



# CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E MICROSTRUTURAL DE EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO PARA USO ALIMENTAR.

*Maria Gabriela de Oliveira Lima Basto de Lima*

Tese apresentada à Universidade de Évora  
para obtenção do Grau de Doutor em Química

ORIENTADORES: *António José Boavida Correia Diogo*  
*Ana Cristina Pinto Agulheiro Santos*

ÉVORA, 25 de Novembro de 2014



Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e ao mesmo tempo participar da responsabilidade colectiva por toda a humanidade.

Marie Curie

Dedico esta tese à minha família,  
aos meus filhos Carolina Maria e João Carlos,  
ao meu marido Manuel,  
e não podia esquecer de maneira nenhuma  
à memória dos meus pais,  
Guilhermina e Carlos Basto de Lima

## AGRADECIMENTOS

Ao apresentar a minha tese de doutoramento quero agradecer, em primeiro lugar, ao meu orientador, Professor Associado do IST António Correia Diogo, pela sábia orientação, pela disponibilidade, pelo interesse, pelas críticas construtivas, por tudo o que aprendi com ele, pela disponibilização de meios, equipamentos e laboratórios, que me permitiram realizar o meu trabalho. E já agora pelos conselhos, e pela boa disposição sempre presente.

Quero agradecer também à minha Co-orientadora professora Doutora Ana Cristina Agulheiro Santos, pela amizade demonstrada, pela sua orientação, disponibilidade para tudo o que lhe solicitei, pelos conselhos assertivos e bem objectivos na escrita da tese, pelas críticas e sugestões que muito me instruíram.

Agradeço ao ICAM pela disponibilização do painel de provadores.

Agradeço ao Professor Doutor Jorge Justino, presidente do IPS, pelo interesse, preocupação e todo o apoio dispensado.

Agradeço à FIMA - Unilever, nas pessoas do Engenheiro António Leal Oliveira que permitiu visitas muito esclarecedoras à unidade industrial. À Engenheira Helena Maria Batista, amiga de longa data, pela disponibilização de matérias-primas, pelo interesse e preocupação que sempre demonstrou. Ao Engenheiro Franklin pelas informações e alguns documentos que disponibilizou.

À minha querida amiga, professora Adjunta Cristina Maria Carruço Lorangeira, colega de curso no IST, colega de trabalho na ESAS, pela paciência, apoio incondicional, pela cumplicidade, pela complementaridade. Sempre presente nos bons e maus momentos.

À direcção da ESAS pela disponibilização de meios na impressão da tese.

Ao Senhor Luís Cunha da ESAS pela ajuda preciosa na impressão da tese.

Por último, mas mais importante do que tudo, agradeço à minha família, filha, filho e marido, que sempre me apoiaram, pelo amor, compreensão, paciência e incentivo que sempre manifestaram ao longo deste anos de trabalho.

A todos que de alguma forma participaram, os meus sinceros agradecimentos!

## ÍNDICE:

Frase.

Dedicatória.

Agradecimentos.

Índice Global.....	i
Resumo ou sinopse.....	ii
Abstract.....	iv
Índice Geral.....	vi
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xiv
Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xv

# Caracterização reológica e microestrutural de emulsões água em óleo para uso alimentar.

## RESUMO

As emulsões inversas água/óleo são sistemas multifásicos complexos, constituídos por uma fase líquida aquosa dispersa numa fase lipídica (contínua), e cristais de gordura para estabilizar a fase dispersa. O mimetismo lipídico nestas emulsões advém da estabilização através do controlo da cinética da cristalização das gorduras. A natureza e a morfologia das fases formadas estão correlacionadas com as propriedades mecânicas e reológicas destes sistemas.

Foram estudadas cinco emulsões inversas água/óleo com diferentes formulações, em duas séries diferentes (2011 e 2013), utilizando diferentes técnicas experimentais, a saber: espectrometria mecânica (ensaios reológicos), microscopia óptica (observação estática e em escoamento torcional), instrumental (cor e textura) e avaliação sensorial.

Os ensaios reológicos incluíram ensaios em regime transitório (relaxação de tensões e arranque de escoamento), ensaios em regime dinâmico (determinação do módulo de distorção complexo) e ensaios em regime permanente (escoamento entre pratos paralelos e escoamento Couette), para determinação experimental das funções materiais das emulsões associadas a cada um dos ensaios referidos. A microestrutura e a composição, o tamanho de gota e a distribuição de tamanhos de gota das emulsões inversas foram analisadas e medidas por microscopia óptica e análise de imagem. A visualização de escoamentos e da resposta a diferentes deformações foi efectuada utilizando uma célula óptica de torção acoplada a um microscópio óptico e a uma câmara digital para observação em tempo real das alterações de textura causadas por deformações ou velocidades de deformação (escoamentos). Foi também efectuada avaliação sensorial e instrumental (cor e textura) das diferentes composições das emulsões inversas.

A interpretação dos resultados experimentais dos ensaios reológicos foi feita com base no modelo de Palierne, considerando um modelo da emulsão inversa constituída por uma fase lipídica contínua, modificada pela presença da rede de cristais lipídicos, e dois tipos de inclusões da fase aquosa: inclusões “mais flexíveis” com uma interface lípido-água sem cristais lipídicos, e inclusões “menos flexíveis” onde a interface é modificada pela rede de cristais lipídicos. O ajuste efectuado às funções materiais reológicas mostrou que o modelo utilizado consegue descrever, com boa aproximação, os resultados experimentais obtidos. A caracterização reológica da resposta da emulsão a diferentes histórias da deformação (degrau de deformação, deformação sinusoidal, arranque de

## **Caracterização reológica e microstrutural de emulsões água em óleo para uso alimentar.**

escoamento e escoamento permanente) foram complementadas com a observação em tempo real, através de uma câmara digital, das alterações de textura ocorridas em cada um dos ensaios referidos.

Foi feita uma avaliação sensorial das diferentes formulações de emulsões inversas consideradas, utilizando um painel de provadores treinado. Através da análise de componentes principais, verificou-se que a avaliação sensorial e a avaliação instrumental são correlacionáveis, e que essas correlações podem ser analisadas em termos das constantes materiais reológicas medidas experimentalmente.

Palavras chave: Emulsões inversas água/óleo, tamanho de gota, distribuição do tamanho de gota, módulo complexo, viscosidade complexa, módulo de relaxação, viscosidade dependente do tempo, modelo de Palierne e parâmetros interfaciais.

# Rheological and microstructural characterization of water-and-oil food emulsions

## ABSTRACT

The water-in-oil (w/o) food emulsions are complex multiphase systems, consisting of a liquid aqueous phase dispersed in a liquid continuous lipid phase and fat crystals to stabilize the dispersed phase. The mimicry of these lipid emulsions stabilization arises by controlling the kinetics of crystallization of fat. The nature and morphology of the phases formed are correlated with rheological and mechanical properties of these systems.

Five water/oil emulsions with different formulations were studied on two different series (2011 and 2013), using various experimental techniques, such as: mechanical spectrometry (rheological tests); optical microscopy (torsional static and flow observation); instrumental (colour and texture) and sensory evaluation.

The rheological measurements performed assays at transient regime (stress relaxation and start flow), assays at dynamic regime (determination of the complex shear modulus) and assays in steady state (flow between parallel plates and Couette flow), for experimental determination of material functions associated with each of these tests. The microstructure and composition, droplet size and droplet size distribution of w/o emulsions were analyzed and measured by optical microscopy and image analysis. The visualization of flow and response to different strains was performed using an optical shear cell coupled to an optical microscope and a digital camera for real-time observation of texture changes caused by deformation or strain rates (flows). Was also carried out sensory and instrumental evaluation (colour and texture) of different compositions of inverse emulsions.

The understanding of the experimental results of the rheological measurements was established on Palierne model considering a inverse emulsion model comprising a continuous lipid phase, modified by the presence of crystals lipid network, and two kinds of aqueous phase enclosures: enclosure "more flexible "with a lipid-water interface without lipid crystals, and enclosure "less flexible" where the interface is modified by the lipid crystal network. The adjustment of rheological material functions showed that the model used can describe the experimental results with close approach. The rheological characterization of the emulsion response to different deformation history (strain step,

## Rheological and microstructural characterization of water-and-oil food emulsions

sinusoidal deformation, start flow and continuous flow) were complemented with the observation of texture changes occurring in each of the tests in real time using a digital camera.

Was performed a sensory evaluation of inverse emulsions different formulations using a trained taste panel. It was found by means of principal component analysis that the sensory and instrumental evaluation are correlated, and these correlations can be analysed in terms of rheological material constants experimentally measured.

Keywords: water-and-oil inverse emulsion, droplet size, droplet size distribution, complex modulus, complex viscosity, relaxation modulus, time-dependent viscosity, Palierne model and interfacial parameters.

