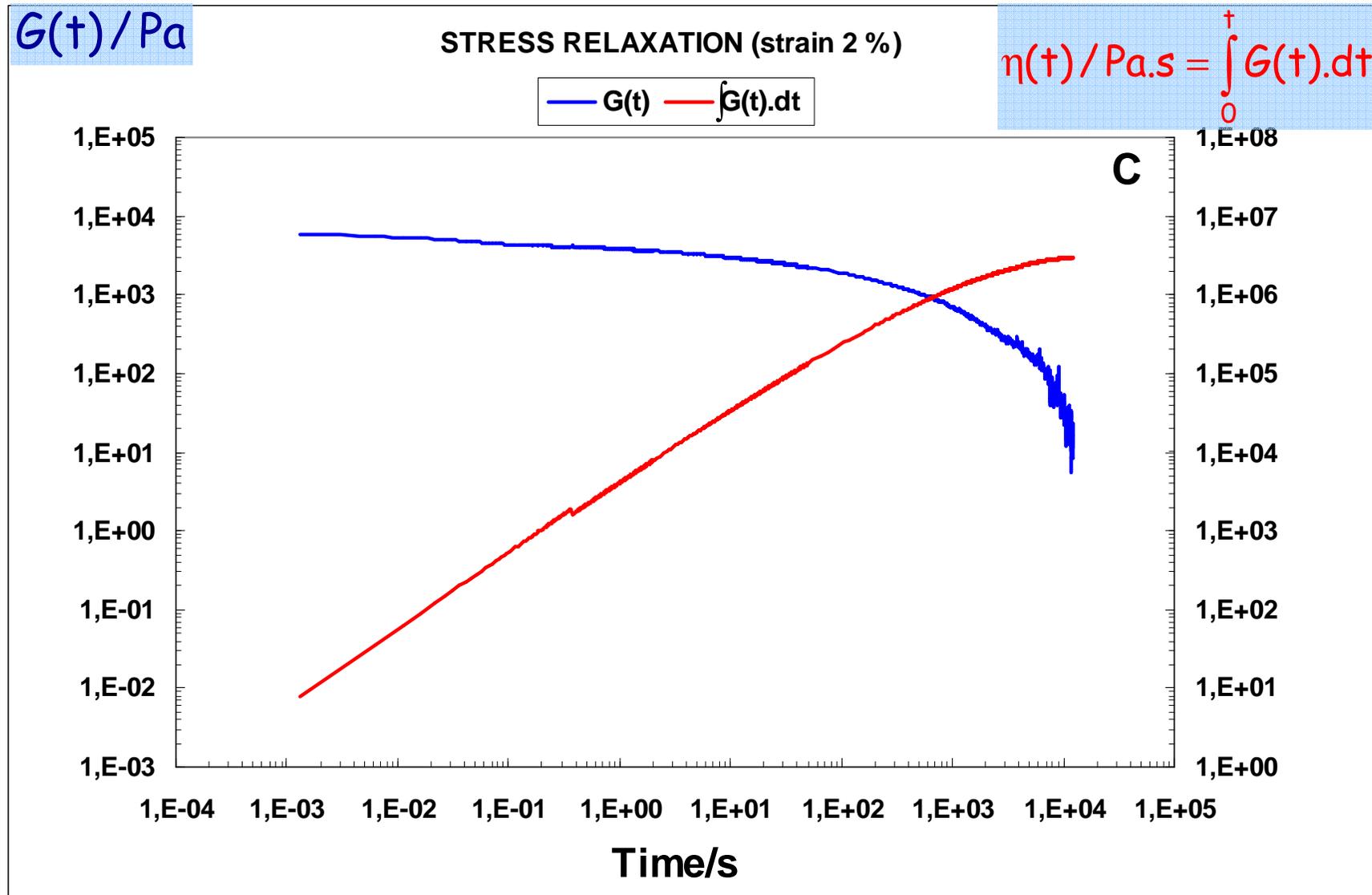
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-10