## ÍNDICE GERAL:

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2.....	8
2. LÍPIDOS. EMULSÕES ALIMENTARES. CREMES DE BARRAR.....	9
2.1. EMULSÕES ALIMENTARES.....	10
2.1.1. Classificação, ingredientes e formação de emulsões.....	11
2.1.2. Balanço hidrófilo e hidrófobo (lipófilo) - (HLB).....	12
2.1.3. Fenómenos interfaciais.....	14
2.1.4. Características electrostáticas das gotas.....	15
2.1.5. Factores de estabilização de emulsões.....	17
2.1.6. Tensioactivos. Emulsionantes, estabilizantes e espessantes.....	19
2.1.7. Tipo de emulsão.....	22
2.1.8. Características das gotas.....	23
2.1.9. Cristalização interfacial e estrutura cristalina.....	24
2.1.10. Mecanismos de instabilidade.....	27
2.1.11. Microstrutura de uma emulsão <i>versus</i> coalescência parcial.....	32
2.2. CREMES DE BARRAR DE ORIGEM VEGETAL.....	37
2.2.1. Tecnologia de processamento de emulsões alimentares a/o – cremes de barrar de origem vegetal.....	37
2.2.2. Óleos e gorduras: origem e tratamento.....	38
2.2.3. Composição e formulação dos cremes de barrar de origem vegetal.....	38
2.2.4. Preparação da fase aquosa.....	39
2.2.5. Preparação da fase lipídica.....	40
2.2.6. Microstrutura da emulsão.....	40
2.2.7. Inversão da emulsão. Criação de gotas de água.....	41
2.2.8. Processamento dos cremes de barrar: Emulsificação. Cristalização de gorduras.....	41
2.2.9. Caracterização Físico-Química.....	44
2.3. ASPECTOS NUTRICIONAIS.....	45
2.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	47
2.4.1. Conceitos gerais e normas ISO.....	47
2.4.2. Conceito de cremosidade.....	49
2.4.3. Características sensoriais dos cremes de barrar <i>versus</i> microstrutura.....	50
2.5. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.....	52
2.5.1. Determinação da cor dos cremes de barrar.....	52
2.5.2. Determinação da textura dos cremes de barrar.....	53
CAPÍTULO 3.....	57
3. REOLOGIA. ENSAIOS REOLÓGICOS. REOLOGIA DAS EMULSÕES. MODELO DE PALIERNE.....	58
3.1. REOLOGIA.....	58
3.1.1. Comportamento hookeano e newtoniano.....	58
3.1.2. Comportamento viscoelástico.....	60
3.2. ENSAIOS REOLÓGICOS.....	63
3.2.1. Deformação controlada.....	64
3.2.2. Tensão controlada.....	67
3.2.3. Comportamento não-newtoniano.....	69
3.3. INTERCONVERSÃO DE FUNÇÕES MATERIAIS.....	71
3.3.1. Interconversão G → J. – Ensaios transitórios.....	72
3.3.2. Interconversão G → J – Ensaios dinâmicos.....	74

3.4. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS – EMULSÕES ALIMENTARES.....	75
3.4.1. Empacotamento das partículas no interior do sistema.....	75
3.4.2. Factores principais que influenciam o comportamento reológico de uma emulsão.....	80
3.4.3. Descrição das propriedades reológicas de emulsões de fluidos newtonianos.....	83
3.5. MODELO DE PALIERNE.....	86
CAPÍTULO 4.....	92
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	93
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	93
4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	93
4.3. MÉTODOS.....	94
4.3.1. Ensaio reológico.....	94
4.3.2. Microscopia óptica.....	96
4.3.3. Célula óptica para observação de escoamentos.....	96
4.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	99
4.5. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.....	100
4.5.1. Determinação da cor CIE L* a* b* - Colorimetria.....	100
4.5.2. Determinação da textura.....	101
CAPÍTULO 5.....	102
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS: MICROSCOPIA ÓPTICA.....	103
5.1. FOTOGRAFIAS DA ESTRUTURA MICROSCÓPICA.....	103
5.2. COMPOSIÇÃO DAS FASES AQUOSA E LIPÍDICA.....	109
5.3. TAMANHO DE GOTA.....	110
5.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA.....	111
5.5. OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA EM ESCOAMENTO.....	114
CAPÍTULO 6.....	122
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS: ENSAIOS REOLÓGICOS.....	123
6.1. EFEITO DA AMPLITUDE DE DEFORMAÇÃO.....	123
6.2. ENSAIOS DINÂMICOS.....	125
6.2.1. Ensaio dinâmico com amplitude de deformação $\gamma_0 = 1\%$ .....	126
6.2.2. Ensaio dinâmico com amplitude de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .....	130
6.3. ENSAIOS DE RELAXAÇÃO DE TENSÕES.....	136
6.3.1. Ensaio de relaxação de tensão para $\gamma_0 = 1\%$ .....	139
6.3.2. Ensaio de relaxação de tensão para $\gamma_0 = 2\%$ .....	142
6.3.3. Ensaio de relaxação de tensão para três amplitudes de deformação.....	145
6.4. INTERCONVERSÃO G→J: CÁLCULO DAS FUNÇÕES MATERIAIS E CONSTANTES MATERIAIS.....	150
6.4.1. Ensaio transitório: dependência explícita do tempo.....	152
6.4.2. Funções materiais em regime dinâmico.....	160
6.4.3. Ensaio em escoamento Couette. Aplicabilidade da regra de Cox-Merz.....	164
6.4.4. Comparações entre o espectro de relaxação discreto, funções e constantes materiais e lei da potência (Cox-Merz).....	169
6.5. MODELO DE PALIERNE: CÁLCULO DAS FUNÇÕES MATERIAIS E COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	173
6.5.1. Comparação entre os valores das funções materiais calculados pelo modelo de Palierne e valores experimentais.....	175
6.5.2. Comparação entre as constantes materiais e as funções materiais calculadas pelo modelo de Palierne.....	181
6.5.3. Parâmetros interfaciais.....	186

---

CAPÍTULO 7.....	191
7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS: AVALIAÇÃO SENSORIAL E INSTRUMENTAL.....	192
7.1. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	193
7.2. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.....	199
7.2.1. Coordenadas de Cor CIE L* a* b*.....	199
7.2.2. Parâmetros de textura.....	203
CAPÍTULO 8.....	211
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS. CONCLUSÕES.....	212
8.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	213
8.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	214
8.3. APLICAÇÃO DO MODELO DE PALIERNE.....	216
8.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL <i>versus</i> AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.....	219
8.5. TRABALHOS FUTUROS.....	220
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	222
MEDIAGRAFIA.....	245
ANEXO I.....	244
ANEXO II.....	252
ANEXO III.....	255
ANEXO IV.....	261

## ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 2.1: Representação esquemática de cargas das gotas.....	15
Figura 2.2: Representação esquemática do potencial de interações atractivas e repulsivas.....	16
Figura 2.3: Ilustração de um arranjo provável de moléculas adsorvidas de tensoactivo para diferentes graus de cobertura da superfície.....	19
Figura 2.4: Ilustração do comportamento do tensoactivo em solução – solubilidade versus micelização, mostrando o ponto de kraft.....	20
Figura 2.5: Diagrama de fases de PC de soja, PE de soja, PI de soja e água.....	21
Figura 2.6: Diagrama de fases água-MAG em emulsões alimentares.....	26
Figura 2.7: Esquema de uma Unidade de Processamento de cremes de barrar.....	42
Figura 2.8: Fotografia e representação esquemática de permutadores SSHE.....	43
Figura 2.9: Representação esquemática dos vários passos da cristalização da gordura durante o processamento de cremes de barrar num diagrama SFC versus temperatura.....	44
Figura 2.10: Classificação de lipoproteínas.....	46
Figura 2.11: Os órgãos dos sentidos versus avaliação sensorial.....	47
Figura 2.12: Comportamento cremes barrar em função temperatura versus N-values.....	51
Figura 2.13: Espaços de cor (a) CIE L*a*b*, coordenadas rectangulares e (b) CIE L*C*H°, coordenadas cilíndricas.....	53
Figura 2.14: Exemplo de um ensaio TPA.....	55
Figura 3.1: Modelo mecânico para o sólido de Hooke - mola helicoidal.....	58
Figura 3.2: Escoamento Couette entre camadas contíguas (líquido newtoniano).....	59
Figura 3.3: Modelo mecânico do amortecedor viscoso – líquido de Newton.....	59
Figura 3.4: Tempo da observação curto (a) e tempo da observação longo (b).....	60
Figura 3.5: Elementos de Maxwell (a) e de Kelvin-Voigt (b).....	61
Figura 3.6: Esquema do modelo mecânico de Maxwell generalizado.....	61
Figura 3.7: Esquema do modelo mecânico de Kelvin-Voigt generalizado.....	61
Figura 3.8: Módulo de relaxação.....	64
Figura 3.9: Viscosidade em função do tempo.....	64
Figura 3.10: Ensaio dinâmico – viscosidade complexa em função da frequência.....	65
Figura 3.11: Ensaio dinâmico: Módulos elástico (G') e viscoso (G''), tan $\delta$ .....	65
Figura 3.12: Susceptibilidade mecânica em função do tempo.....	67
Figura 3.13: Componentes da susceptibilidade complexa em função da frequência.....	69
Figura 3.14: Viscosidade e tensão em função da velocidade de deformação para fluido com tensão de cedência nula.....	70
Figura 3.15: Verificação dos espectros de relaxação e de retardação.....	73
Figura 3.16: Representação de G(t) e J(t).....	74
Figura 3.17: Módulo dinâmico e módulo da viscosidade complexa em função da frequência angular.....	74
Figura 3.18: Comportamento reofluidificante em sistemas coloidais: (a) organização espacial de partículas esféricas; (b) alinhamento direccional de partículas elipsoidais.....	78
Figura 3.19: Emulsão com gotas floculadas, exibindo comportamento reofluidificante.....	79
Figura 3.20: Previsão teórica geral do modelo para uma mistura de dois fluidos de Maxwell. $\eta_M = \eta_D = 10^6$ Pa.s, $\lambda_M = \lambda_D = 0.1$ s e $\alpha/R = 1000$ Pa e $\Phi = 0.2$ .....	90
Figura 4.1: (a) Aspecto geral do espectrómetro mecânico Rheometrics RMS-800 utilizado nos ensaios reológicos; (b) pormenor da execução de um ensaio com a geometria de pratos paralelos rugosos com 50 mm de diâmetro.....	94

Figura 4.2: Aspecto geral do viscosímetro Thermo Haake VT-550, sensor e cup MV1 e banho K10.....	95
Figura 4.3: Aspecto geral do Microscópio Nikon Optiphot-2-Pol com câmara digital Moticam 2000.....	96
Figura 4.4: Fotografias da célula óptica de torção Cambridge/Linkam CSS450, mostrando a placa superior (lid) e inferior (base).....	97
Figura 4.5: Fotografia da célula óptica de torção Cambridge/Linkam CSS450 e da câmara digital Moticam 2000, montadas no microscópio Nikon Optiphot-2-Pol. É possível observar no monitor do computador a microestrutura de uma emulsão.....	98
Figura 4.6: Ensaio com o colorímetro de reflectância CR-400. É possível observar no monitor do computador o diagrama do espaço de cor CIELab.....	100
Figura 4.7: Texturómetro QTS 25 durante a execução de um ensaio TPA. É possível observar no monitor do computador a curva do 1º ciclo de penetração.....	101
Figura 5.1: Imagem Crio-SEM de uma rede de cristais de gordura de um creme de barrar com 60 % de teor lipídico.....	105
Figura 5.2: Fotografias das emulsões (A a E) séries 2011 e 2013 (polarizadores paralelos).	107
Figura 5.3: Valores médios da composição da fase aquosa em % (m/m), para as cinco emulsões, séries 2011 e 2013.....	110
Figura 5.4: Valores médios de tamanho de gota para as cinco emulsões, séries 2011 e 2013.....	111
Figura 5.5: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão A.....	112
Figura 5.6: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão B.....	112
Figura 5.7: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão C.....	113
Figura 5.8: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão D.....	113
Figura 5.9: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão E.....	113
Figura 5.10: Fotografias da emulsão A quando sujeita à série de ensaios (Polarizadores paralelos).....	117
Figura 5.11: Fotografias da emulsão B quando sujeita à série de ensaios (Polarizadores paralelos).....	118
Figura 5.12: Fotografias da emulsão C quando sujeita à série de ensaios (Polarizadores paralelos).....	119
Figura 5.13: Fotografias da emulsão D quando sujeita à série de ensaios (Polarizadores paralelos).....	120
Figura 5.14: Fotografias da emulsão E quando sujeita à série de ensaios (Polarizadores paralelos).....	121
Figura 6.1: Componente elástica do módulo de distorção $G'(\gamma, 10 \text{ rad.s}^{-1})$ em função da deformação, para as cinco emulsões A-E (2011).....	124
Figura 6.2: Componente dissipativa do módulo de distorção $G''(\gamma, 10 \text{ rad.s}^{-1})$ em função da deformação, para as cinco emulsões A-E (2011).....	125
Figura 6.3: Módulo conservativo $G'(\omega)$ das cinco emulsões (A a E), $\gamma_0 = 1\%$ .....	128
Figura 6.4: Módulo dissipativo $G''(\omega)$ das cinco emulsões (A a E), $\gamma_0 = 1\%$ .....	129
Figura 6.5: Viscosidade complexa $ \eta^*(i\omega) $ das cinco emulsões (A a E), $\gamma_0 = 1\%$ .....	129
Figura 6.6: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ), emulsão A para a deformação $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).....	130

Figura 6.7: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ), emulsão B para a deformação $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).....	131
Figura 6.8: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ), emulsão C para a deformação $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).....	132
Figura 6.9: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ), emulsão D para a deformação $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).....	133
Figura 6.10: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ), emulsão E para a deformação $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).....	134
Figura 6.11: Degrau de deformação.....	136
Figura 6.12: Degrau arredondado de deformação, de amplitude igual 1%.....	136
Figura 6.13: Dependência temporal da velocidade de deformação associado a um degrau arredondado de deformação.....	137
Figura 6.14: Emulsões A-E/2011: Módulo de relaxação $G(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 1\%$ .....	139
Figura 6.15: Emulsões A-E/2013: Viscosidade dependente do tempo $\eta(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 1\%$ .....	141
Figura 6.16: Emulsões A-E/2013: Módulo de relaxação $G(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .....	143
Figura 6.17: Emulsões A-E/2013: Viscosidade dependente do tempo $\eta(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .....	143
Figura 6.18: Emulsões A-E/2011: Módulo de relaxação $G(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .....	144
Figura 6.19: Emulsões A-E/2011: Viscosidade dependente do tempo $\eta(t)$ para um degrau de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .....	144
Figura 6.20: Módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão A (2013).....	147
Figura 6.21: Módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão B (2013).....	147
Figura 6.22: Módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão C (2013).....	148
Figura 6.23: Módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão D (2013).....	148
Figura 6.24: Módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão E (2013).....	149
Figura 6.25: Espectros de relaxação e retardação - emulsão A (2013).....	153
Figura 6.26: Espectros de relaxação e retardação - emulsão B (2013).....	154
Figura 6.27: Espectros de relaxação e retardação - emulsão C (2013).....	155
Figura 6.28: Espectros de relaxação e retardação - emulsão D (2013).....	156
Figura 6.29: Espectros de relaxação e retardação - emulsão E (2013).....	157
Figura 6.30: Espectro de relaxação - Módulo de relaxação, $G(t)$ , das emulsões A-E/2013.....	158
Figura 6.31: Espectro de relaxação - Viscosidade dependente do tempo, $\eta(t)$ , das emulsões A-E/2013.....	158
Figura 6.32: Espectro de retardação - Susceptibilidade mecânica dependente do tempo, $J(t)$ , das emulsões A-E/2013.....	159

Figura 6.33: Funções dinâmicas calculadas versus resultados experimentais ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ) - emulsão A (2013).....	161
Figura 6.34: Funções dinâmicas calculadas versus resultados experimentais ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ) - emulsão B (2013).....	161
Figura 6.35: Funções dinâmicas calculadas versus resultados experimentais ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ) - emulsão C (2013).....	162
Figura 6.36: Funções dinâmicas calculadas versus resultados experimentais ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ) - emulsão D (2013).....	162
Figura 6.37: Funções dinâmicas calculadas versus resultados experimentais ( $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ e $ \eta^*(i\omega) $ ) - emulsão E (2013).....	163
Figura 6.38: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos versus ensaios em regime estacionário, emulsão A (2013).....	166
Figura 6.39: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos versus ensaios em regime estacionário, emulsão B (2013).....	167
Figura 6.40: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos versus ensaios em regime estacionário, emulsão C (2013).....	167
Figura 6.41: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos versus ensaios em regime estacionário, emulsão D (2013).....	168
Figura 6.42: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos versus ensaios em regime estacionário, emulsão E (2013).....	168
Figura 6.43: Viscosidade complexa medida versus viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão A (2013).....	170
Figura 6.44: Viscosidade complexa medida versus viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão B (2013).....	171
Figura 6.45: Viscosidade complexa medida versus viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão C (2013).....	171
Figura 6.46: Viscosidade complexa medida versus viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão D (2013).....	172
Figura 6.47: Viscosidade complexa medida versus viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão E (2013).....	172
Figura 6.48: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne <i>versus</i> valores experimentais - emulsão A (2013).....	176
Figura 6.49: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne <i>versus</i> valores experimentais - emulsão B (2013).....	176
Figura 6.50: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne <i>versus</i> valores experimentais - emulsão C (2013).....	177
Figura 6.51: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne <i>versus</i> valores experimentais - emulsão D (2013).....	177
Figura 6.52: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne <i>versus</i> valores experimentais - emulsão E (2013).....	178
Figura 6.53: Módulo: (a) instantâneo ( $G_0$ ); (b) matriz ( $G_M$ ); (c) dinâmico ( $G_{0\text{din}}$ ).....	182
Figura 6.54: Viscosidade: (a) limite ( $\eta_0$ ); (b) matriz ( $\eta_M$ ).....	183
Figura 6.55: Fração mássica: (a) inclusão 1 ( $\Phi_1$ ); (b) inclusão 2 ( $\Phi_2$ ).....	183
Figura 6.56: Raio: (a) inclusão 1 ( $R_1$ ); (b) inclusão 2 ( $R_2$ ).....	184
Figura 6.57: Viscosidade: (a) inclusão 1 ( $\eta_1$ ); (b) inclusão 2 ( $\eta_2$ ).....	185
Figura 6.58: Tensão interfacial de equilíbrio: (a) inclusão 1 ( $\alpha_1^0$ ); (b) inclusão 2 ( $\alpha_2^0$ ).....	188

---

Figura 6.59: Módulo interfacial extensional da inclusão 2 ( $\beta_2^I$ ).....	188
Figura 6.60: Viscosidade interfacial extensional: inclusão 1 ( $\zeta_1^I$ ) e inclusão 2 ( $\zeta_2^I$ ).....	189
Figura 7.1: Atributos da aparência das emulsões (A a E).....	194
Figura 7.2: Atributos olfacto-gustativos das emulsões (A a E).....	196
Figura 7.3: Atributos de textura das emulsões (A a E).....	197
Figura 7.4: Apreciação global das emulsões (A a E).....	198
Figura 7.5: Projecção das variáveis no plano (1x2) para os parâmetros de cor.....	202
Figura 7.6: Projecção dos casos no plano das emulsões (A a E), parâmetros de cor.....	203
Figura 7.7: Projecção das variáveis no plano (1x2) para os parâmetros de textura.....	206
Figura 7.8: Projecção dos casos no plano das emulsões (A a E), parâmetros de textura.....	207
Figura 7.9: Projecção das variáveis no plano (1x2) parâmetros de textura e sensoriais <i>versus</i> constantes materiais.....	209
Figura 7.10: Projecção dos casos no plano das emulsões (A a E) para avaliação instrumental e sensorial <i>versus</i> constantes materiais.....	210

## ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 2.1: Classificação de emulsões.....	11
Tabela 2.2: Número de grupos para cálculo de HLB.....	13
Tabela 2.3: Classificação de tensoactivos de acordo com os valores de HLB.....	13
Tabela 2.4: Comparação dos atributos mecânicos com os sensoriais segundo Szczesniak (1963b).....	54
Tabela 3.1: Ensaio reológico e funções materiais.....	63
Tabela 3.2: Comparações do Modelo de Bousmina com o Modelo de Palierne.....	91
Tabela 4.1: Composições das cinco emulsões a/o.....	93
Tabela 4.2: Condições de ensaio.....	101
Tabela 6.1: Tempos de relaxação característicos e graus de cooperatividade das emulsões A-E/2013.....	140
Tabela 6.2: $\{G_i, \tau_i\}$ e $\{J_i, \lambda_i\}$ - emulsão A (2013).....	153
Tabela 6.3: $\{G_i, \tau_i\}$ e $\{J_i, \lambda_i\}$ - emulsão B (2013).....	154
Tabela 6.4: $\{G_i, \tau_i\}$ e $\{J_i, \lambda_i\}$ - emulsão C (2013).....	155
Tabela 6.5: $\{G_i, \tau_i\}$ e $\{J_i, \lambda_i\}$ - emulsão D (2013).....	156
Tabela 6.6: $\{G_i, \tau_i\}$ e $\{J_i, \lambda_i\}$ - Emulsão E (2013).....	157
Tabela 6.7: Susceptibilidade mecânica instantânea ( $J_g$ ) e susceptibilidade mecânica em equilíbrio estacionário ( $J_e^0$ ), das emulsões A-E/2013.....	159
Tabela 6.8: Lista de parâmetros relevantes para a optimização.....	175
Tabela 6.9: Valores dos parâmetros relevantes calculados na optimização e constantes materiais.....	180
Tabela 7.1: Valores médios e desvio padrão para as coordenadas de cor.....	200
Tabela 7.2 Valores médios e desvio padrão para os parâmetros de textura.....	204