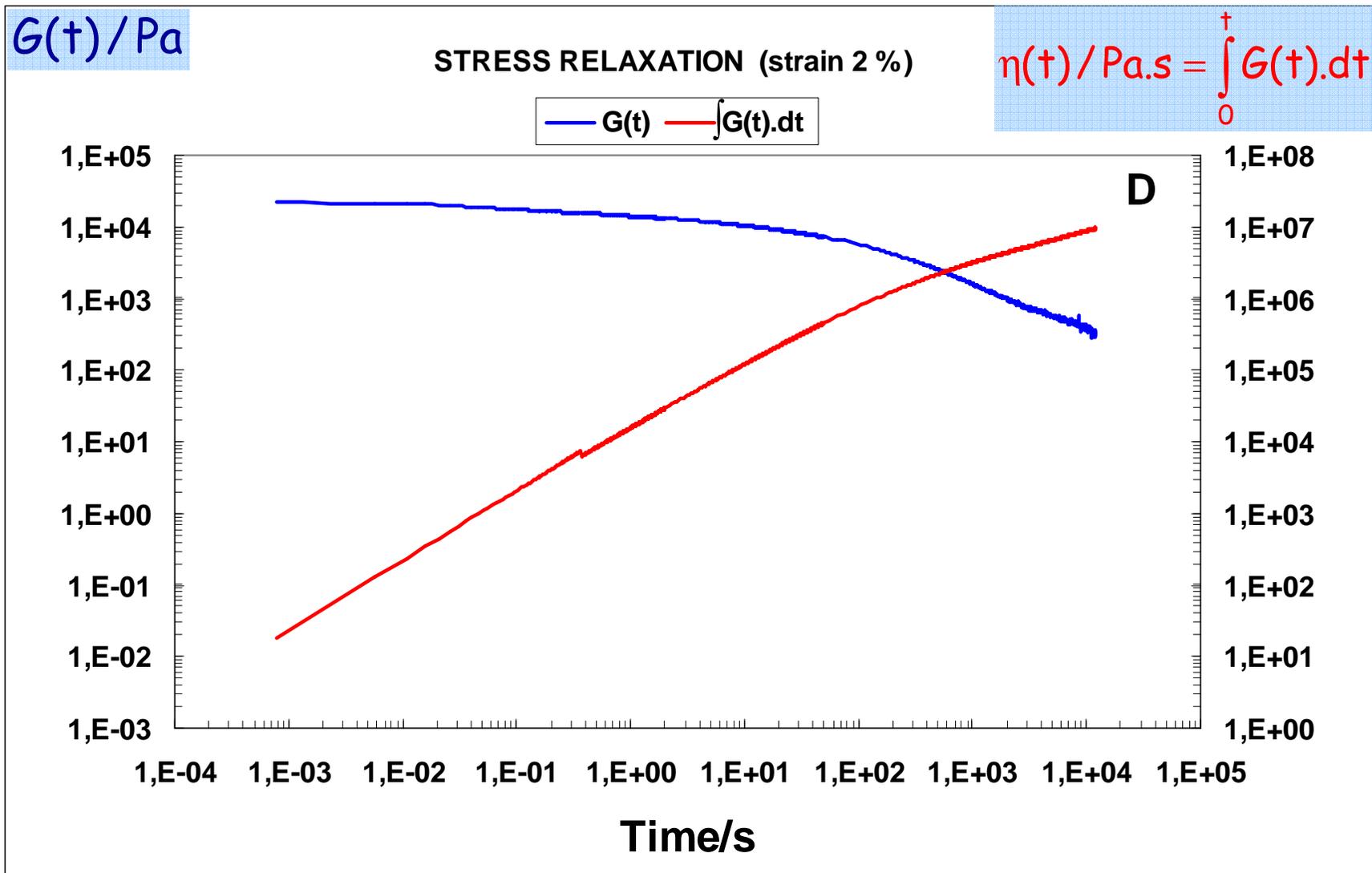
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-11