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS:

- ACP - Análise de componentes principais.
- AO - Amadurecimento de Ostwald.
- CIE - *Commission Internationale de L'Eclairage*.
- c.m.c. - *concentração micelar crítica*.
- DAG - Di acilgliceróis.
- DLVO - Teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek.
- EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético (*Ethylenediamine tetra acetic acid*).
- HDL - Lipoproteínas de alta densidade (*High Density Lipoprotein*).
- HLB - *Hydrophilic-Lipophilic Balance* - Balanço hidrófilo-lipófilo.
- IDL - *Intermediate Density Lipoprotein* Lipoproteínas de densidade intermédia
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- IPR - *Internal Phase Ratio* - Fração volúmica da fase dispersa.
- LDL - Lipoproteínas de baixa densidade (*Low Density Lipoprotein*).
- MAG - mono acilgliceróis.
- N-line - linha do teor de sólidos.
- N-value - teor de sólidos.
- OMS - Organização mundial de saúde.
- PC - fosfatidilcolina.
- PE - fosfatidiletanolamina.
- PI - fosfatidilinositol.
- PIC - *Phase inversion concentration*.
- PIT - *Phase inversion temperature*.
- PSD - *Particle size distribution* Distribuição do tamanho de partícula.
- QDA - análise descritiva quantitativa - *quantitative descriptive analysis*
- SFC - teor de gordura sólida (*solid fat content*).
- SSHE - Permutador de calor de superfície raspada (*Scraped Surface Heat Exchanger*).
- TAG - Triacilgliceróis.
- T<sub>c</sub> - *temperatura de kraft*.
- TPA - Análise do perfil de textura (*Texture Profile Analysis*).
- VLDL - Lipoproteínas de densidade muito baixa (*Very Low Density Lipoprotein*).

**Simbologia romana:**

De - Número de Deborah.

E - Módulo de Young (Pa).

$J_d$  - Susceptibilidade mecânica retardada ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J_e^0$  - Susceptibilidade mecânica de equilíbrio em regime estacionário ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J_g$  - Susceptibilidade instantânea ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J(t)$  - Susceptibilidade mecânica ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J^*(i\omega)$  - Susceptibilidade mecânica complexa ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J'(\omega)$  - Componente real da susceptibilidade mecânica complexa ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$J''(\omega)$  - Componente imaginária da susceptibilidade mecânica complexa ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

G - Módulo de distorção (Pa).

$G_0$  - Módulo instantâneo (Pa).

$G(t)$  - Módulo de relaxação (Pa).

$G^*(i\omega)$  - Módulo complexo (Pa).

$G'(\omega)$  - Módulo elástico (conservativo), componente real do módulo complexo (Pa).

$G''(\omega)$  - Módulo viscoso (dissipativo), componente imaginária do módulo complexo (Pa).

$G_i$  - Amplitudes dos processos de relaxação (Pa).

$G_i^*(\omega)$  - Módulo complexo das inclusões (fases dispersas) (Pa).

$G_i^0$  - Módulo instantâneo de distorção das inclusões (Pa).

$G_M^0$  - Módulo instantâneo de distorção da matriz (Pa).

$G_M^*(\omega)$  - Módulo complexo da fase contínua (matriz) (Pa).

$H(\tau)$  - Espectro de relaxação (discreto) (Pa).

$L(\lambda)$  - Espectro de retardação (discreto) ( $\text{Pa}^{-1}$ ).

$\tan\delta$  - Tangente de perdas.

**Simbologia grega:**

$\alpha^0$  - Tensão interfacial estática ( $\text{N.m}^{-1}$ ).

$\beta_0^I$  - Módulo interfacial instantâneo extensional (Pa).

$\beta^I(i\omega)$  - Módulo complexo interfacial extensional (Pa).

$\beta_0^{II}$  - Módulo interfacial instantâneo de corte (Pa).

$\beta^{II}(i\omega)$  - Módulo complexo interfacial de corte (Pa).

$\gamma$  - Deformação corte.

$\gamma(t)$  - Deformação em função do tempo.

$\gamma(\omega)$  - Deformação sinusoidal.

$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$  - Velocidade de deformação (gradiente de velocidade, velocidade de corte) ( $s^{-1}$ ).

$\varepsilon$  - Deformação de extensão.

$\eta$  - Viscosidade newtoniana (Pa.s).

$\eta_0$  - Viscosidade limite (assintótica inicial) (Pa.s).

$\eta_\infty$  - Viscosidade assintótica final (Pa.s).

$\eta(t)$  - Viscosidade dependente do tempo (Pa.s).

$|\eta^*(\omega)|$  - Viscosidade complexa (Pa.s).

$\eta'(\omega)$  - Componente real da viscosidade complexa (Pa.s).

$\eta''(\omega)$  - Componente imaginária da viscosidade complexa (Pa.s).

$\eta_I$  - Viscosidade da inclusão (Pa.s).

$\eta_M$  - Viscosidade da matriz (Pa.s).

$\lambda_k$  - Conjunto discreto de tempos de retardação (s).

$\sigma$  - Tensão tangencial (corte) (Pa).

$\sigma_E$  - Tensão de extensão (Pa).

$\sigma(t)$  - Tensão em função do tempo (Pa).

$\sigma_\omega$  - Amplitude das oscilações da tensão (Pa).

$\sigma_0$  - Tensão de cedência (Pa).

$\zeta^I$  - Viscosidade interfacial extensional (Pa.s).

$\zeta^{II}$  - Viscosidade interfacial de corte (Pa.s).

$\tau_i$  - Conjunto discreto de tempos de relaxação (s).

$\tau^I$  - Tempo de relaxação interfacial extensional (s).

$\tau^{II}$  - Tempo de relaxação interfacial de corte (s).

$\tau_I$  - Tempo de relaxação de distorção da inclusão (s).

$\tau_M$  - Tempo de relaxação de corte da matriz (s).

$\omega$  - Frequência de oscilação ( $rad.s^{-1}$ ).

# Capítulo 1

**Introdução.**

## 1. INTRODUÇÃO.

A intensificação do uso de alimentos processados incorporando uma quantidade significativa de lípidos, tem contribuído nos últimos anos para o aumento de peso médio das populações, um acréscimo significativo da obesidade e conseqüentemente, para o risco de um conjunto de doenças associadas à obesidade tais como: hipertensão, doenças cardiovasculares, diabetes (Sharpless *et al.*, 2002; Formari *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, foram publicados inúmeros trabalhos de investigação que visam a menorização destes problemas através da redução do teor de lípidos nos alimentos processados. Um exemplo é a adição de fitosteróis (esteróis de origem vegetal) a margarinas especiais dando origem a alimentos funcionais, com a finalidade de redução dos níveis de colesterol total e lipoproteínas de baixa densidade. Alguns desses alimentos já se encontram disponíveis comercialmente (Bjerregaard *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2004; Bengoechea *et al.*, 2006; Ambrosone *et al.*, 2007).

A maioria dos lípidos alimentares (gorduras e óleos) é consumida sob a forma de emulsões. Emulsões alimentares, tais como maioneses ou margarinas, são muito mais complexas do que os óleos não refinados. As emulsões óleo-em-água (o/a) (cremes, *dressings*, etc.) são tipicamente fluidas e podem conter uma fase lipídica parcialmente cristalina, de forma distinta; as emulsões água-em-óleo (a/o) (manteiga, margarina, etc.) apresentam as características dos sólidos à temperatura ambiente (Dalgleish, 1996). As diferenças microestruturais entre emulsões e óleos não refinados também se fazem sentir ao nível dos mecanismos de oxidação e actividade anti-oxidante (Rodrigues *et al.*, 2004; Sakiyan *et al.*, 2004).

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. A estabilização é obtida geralmente pela adição à emulsão de moléculas de emulsionante (fosfolípidos, mono e di-acilgliceróis) e/ou proteínas (proteínas do leite) e/ou agentes espessantes (polissacáridos) (Dickinson, 1992). As moléculas de emulsionante têm uma extremidade polar (solúvel na fase aquosa e insolúvel na fase lipídica) e uma extremidade apolar (insolúvel na fase aquosa e solúvel na fase lipídica), pelo que têm tendência a ocupar a interface água-óleo baixando substancialmente a energia interfacial (Bosa *et al.*, 2001; Bouzidi *et al.*, 2012).

A presença de cristais de gordura pode estabilizar ou desestabilizar as gotas da emulsão, dependendo da localização: intraglobulares, na interface ou na fase contínua, isto é, redes de cristais de gordura e cristais de Pickering. Quando os cristais estão presentes na fase contínua podem entrar em contacto com a interface e adsorvem na superfície da gota, estabilizando a emulsão (Johansson *et al.*, 1995; Bergenståhl *et al.*, 1997).

O teor lipídico e emulsionante influencia directamente o comportamento reológico. Ao reduzir a tensão interfacial entre o óleo-água, os emulsionantes facilitam a ruptura da fase a dispersar no processo de emulsificação. Por outro lado, uma menor tensão interfacial tem como consequência a redução do tamanho dos domínios da fase dispersa (*i.e.* melhor dispersão na mistura). Para esse efeito tem sido utilizada, por exemplo, lecitina de soja.

O sucesso no desenvolvimento de novos produtos alimentares, por substituição total ou parcial de determinados lípidos por congéneres de origem vegetal e seus subprodutos (ex. polímeros), baseia-se na garantia da manutenção ou melhoria das características sensoriais dos produtos tradicionais, relativamente aos quais se quer inovar, bem como da estabilidade do produto durante um prazo tido por suficiente. Em cremes de barrar, a redução do teor lipídico e consequente aumento do teor em água pode ser um método de controlo das suas propriedades reológicas.

O mimetismo lipídico em emulsões envolve, em particular, o controlo da cristalização, a qual influencia fortemente as propriedades reológicas da emulsão. Assim sendo, a utilização de metodologias de análise reológica e microscopia óptica no seguimento desses processos será relevante para o controlo e estabilização dessas emulsões (Capron *et al.* 2001; Bosa *et al.* 2001).

Embora haja necessidade de conhecer o comportamento reológico destes sistemas com razoável precisão para poder controlar o seu processamento, as correlações existentes entre microestrutura e propriedades reológicas sugerem que estas e, em particular, as funções materiais que lhes correspondem podem também, ser utilizadas como método de caracterização deste tipo de sistemas. Daí decorre a justificação de um estudo

reológico aprofundado destes sistemas multifásicos, que inclua diferentes regimes de escoamento bem como a determinação das correspondentes funções materiais.

As correlações com a microestrutura provêm do facto de as funções materiais (reológicas) dependerem primeiramente do tamanho de gota e da distribuição de tamanhos de gota, para além de outros factores (Shchipunov *et al.* 2003). Uma primeira tentativa de correlacionar constantes materiais (raio de curvatura, tensão interfacial, etc.) com as funções materiais que descrevem o comportamento viscoelástico linear deste tipo de sistemas foi apresentada por Palierne (Palierne, 1990). Nos últimos 20 anos, o modelo de Palierne esteve também na origem de diversas generalizações com aplicação noutros tipos de sistemas multifásicos como, por exemplo, as misturas e ligas poliméricas (Graebling *et al.*, 1993; Bousmina, 1999a).

As funções materiais dependentes do tempo assumem particular relevância na descrição e controlo da cinética de cristalização dos lípidos. Também, como seria de esperar, as funções materiais e constantes materiais destes sistemas são fortemente dependentes da temperatura, pelo que o efeito desta não pode ser negligenciado.

A microestrutura das emulsões pode assumir formas mais complexas do que a simples dispersão de uma fase noutra. As próprias gotas da fase dispersa podem conter gotículas da outra fase, formando-se assim uma emulsão múltipla. Não existem presentemente modelos teóricos que descrevam o comportamento reológico de emulsões múltiplas em escoamentos arbitrários (fracos ou fortes) (Pal, 2011).

Os sistemas considerados neste estudo são emulsões inversas água-em-óleo (a/o). Incluem formulações ditas de “margarinas 100% vegetais”, que dão origem a vários produtos para diversos tipos de aplicações. Foram consideradas cinco formulações-base, das quais, quatro cabem na designação geral de cremes de barrar e a quinta formulação-base visa aplicações em culinária (creme de cozinhar).

Não existem na literatura disponível, estudos que forneçam informação relevante e razoavelmente completa (ou mesmo razoavelmente incompleta...) sobre as propriedades reológicas deste tipo de sistemas.

Assim sendo, o primeiro objectivo deste trabalho foi medir as funções materiais que caracterizam o comportamento reológico destes materiais em diferentes regimes:

- a) Regime transitório, adequado à descrição de fenómenos físicos como a relaxação de tensões, a fluência e o arranque de um escoamento;
- b) Regime dinâmico, onde se mede a resposta do material a um estímulo sinusoidal (neste caso uma deformação) em função da amplitude e frequência desse estímulo aplicado;
- c) Regime permanente (estacionário), adequado à descrição de escoamentos (fracos).

Dada a inexistência de modelos que descrevam de modo minimamente aceitável o comportamento não-linear, a análise efectuada neste estudo focou-se essencialmente no comportamento viscoelástico linear, embora fosse óbvio, desde o início, que este tipo de emulsões apresentava um notório comportamento não-linear. Aliás, os primeiros ensaios realizados (módulo de distorção dinâmico *versus* amplitude da deformação) demonstraram isso mesmo de modo inequívoco. Os resultados apresentados sobre o comportamento não-linear das diferentes funções materiais têm apenas como objectivo mostrar a sua forma funcional no início da região de comportamento viscoelástico não-linear.

É natural que, para um sistema que apresente comportamento viscoelástico não-linear para valores tão baixos da deformação, surjam associadas instabilidades em escoamento estacionário. Algumas dessas instabilidades foram efectivamente observadas, mas não são aqui consideradas por caírem fora do âmbito deste trabalho. De qualquer forma, tirou-se partido das relações de Cox-Merz (Cox & Merz, 1958; Winter, 2009) para simular o comportamento em escoamento permanente, minimizando a perturbação devida à instabilidade.

O modelo de Palierne (Palierne, 1990) estabelece correlações entre funções viscoelásticas materiais e propriedades físicas características dos componentes da emulsão, tais como a tensão interfacial, e valores característicos microestruturais, tais como a concentração de gotas da fase dispersa, o raio de curvatura das interfaces, e a concentração de cristais, entre outras. Faz assim todo o sentido, acoplar ao estudo experimental das funções materiais reológicas destes sistemas, a observação da microestrutura exibida à escala do microscópio óptico.

Os ensaios de microscopia óptica, efectuados numa montagem em que se acoplou ao microscópio uma célula óptica de torção (possibilitando a observação óptica em tempo real de deformações e escoamentos), visaram caracterizar:

- a) A microestrutura das emulsões em equilíbrio estático (sem deformação);
- b) A microestrutura das emulsões sob a acção de deformações controladas em regime impulsivo (relaxação de tensões), em regime dinâmico e em regime permanente, isto é, nos mesmos regimes em que foram efectuados os ensaios reológicos.

Uma vez conhecidas as principais funções (e constantes) materiais que caracterizam o comportamento reológico destas emulsões, tem todo o interesse estabelecer correlações entre essas grandezas físicas e os parâmetros empíricos usados na avaliação sensorial destas emulsões, seja essa avaliação feita através de um painel de provadores, ou através de instrumentos que procuram mimetizar essa avaliação (cor e textura).

Os principais resultados obtidos, e que irão ser apresentados nos capítulos que se seguem, são os seguintes:

- a) Pela primeira vez é efectuado um estudo sistemático deste tipo de emulsões inversas simultaneamente nas dimensões “comportamento reológico”, “microestrutura”, “análise sensorial” e “análise instrumental”.
- b) O modelo de Palierne descreve com boa aproximação o comportamento viscoelástico linear de emulsões inversas (a/o) sobretudo na região das baixas frequências. Trata-se também da primeira vez em que o comportamento viscoelástico de emulsões inversas é medido de forma sistemática nos regimes impulsivo, dinâmico e permanente. Tem também interesse referir que houve uma redução do número de parâmetros “livres” utilizados na aplicação deste modelo, uma vez que os valores introduzidos foram medidos experimentalmente (caso dos raios de curvatura e diâmetros das inclusões, p. ex.).
- c) Por comparação dos atributos de textura, dos parâmetros de textura e das constantes reológicas materiais foi possível, pela primeira vez, utilizando a análise de componentes principais, avaliar as correlações entre constantes materiais reológicas, atributos sensoriais e parâmetros de textura.

A estrutura deste trabalho é a seguinte.

No capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos sobre lípidos e sistemas lípido-água necessários para a compreensão dos capítulos que se seguem.

No capítulo 3 são introduzidas as noções fundamentais de reologia e de reologia das emulsões, assim como conceitos que serão utilizados nos capítulos seguintes.

O capítulo 4 trata da metodologia experimental e faz a transição entre a revisão dos conceitos básicos e o núcleo principal onde são expostos e discutidos os resultados originais obtidos.

Os resultados experimentais no âmbito da microscopia óptica são apresentados e discutidos no capítulo 5.

Os resultados experimentais dos ensaios reológicos e a sua interpretação, assim como a aplicação do modelo de Palierne são incluídos no capítulo 6.

No capítulo 7 apresentam-se e discutem-se os resultados da análise sensorial e instrumental. Também é perspectivada uma visão de conjunto dos resultados incluídos nos capítulos 5 a 7, focada na análise de componentes principais.

Finalmente, no capítulo 8 são apresentadas as conclusões deste estudo bem com as perspectivas futuras de desenvolvimento deste trabalho.

# Capítulo 2

**Lípidos. Emulsões alimentares. Cremes  
de barrar.**

## 2. LÍPIDOS. EMULSÕES ALIMENTARES. CREMES DE BARRAR.

Os lípidos são constituintes dos organismos vivos funcionando como reservas alimentares, fornecendo energia, isolando e impermeabilizando termicamente. Desempenham uma função biológica extremamente importante como constituintes principais do tecido adiposo, e conjuntamente com as proteínas e os glúcidos, são os principais componentes estruturais das células vivas. Contribuem de forma muito significativa para o valor nutricional e sensorial de quase todos os tipos de alimentos. No caso dos alimentos processados, o teor de gordura depende da especificidade das matérias-primas, das características sensoriais necessárias exigidas nos produtos alimentares, assim como, dos aspectos nutricionais e segurança alimentar.

Segundo a IUPAC (2002): *“uma emulsão é uma dispersão de gotas de um líquido noutra líquido com o qual é incompletamente miscível. Emulsões de gotas de um líquido orgânico (um óleo) numa solução aquosa são indicados pelo símbolo o/a (sigla inglesa o/w) e emulsões de gotas de soluções aquosas num líquidos orgânico como a/o (sigla inglesa w/o). Em emulsões acontece com uma certa frequência, as gotas ultrapassarem os limites habituais de tamanho em colóides”*.

Os cremes de barrar são basicamente emulsões de água-em-óleo (a/o), assemelham-se à manteiga na sua aparência, consistência e composição. A fase lipídica normalmente é uma mistura de óleos vegetais e/ou óleos e gorduras de origem animal contendo corantes naturais ( $\beta$ -caroteno), estabilizantes, emulsionantes, aromatizantes, antioxidantes, lecitinas e vitaminas lipossolúveis. A fase aquosa contém proteínas, leite desnatado, onde podem ser incorporadas pequenas quantidades de outros ingredientes, tais como o sal, conservantes, espessantes e vitaminas hidrossolúveis.

O efeito sobre a qualidade dos alimentos está particularmente relacionado com o teor lipídico, a distribuição na matriz alimentar, composição química e reactividade dos lípidos, e também, com as transformações físicas devido ao processamento, e às interacções com outros componentes (Zdzisław *et al.*, 2002).