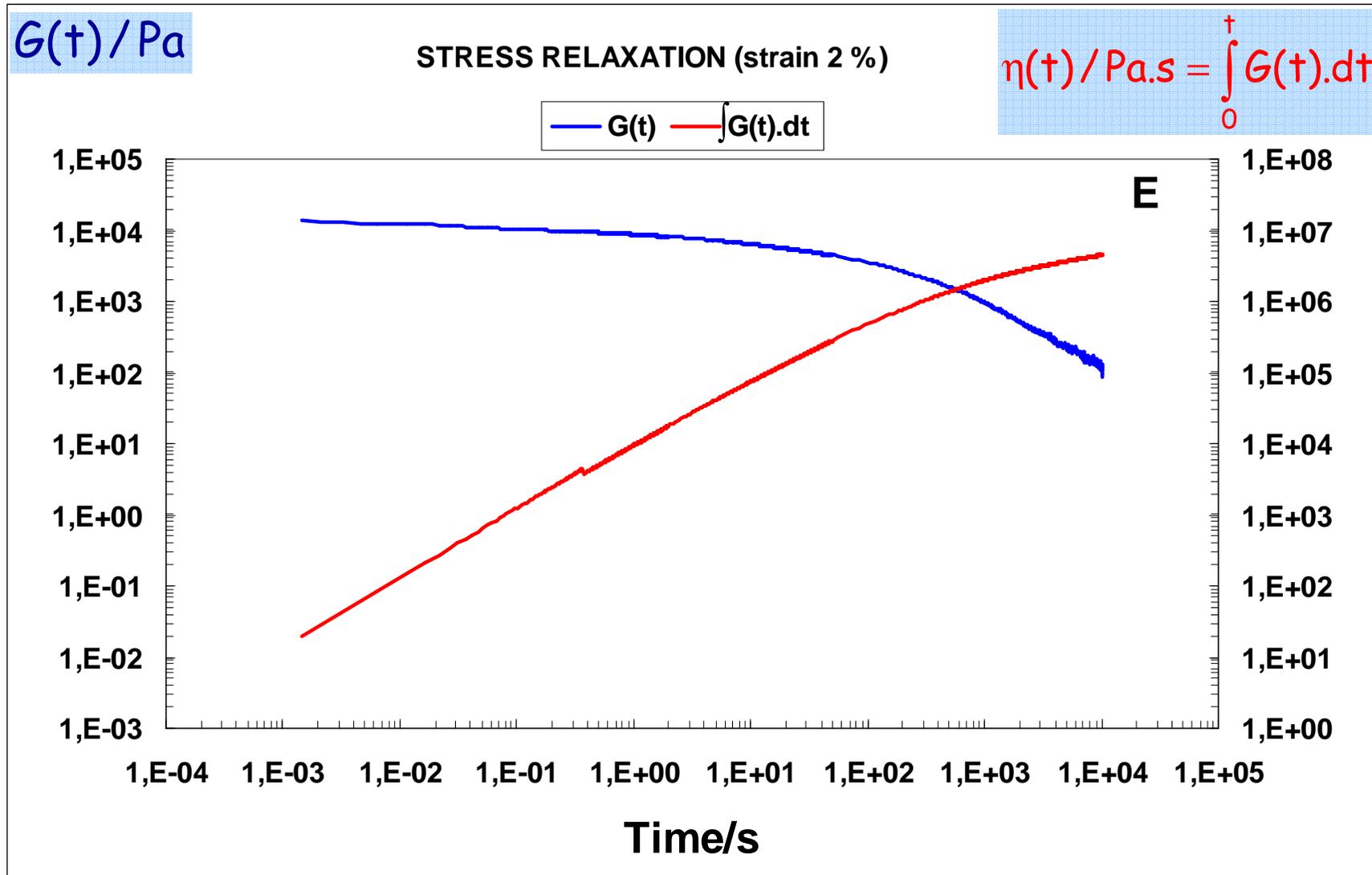
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-12



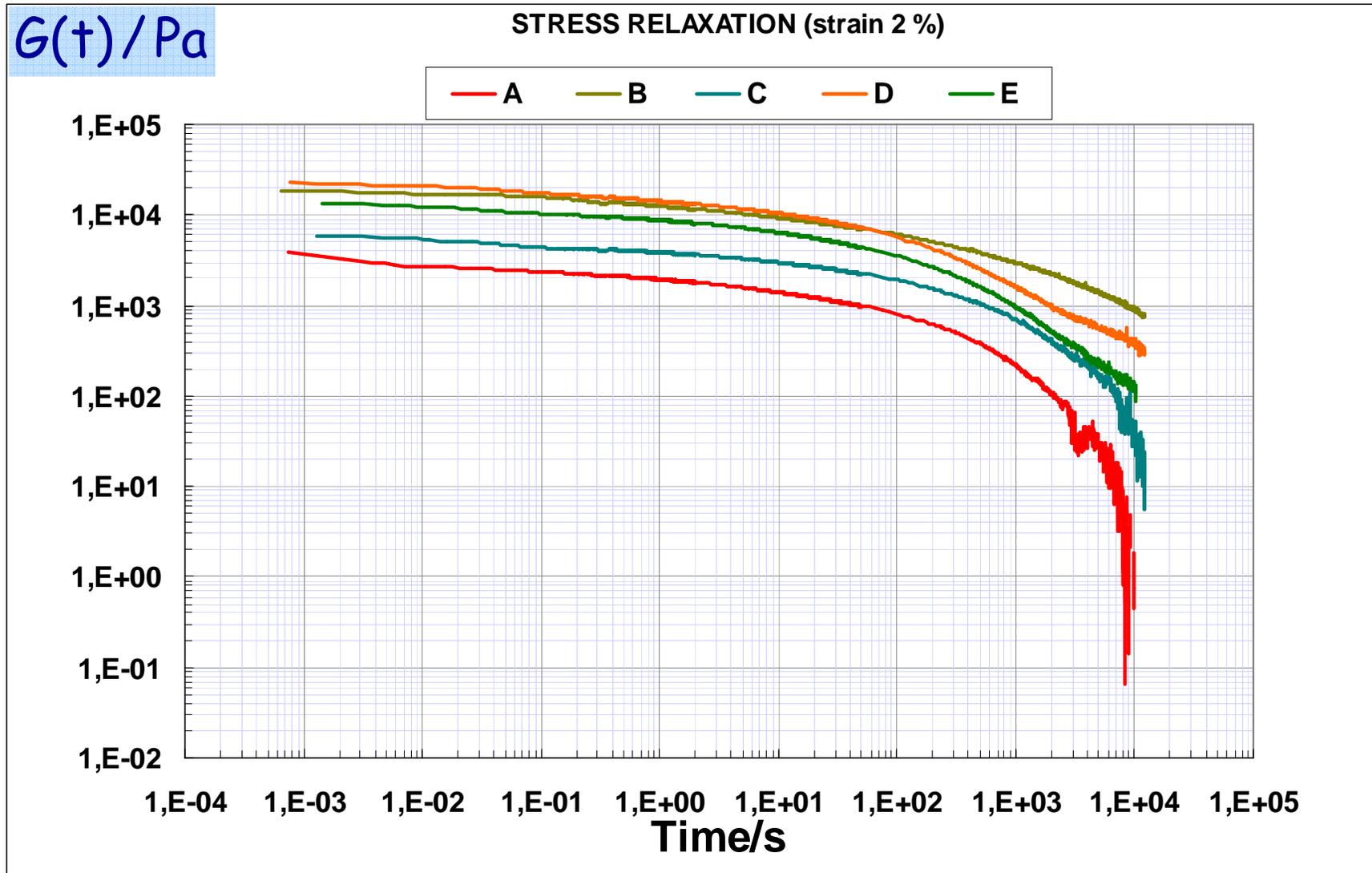
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-13



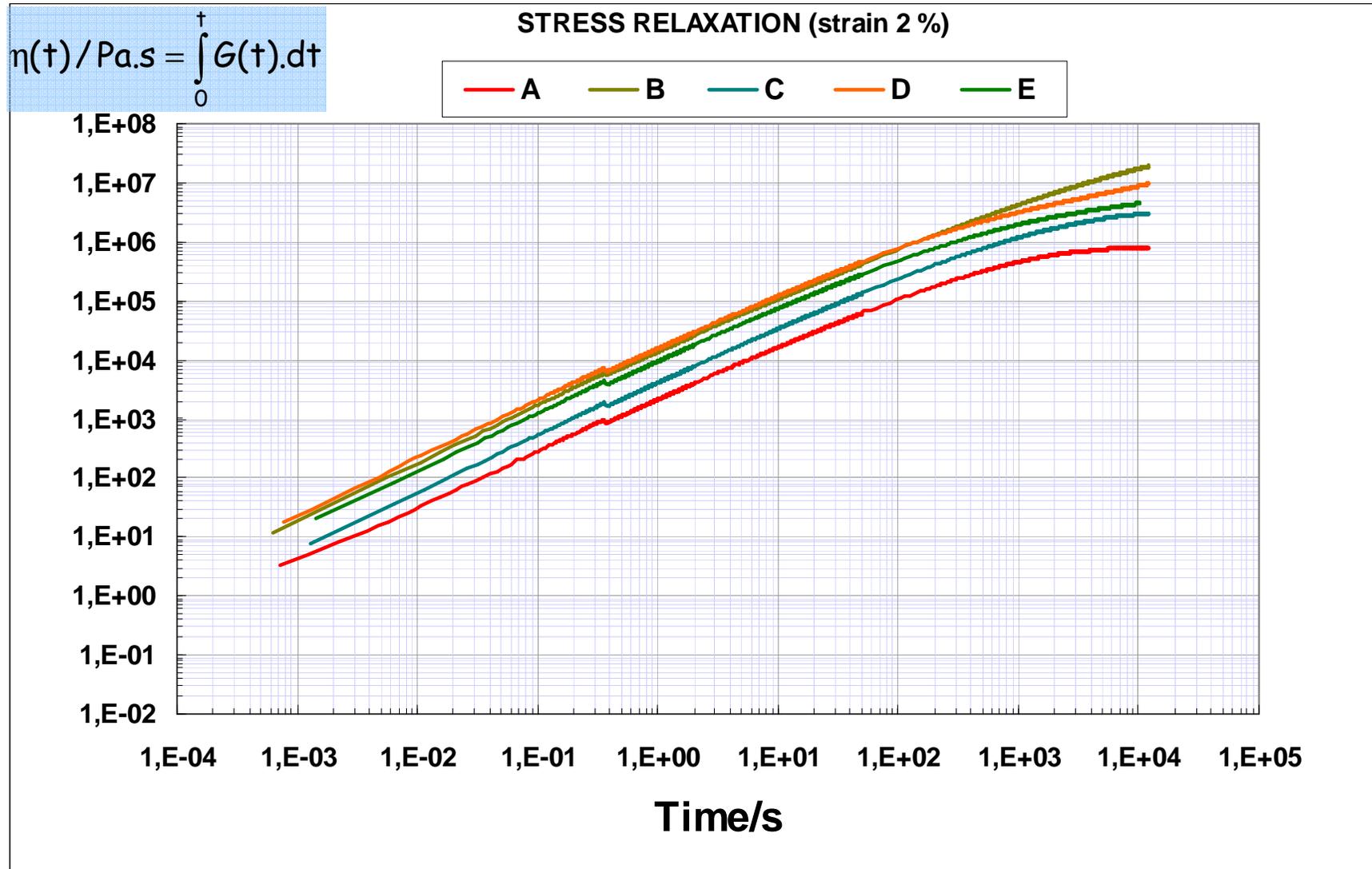
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-14



# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-15

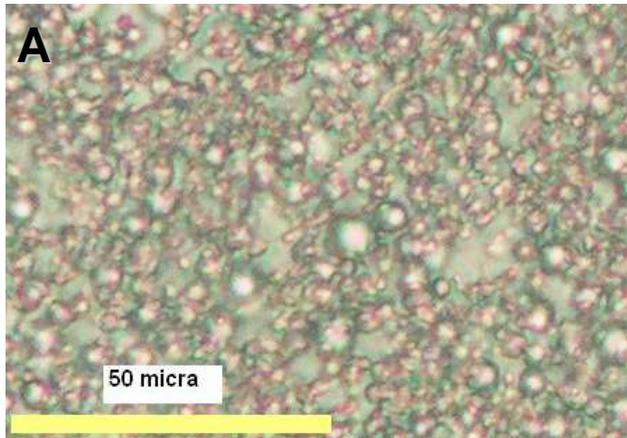


# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-16



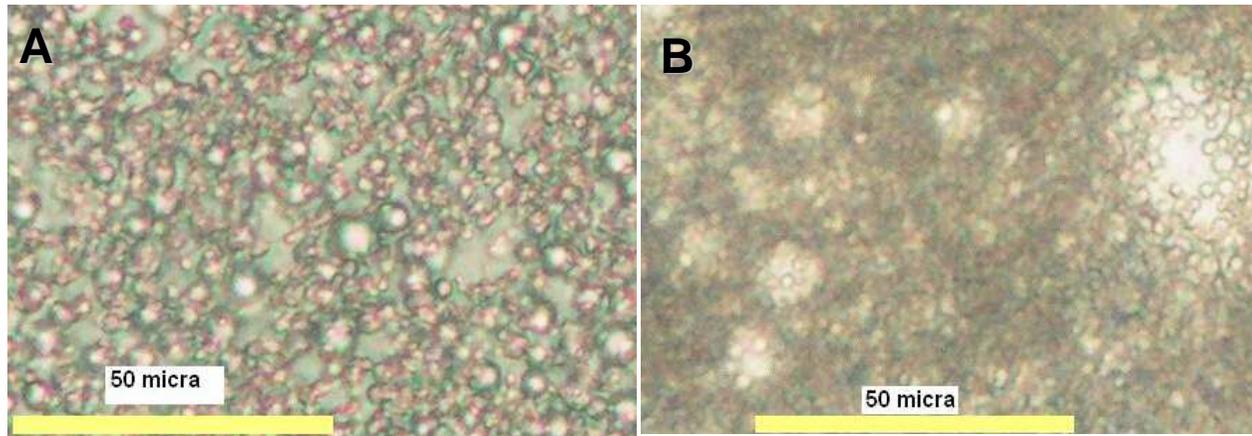
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-17