## 2.1. EMULSÕES ALIMENTARES.

Uma emulsão é formada por duas fases imiscíveis, aquosa e lipídica, sendo uma das fases dispersa na outra sob a forma de gotas esféricas, cuja dimensão varia entre 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ . A interface que estabiliza este sistema é a membrana que sustenta as gotas. Trata-se de um sistema multifásico termodinamicamente instável, sendo que a sua estabilidade varia ao longo do tempo. Ambas as fases podem conter vários componentes, consoante as suas características. Quanto às características das substâncias em cada fase as emulsões podem ser denominadas: emulsão óleo-em-água (o/a) se as gotas de um óleo estiverem dispersas numa fase aquosa (ex. leite, cremes, maionese, bebidas, sopas, molhos), inversamente, uma emulsão água-em-óleo (a/o) é constituída por gotas da água dispersas numa fase lipídica (ex. manteiga, margarinas, cremes de barrar e cremes de cozinhar).

A natureza das emulsões pode variar também, com o tamanho das partículas da fase dispersa e a proporção entre as duas fases, influenciando a sua aparência visual. A cor da emulsão varia de um branco leitoso a transparente sendo esta aparência visual devida à dispersão da luz, consequência dos diferentes índices de refração dos meios disperso e contínuo.

As macro-emulsões são instáveis e a sua cor é branca leitosa, de aspecto opaco. O tamanho de partícula varia entre 0,1-100  $\mu\text{m}$  (Knoth *et al.*, 2005a; McClements, 2005).

As emulsões de temperatura de inversão de fase (*PIT - phase inversion temperature emulsions*) são estáveis, a sua cor é azul esbranquiçada. A dispersão das gotas de óleo é fina, com tamanhos entre 0,1-0,3  $\mu\text{m}$  (Lehnert *et al.*, 1994).

Uma micro-emulsão contém agregados coloidais e micelas inchadas com solubilizante é termodinamicamente estável e de aspecto translúcido. O tamanho de partícula varia entre 0,005-0,05  $\mu\text{m}$  (5-50 nm).

Uma nano-emulsão é termodinamicamente instável e de aspecto translúcido. O tamanho de partícula varia entre 0,01-0,1  $\mu\text{m}$  (10-100 nm).

No caso de emulsões múltiplas a partícula dispersa é em si, uma emulsão. São por exemplo emulsões: óleo-em-água-em-óleo (o/a/o), água-em-óleo-em-água (a/o/a), óleo-em-água-em-água (o/a/a) (Garti, 2001; McClements, 2002a; Friberg *et al.*, 2003).

### 2.1.1. Classificação, ingredientes e formação de emulsões.

As emulsões podem ser classificadas em três classes baseadas na fracção volúmica da fase dispersa. Na tabela 2.1 é apresentada essa classificação em função da razão entre os volumes da fase dispersa e da fase contínua (*Internal Phase Ratio* - IPR).

Tabela 2.1: Classificação de emulsões.

Grupo	Fracção volúmica da fase dispersa		
	< 30 %	30 a 74 %	> 74 %
Água-em-óleo	IPR baixo a/o	IPR médio a/o	IPR elevado a/o
Óleo-em-água	IPR baixo o/a	IPR médio o/a	IPR elevado o/a

Fonte: adaptado de Lyssant, 1974.

Existem assim vários tipos de substâncias consoante a natureza da fase:

**Fase lipídica** - contém substâncias hidrófobas, são moléculas apolares como os ácidos gordos livres, saturados e insaturados, esteróis, fitoesteróis, mono-acilgliceróis (MAG's), di-acilgliceróis (DAG's), e triacilgliceróis (TAG's); vitaminas lipossolúveis.

**Fase aquosa** - contém substâncias hidrófilas, são moléculas polares como polissacáridos, bases, ácidos e sais, vitaminas hidrossolúveis, tensoactivos e proteínas.

**Interface** - inclui substâncias anfífilas. São moléculas com extremidades apolares e polares, que lhes permitem ter afinidade por ambas as fases. São tensoactivos de baixa massa molar, normalmente emulsionantes e estabilizantes, como os fosfolípidos.

O processo de conversão da mistura de óleos e fases aquosas numa emulsão denomina-se "homogeneização". A formação de uma emulsão envolve, de um modo geral, quatro etapas distintas que ocorrem durante e após a homogeneização:

- 1ª. Movimento das proteínas até à interface, podendo ocorrer por convecção forçada.
- 2ª. Desenrolamento das cadeias proteicas em determinada extensão, para que haja contacto dos domínios apolares com a fase lipídica, e contacto dos domínios polares com a fase aquosa, contribuindo para a diminuição da energia livre do sistema.
- 3ª. Adsorção da proteína na interface originando camadas.
- 4ª. Formação de filmes contínuos devido ao desenrolamento e rearranjo das camadas de proteína na interface.

O grau de desenrolamento das proteínas depende muito da sua flexibilidade. É facilitado em soluções diluídas e dificultado em soluções concentradas, onde é limitado pelas moléculas adsorvidas na vizinhança (Dickinson *et al.*, 1996).

### 2.1.2. Balanço hidrófilo e hidrófobo (lipófilo) - (HLB).

De acordo com Salager (Salager, 2000) "*é essencial a determinação independente do comportamento de fase de equilíbrio se se tiver que diagnosticar correctamente os fenómenos cinéticos e coloidais que existem*".

Os parâmetros da formulação, ou seja, tipos de emulsionantes e óleos, sais, álcoois, a sua concentração e a temperatura, têm, cada um deles, o seu contributo no comportamento da fase de equilíbrio. Como os emulsionantes são constituídos por grupos polares e apolares, o tamanho relativo dos grupos determina a curvatura mais conveniente na interface. Desta forma determina-se a fase dispersa, e isso facilita a escolha dos constituintes de determinada formulação. O tipo de emulsão formada quando dois líquidos imiscíveis são homogeneizados depende dos volumes relativos das duas fases e da natureza do agente emulsionante.

Bancroft (Bancroft, 1913; Bancroft, 1915) estabeleceu a regra seguinte:

*"Um emulsionante hidrófilo estabiliza predominantemente uma emulsão de óleo em água, enquanto um emulsionante hidrófobo estabiliza predominantemente uma emulsão de água em óleo, ou seja, a fase na qual o agente emulsionante é mais solúvel tende a ser a fase contínua"*.

Hildebrand (Hildebrand *et al.*, 1949), citado por Mulder *et al.* (1982), afirmou que o tipo de emulsão é determinado pela solubilidade do emulsionante.

Griffin (Griffin, 1949; Griffin, 1954) considerou o conceito de balanço hidrófilo-lipófilo (HLB - *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) e propôs o cálculo do número HLB de um emulsionante não iónico a partir da sua estrutura química, verificando a combinação com o número HLB do óleo da fase dispersa, cujos valores variavam entre 0 e 20.

No caso dos emulsionantes hidrófilos o número HLB varia entre 8 e 18. No caso de emulsionantes lipófilos o número HLB varia entre 3 e 6 (Meyers, 1999).

Dada a natureza empírica do conceito anterior, Davies e Rideal (Davies *et al.*, 1963) sugeriram que os números HLB pudessem ser calculados baseando-se nas contribuições de grupos hidrófilos e hidrófobos (ver tabela 2.2), de acordo com a equação:

$$HLB = 7 + \sum(\text{n.º do grupo hidrófilo}) - \sum(\text{n.º do grupo hidrófobo}) \quad (2.1)$$

Tabela 2.2: Número de grupos para cálculo de HLB.

Grupo hidrófilo	n.º do grupo hidrófilo	Grupo hidrófobo	n.º do grupo hidrófobo
-SO <sub>4</sub> Na	38,7	-CH-	-0,475
-COOK	21,1	-CH <sub>2</sub> -	-0,475
-COONa	19,1	-CH <sub>2</sub> -	-0,475
-N (amina terciária)	9,4	-CH <sub>3</sub> -	-0,475
Éster (Sorbitol)	6,8	=CH-	-0,475
Éster (livre)	2,4	-CF <sub>2</sub>	-0,87
-COOH	2,1	-CF <sub>3</sub>	-0,87
-OH (livre)	1,9	Miscelânea	
-O-	1,3	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0,33
-OH (Sorbitol)	0,5	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	-0,15

Fonte: adaptado de Sjöblom *et al.*, 2001.

A tabela 2.3 ilustra as diversas gamas de valores de HLB determinados experimentalmente para alguns tensoactivos.

Tabela 2.3: Classificação de tensoactivos de acordo com os valores de HLB.

Gama do n.º HLB	Aplicação
3 - 6	Emulsão a/o
7 - 9	Molhabilidade
8 - 18	Emulsão o/a
3 - 15	Detergência
15 - 18	Solubilização

↓ Solubilidade crescente na água

Fonte: adaptado de Davies, 1957.

Apesar de ser uma forma de simplificar a escolha de tensoactivos para a preparação de um determinado tipo de emulsão, o sistema nem sempre fornece uma resposta precisa, pois não se consideram os efeitos do tensoactivo nas propriedades físicas da fase contínua, especialmente nas características reológicas. A região interfacial pode conter uma mistura de componentes incluindo as proteínas, fosfolípidos, álcoois e partículas, componentes esses que podem adoptar várias conformações nas fases lipídica, aquosa ou na região interfacial, e que dependem também de factores externos como temperatura e a agitação mecânica (Thakur *et al.*, 2007a).

No caso dos sistemas de emulsões alimentares a detecção da formulação ideal por meios convencionais, como a observação visual, dispersão da luz e de medições de tensão interfacial é muito complicada e difícil, dada a natureza dos constituintes (Thakur *et al.*, 2007b).

### 2.1.3. Fenómenos interfaciais.

A tensão superficial deve-se à energia de superfície e de forma grosseira, pode-se afirmar que todos os sistemas tentam reduzir a sua energia superficial a um mínimo, reduzindo a área específica. Para um determinado volume de óleo na superfície mínima é possível obter essa quebra na energia pela formação de gotas esféricas. Quanto menor for o tamanho de gota maior é a superfície total na interface e, por isso, é necessário uma agitação muito vigorosa.

A *tensão interfacial* ( $\sigma$ ) ocorre na camada superficial de um líquido de forma que aquele se comporte como uma membrana elástica. Trata-se de um fenómeno físico semelhante ao da tensão superficial, contudo também estão envolvidas as forças de coesão.

Apesar das emulsões serem estabilizadas pela formação de cargas eléctricas, ou camadas de solvatação em volta das partículas, também são importantes factores como a elasticidade superficial, e a rigidez da superfície.