## MICROSCOPIA ÓPTICA



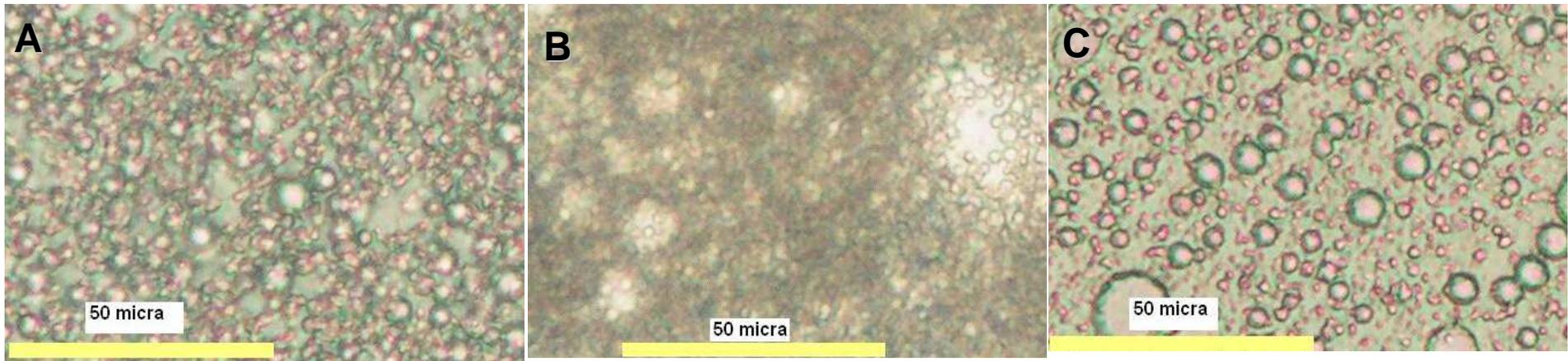
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-17

## MICROSCOPIA ÓPTICA



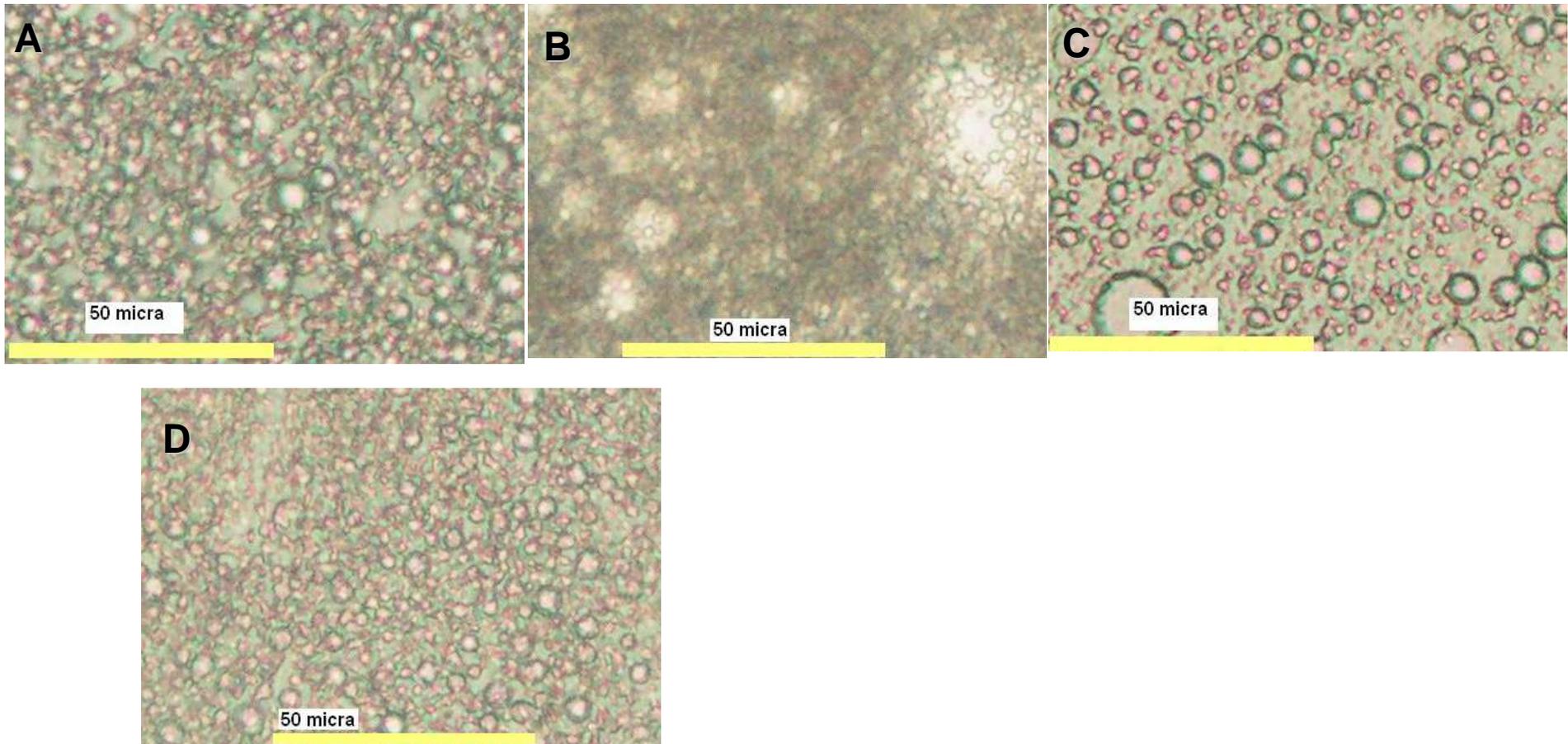
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-17

## MICROSCOPIA ÓPTICA



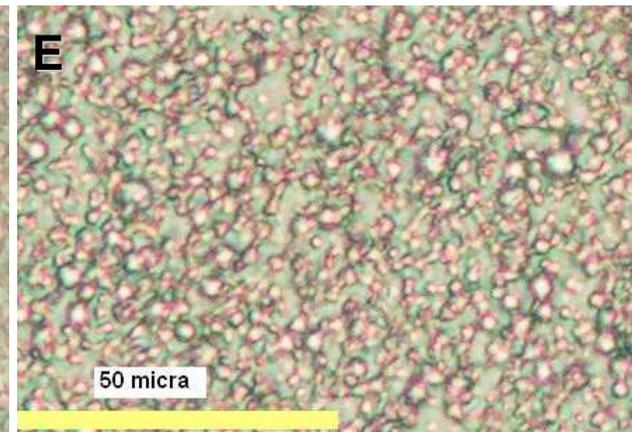
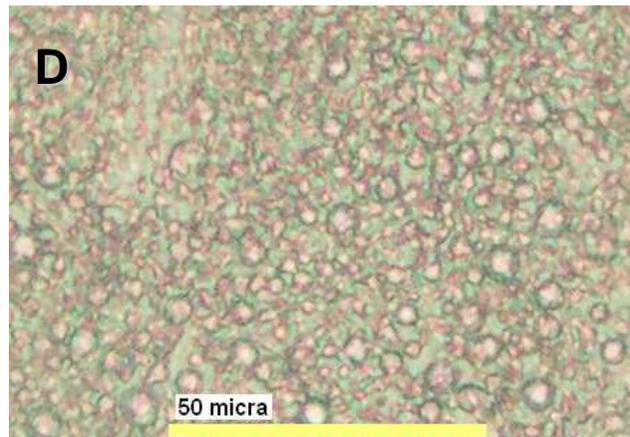
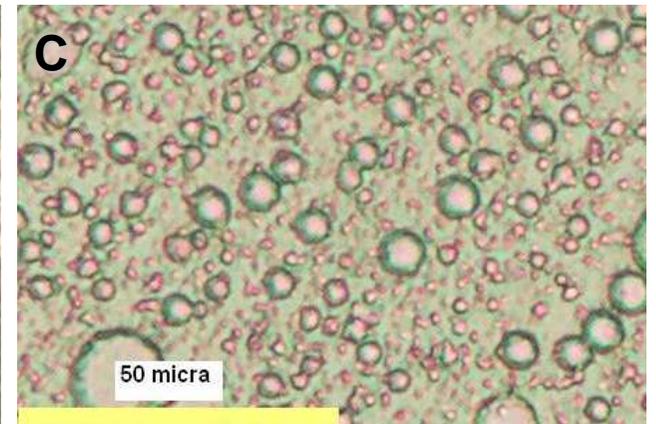
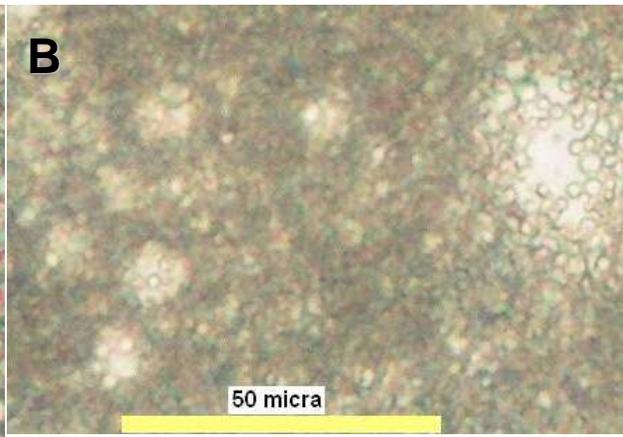
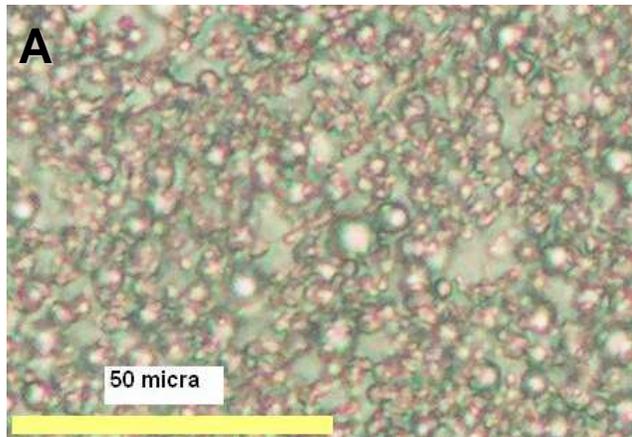
# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-17