A teoria DLVO\* (Derjaguin *et al.* 1987) enuncia que as *forças actuantes entre duas ou mais moléculas são uma sobreposição de vários tipos de força: ligação por pontes de hidrogénio, interações dipolo-dipolo, onde é gerada uma grande força electrostática*. Esta teoria é a mais utilizada para interpretar a estabilidade coloidal, a qual é atribuída às propriedades reológicas, como a viscosidade e a elasticidade do filme superficial.

A viscoelasticidade de qualquer sólido ou líquido ocorre em função do entrelaçamento parcial entre as cadeias, com a formação de uma espécie de *rede tridimensional*, que é mantida por ligações por pontes de hidrogénio resultando numa associação cooperativa (Birdi *et al.*, 2009).

Para além do efeito da diferença de densidades, a força motriz para o processo de separação deve-se ao facto do contacto entre as gotas de óleo e de água ser energeticamente desfavorável. O estado de dispersão de uma fase está relacionado com a tensão interfacial e também com a *energia livre de Gibbs* ( $G$ ). A dispersão de um óleo em água mediante agitação provoca um aumento na superfície de contacto e, conseqüentemente, um aumento na *energia livre de Gibbs* ( $G$ ).

---

\* DLVO acrónimo formado com os nomes de seus autores: Derjaguin e Landau, da antiga URSS, e Verwey e Overbeek, da Holanda, nos anos 40 do século XX.

Quanto maior for o grau de divisão das gotas maior será o incremento na energia livre de superfície. A forma esférica das gotas é o resultado da minimização da energia de superfície.

#### 2.1.4. Características electrostáticas das gotas.

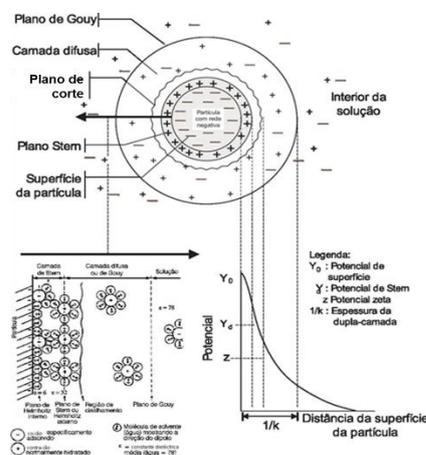
As interações electrostáticas de uma gota são geralmente caracterizadas em termos da *densidade da carga da superfície* ( $\sigma$ ), do seu *potencial eléctrico de superfície* ( $\Upsilon$ ) e do *potencial zeta* ( $\zeta$ ) (Attard *et al.*, 2000).

A *densidade da carga de superfície* ( $\sigma$ ) é a quantidade de carga eléctrica por unidade de área.

O *potencial eléctrico de superfície* ( $\Upsilon$ ) é a quantidade de energia requerida para aumentar a densidade da carga de superfície, de 0 a  $\Upsilon_0$ , trazendo cargas de uma distância infinita à superfície do meio envolvente (ver figura 2.1).

O *potencial zeta* ( $\zeta$ ) é o potencial eléctrico-cinético em sistemas coloidais. Sendo o potencial eléctrico na camada interfacial dupla no plano de deslizamento, em relação a um ponto no interior do fluido afastado da interface.

O potencial zeta ( $\zeta$ ) é uma representação das características eléctricas de uma gota numa emulsão porque, por inerência, entra em linha de conta com a adsorção de alguns contra-íões carregados (Attard *et al.*, 2000).



Fonte: adaptado de Schramm, 2005.

Figura 2.1: Representação esquemática de cargas das gotas.

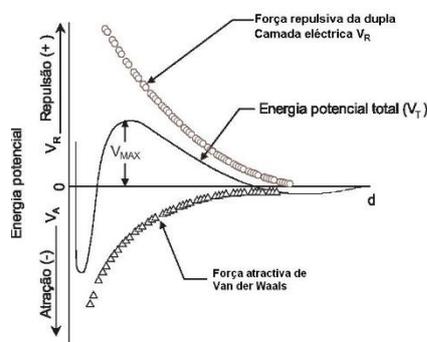
A interface da gota consiste numa região estreita à volta de cada gota com  $\cong 1$  a 50 nm de espessura, e é uma mistura de óleo, de água, e de moléculas de emulsionante, assim como possivelmente, outros tipos de moléculas e iões.

As propriedades da região interfacial são determinadas pelo tipo, concentração e pelas interacções de algumas espécies activas presentes na superfície. Assim como das ocorrências antes, durante e após a formação da emulsão, como a complexação, adsorção competitiva, e a formação da camada-por-camada, durante o tempo de vida útil das mesmas (Dickinson, 2003).

As interacções coloidais determinam se as gotas da emulsão agregam ou ficam separadas, assim como determinam as características de alguns agregados formados, *i.e.*, o seu tamanho, forma, porosidade e deformabilidade (Friberg *et al.*, 2003; McClements, 2005).

As interacções entre duas gotas da emulsão podem ser descritas em termos do *potencial de interacção*  $V(d)$ , à parte da separação superfície-superfície (ver figura 2.2), sendo esse potencial constituído por diferentes tipos de interacções incluindo as forças de van der Waals, a repulsão estérea, as interacções electrostáticas, depleção, interacções hidrófobas e hidratação (McClements, 2005).

Em geral, as gotas tendem a agregar quando dominam as interacções atractivas, mas mantêm-se como entidades individualizadas quando dominam as interacções repulsivas.



Fonte: adaptado de Schramm, 2005.

Figura 2.2: Representação esquemática do potencial de interacções atractivas e repulsivas.

### 2.1.5. Factores de estabilização de emulsões.

Os factores que favorecem a estabilização de emulsões são: <sup>1)</sup> Tensão interfacial baixa; <sup>2)</sup> Filme interfacial mecanicamente forte e elástico; <sup>3)</sup> Repulsão das duplas camadas eléctricas (barreiras eléctricas ou estéreas nas gotas); <sup>4)</sup> Fracção volúmica relativamente pequena da fase dispersa; <sup>5)</sup> Gotas pequenas e distribuição de tamanho de gota; <sup>6)</sup> Viscosidade elevada e <sup>7)</sup> Temperatura.

Num sistema constituído por duas fases imiscíveis, observa-se a formação de uma interface na fronteira entre ambas as fases quando se adiciona um tensoactivo. A interface tem dimensões finitas. A composição e as propriedades diferem daquelas observadas nas fases aquosa e lipídica quando isoladas. Verificando-se assim, uma redução global da *tensão interfacial*.

Uma emulsão forma-se prontamente à medida que a *tensão interfacial* é reduzida (Lyssant, 1974).

A *repulsão das duplas camadas eléctricas* entre as partículas diminui os choques evitando a floculação, as *barreiras eléctricas* e/ou o *impedimento estéreo* nas gotas dispersas.

A presença de um emulsionante/tensoactivo conduz à formação de micelas (o/a), ou micelas invertidas (a/o), dependendo da concentração relativa das fases aquosa e lipídica. A formação de micelas na fase aquosa é atribuída a forças de London-van der Waals entre as cadeias, enquanto micelas invertidas formadas na fase lipídica são atribuídas às ligações por pontes de hidrogénio entre as moléculas de água (Hasenhuettl *et al.*, 2008).

As barreiras de energia para a coalescência podem ser classificadas como *repulsão estérea* (espacial) e *carga electrostática repulsiva*.

Na *repulsão estérea* a estrutura de micelas invertidas consiste numa fase dispersa aquosa, que é delimitada por uma camada superficial de moléculas de tensoactivo. Este último orienta as próprias moléculas de forma que a extremidade polar é adsorvida pelo meio aquoso, enquanto a extremidade apolar da cadeia relativamente longa é direccionada radialmente para fora. Assim, as regiões da cadeia apolar repelem estereamente outras formações de micela quando se aproximam demasiado.

Na *carga electrostática repulsiva* as espécies carregadas como a água, iões dissolvidos e as partículas carregadas no centro das micelas, dão origem a uma taxa de equilíbrio

electrostático a pequena distância na fase contínua, preservando a electro-neutralidade. A distribuição de cargas opostas constitui a denominada *dupla camada eléctrica*. As repulsões de carga entre micelas vizinhas/micelas inversas ocorrem quando se repelem as duplas camadas eléctricas externas.

O *filme interfacial mecanicamente forte e elástico* favorece a estabilidade das emulsões, porque adsorve à volta das gotas. A elasticidade do filme também é importante para permitir a recuperação após deformação local.

O *efeito Gibbs-Marangoni* corresponde à transferência de massa ao longo de uma interface entre dois fluidos, devido a um gradiente da tensão superficial. Um líquido com tensão superficial elevada actua mais fortemente sobre o líquido envolvente, do que um líquido com uma tensão superficial baixa.

A existência de um gradiente de tensão superficial induz o *alongamento* do líquido longe de regiões de baixa tensão superficial. Este gradiente pode ser causado pelo gradiente de concentração, ou por um gradiente de temperatura, dado que a tensão superficial é uma função da pressão e da temperatura (Birdi *et al.*, 2009).

Um valor reduzido da *fracção volúmica da fase dispersa* favorece a formação de gotas de menor tamanho.

A *viscosidade* elevada diminui as colisões retardando a floculação e sedimentação.

O *efeito da temperatura* causa as seguintes variações: <sup>1)</sup> na tensão interfacial entre as duas fases; <sup>2)</sup> na natureza e viscosidade do filme interfacial; <sup>3)</sup> na solubilidade relativa do emulsionante nas duas fases; <sup>4)</sup> na pressão de vapor; <sup>5)</sup> na viscosidade das duas fases; e <sup>6)</sup> na agitação térmica das partículas dispersas. De facto, uma emulsão pode *inverter* como resultado da variação de temperatura ocorrendo assim, uma emulsão inversa.