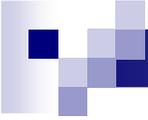
## MICROSCOPIA ÓPTICA



# RESULTADOS EXPERIMENTAIS-17

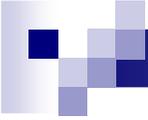
## MICROSCOPIA ÓPTICA





# DISCUSSÃO DE RESULTADOS - 1

- **Nos ensaios dinâmicos verifica-se que para qualquer das emulsões, o módulo conservativo predomina sobre o módulo dissipativo, naquela gama de  $\omega$  (gel like).**
- **A emulsão B apresenta sempre os valores mais elevados, quer no varrimento em frequência quer no ensaio de relaxação de tensões, seguida de muito próximo pela emulsão D, a seguir a emulsão E.**
- **A emulsão C distancia-se daquelas, e a emulsão A (referência), é aquela que nos dois tipos de ensaios reológicos, apresentou sempre valores mais baixos.**
- **Os valores de  $G'$  para as emulsões B, D e E aumentam ligeiramente naquela gama de  $\omega$ , enquanto que no caso da emulsão C diminui, e no caso da emulsão A é independente de  $\omega$ , naquela gama de  $\omega$ .**



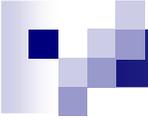
# DISCUSSÃO DE RESULTADOS - 2

- Os valores do módulo dissipativo para as emulsões B, D, E e C diminuem com a  $\omega$ , enquanto que no caso a emulsão A é independente de  $\omega$  naquela gama de  $\omega$ .
- Para todas as emulsões a  $\eta^*$  diminui com a  $\omega$ , indicando comportamento não-newtoniano (reofluidificante).
- Para a relaxação de tensões, a sequência em termos dos valores dos  $G(t)$  para as emulsões é B, D, E, C e A.
- O  $G(t)$  mantém-se constante ao longo do tempo, diminuindo ligeiramente para tempos de relaxação muito elevados.
- A  $\eta(t)$  calculada pela integração numérica de  $G(t)$ , aumenta para tempos longos.



# DISCUSSÃO DE RESULTADOS - 3

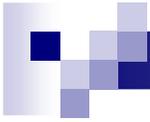
- É interessante verificar que a microscopia óptica mostrou que a emulsão B apresenta uma microestrutura muito diferente das outras emulsões.
- A microscopia óptica mostrou também, que a emulsão C apresenta um teor em água maior do que as outras emulsões.



# CONCLUSÕES

## Os resultados apresentados:

- **Mostram que quer as funções materiais reológicas quer os resultados de análise de imagem são bastante sensíveis às alterações de estrutura e composição, tornando possível o estabelecimento de diversas correlações.**
- **Os ensaios dinâmicos indiciam comportamento de sólido viscoelástico pois  $G'$  predomina relativamente a  $G''$ , na gama de frequências de ensaio utilizada permitindo colocá-los na zona do patamar.**
- **Com estes resultados experimentais, pretende-se ajustar o modelo de Palierne para emulsões viscoelásticas (em curso).**



**Obrigada pela vossa  
atenção!!!!**

**FIM**