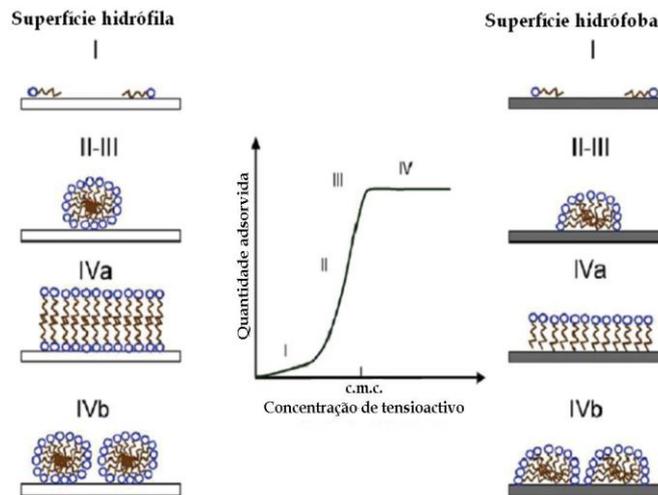
É crucial a apreciação da diferença entre a estabilidade termodinâmica de um sistema, e a sua estabilidade cinética para uma compreensão das propriedades de emulsões alimentares (Lopez *et al.*, 2005).

### 2.1.6. Tensioactivos. Emulsionantes, estabilizantes e espessantes.

As dispersões fluidas, as emulsões e as espumas são estabilizadas por *tensioactivos* que são proteínas ou polímeros com propriedades *anfífilas*. São moléculas com uma extremidade polar adsorvida na fase aquosa e a outra extremidade apolar, dissolvida na fase lipídica. Migram para a interface, estabilizando-a.

Os materiais com grande actividade superficial têm a tendência de formar *micelas*. A concentração a partir da qual se formam micelas designa-se *concentração micelar crítica* (c.m.c.) (Kabalnov, 2001).

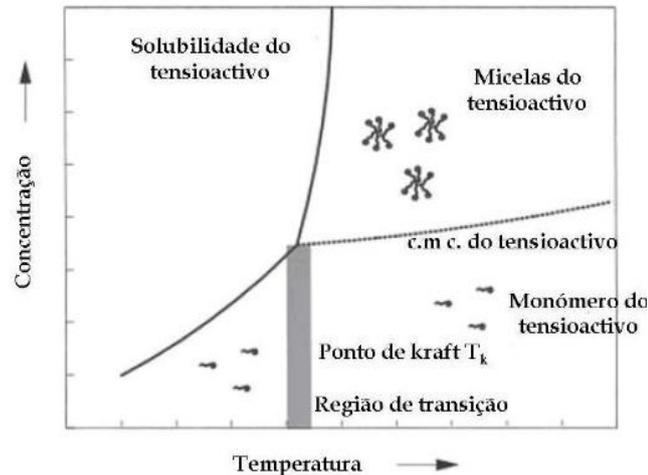
Na figura 2.3 é representada a quantidade de molécula de tensioactivo adsorvida *versus* c.m.c. para uma determinada isotérmica de adsorção. Os painéis superiores correspondem às superfícies hidrófilas, ou hidrófobas. Verifica-se um contacto mínimo com a água, das zonas hidrófobas da molécula de tensioactivo. Podem-se observar as diferentes estruturas que podem existir em quatro regiões de adsorção (esquemas de I a IV).



Fonte: adaptado Hasenhuettl *et al.*, 2008.

Figura 2.3: Ilustração de um arranjo provável de moléculas adsorvidas de tensioactivo para diferentes graus de cobertura da superfície.

A solubilidade dos tensioactivos que formam micelas aumenta acima de uma determinada temperatura, que corresponde à fusão das cadeias - *ponto kraft*. Abaixo da temperatura de *kraft* (ver figura 2.4), a solubilidade do tensioactivo é insuficiente para que ocorra micelização (Sjöblom *et al.*, 2001).



Fonte: adaptado de Schramm, 2005.

Figura 2.4: Ilustração do comportamento do tensoativo em solução - solubilidade *versus* micelização, mostrando o ponto de kraft.

Existem essencialmente dois tipos de tensoativos:

1. Iónicos: a) *aniónicos* - são utilizados em lavagem (sulfatos aniónicos, alquil sulfatos etoxilatos, sais de ácidos gordos, glicolípidos); b) *catiónicos* - reduzem a tensão interfacial de uma forma muito eficiente, originando um sistema mais robusto (ésteres mono alquil quaternários e aminas quaternárias).
2. Não-iónicos: são éteres de álcoois de ácidos gordos. São etoxilados, derivados dos glúcidos. Existe uma grande variedade de acordo com o ácido gordo que lhe deu origem como por exemplo: alquil glicosido, sorbitol mono-éter (sorbitan) alcanato, etoxilato sorbitan alcanato, etc..

Os *emulsionantes* são moléculas com actividade superficial que adsorvem na superfície das gotas, formam uma membrana protectora e impedem a aproximação das gotas, evitando fenómenos de floculação ou de coalescência (Phillip *et al.*, 1994).

Na indústria alimentar os emulsionantes utilizados são as proteínas, os tensoativos de baixa massa molecular, e os fosfolípidos. Os emulsionantes com carácter lipófilo têm um valor de HLB baixo, e são adequados para emulsões (a/o). Os emulsionantes com carácter hidrófilo forte têm um valor de HLB elevado, e são adequados para emulsões (o/a). O valor do HLB pode ser usado como um indicador para seleccionar um emulsionante.

Os *estabilizantes* facilitam a formação dos filmes interfaciais através da diminuição da

tensão interfacial garantindo a estabilidade da emulsão ao longo do tempo.

Em 1846 o químico francês Maurice Goble isolou uma substância cor de laranja, da gema de ovo denominando-a lecitina (do grego "lekithos"). A partir de 1920, o processo de extracção Bollmann permitiu a produção industrial de grandes quantidades de lecitina de origem vegetal, a partir de várias plantas diferentes, especialmente da soja, com uma grande variedade de aplicações.

A lecitina de soja industrial contém uma mistura de diferentes fosfolípidos (Fillery-Travis *et al.*, 2000).

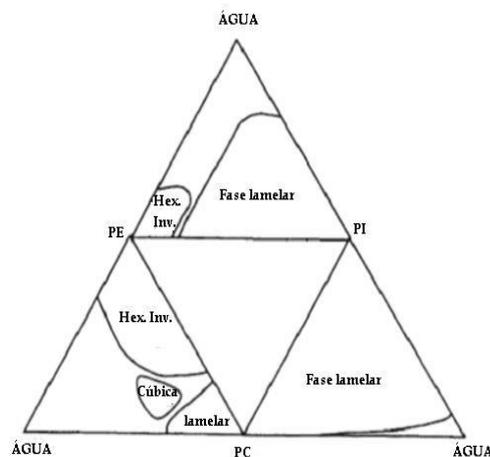
Os fosfolípidos são uma fonte importante de emulsionantes, comercializados como lecitina, para além de serem tensioactivos naturais (Voet *et al.*, 2008).

O fosfolípido mais frequente é o fosfatidilcolina (PC), seguido pela fosfatidiletanolamina (PE). Também se utiliza o fosfatidilinositol (PI), entre outros.

A PE fracamente hidrófila é o tipo de lecitina mais apropriada para emulsões a/o, na maioria dos casos (Bergenståhl *et al.*, 1997).

A lecitina hidrófoba com teor reduzido de PC pode actuar como um emulsionante em emulsões a/o (Johansson *et al.*, 1995; Nieuwenhuyzen, 2002).

Os fosfolípidos PC e PE de soja mais insaturados exibem um padrão de agregação semelhante. Contudo a temperatura à qual se verifica a mudança da fase lamelar para não lamelar é mais baixa (ver figura 2.5). O diagrama de fases é dominado pelas propriedades hidrófobas de PE até concentrações relativamente elevadas de PC.



Fonte: adaptado de Bergenståhl (1997) in Hasenhuettl *et al.*, 2008.

Figura 2.5: Diagrama de fases de PC de soja, PE de soja, PI de soja e água.

Os *espessantes* são modificadores de textura que podem contribuir para um aumento da viscosidade da fase contínua, melhoram a estabilidade da emulsão porque dificultam a mobilidade das gotas. Podem formar uma rede tridimensional de gel no interior da fase contínua e retardam desse modo o movimento das gotas devido à força de gravidade ou ao movimento browniano.

Os espessantes utilizados em emulsões alimentares podem ser polissacáridos e/ou proteínas, que actuam como agentes espessantes e gelificantes. Por exemplo: a goma xantana, o amido, amido modificado, celulose, celulose modificada, pectina, alginatos, carragenatos, gelatinas, proteína de soro, caseinatos, proteína de soja e proteína do ovo (Cui *et al.* 2004; McClements, 2005).

As proteínas podem interagir em solução com os tensoactivos, para formar complexos tensoactivo/proteína com propriedades diferentes da proteína pura (Sjöblom *et al.*, 2001).

#### **2.1.7. Tipo de emulsão.**

*Emulsão o/a*: para este tipo de emulsão o emulsionante deve ser mais solúvel na fase aquosa. Se forem usados emulsionantes aniónicos ou catiónicos a extremidade lipófila da molécula será adsorvida na superfície da fase lipídica e a extremidade hidrófila ficará na interface. A carga desenvolvida na superfície das gotas de óleo causará repulsão das partículas carregadas de forma semelhante, e isso irá prevenir a coalescência, conferindo estabilidade ao sistema. Quando são usados emulsionantes não-iónicos, a estabilização é devido à hidratação e às ligações por pontes hidrogénio da extremidade hidrófila da molécula do emulsionante. Um tensoactivo forma um filme protector à volta da gota de óleo, não sendo muito solúvel em água, caso contrário migra para a fase aquosa e forma uma nova micela e, se isso acontecer, as gotas de óleo sem cargas protectoras coalescem e a emulsão quebra.

*Emulsão a/o*: nestas emulsões a parte hidrófila da molécula do emulsionante é dissolvida nas gotas de água dispersas e a extremidade hidrófoba orienta-se para a fase lipídica. Na ausência de cargas, a viscosidade desenvolvida pela orientação das cadeias carbonadas na fase contínua lipídica é, provavelmente, um factor de

estabilização. Para formar este tipo de emulsão o emulsionante deve ser preferencialmente solúvel na fase lipídica, deve reduzir a tensão interfacial entre as duas fases, deve formar um filme interfacial rígido e não deformável de maneira a prevenir a coalescência, e deve ser rapidamente adsorvido na interface óleo-água.

Ford e Furmidge (Ford *et al.*, 1967) afirmaram que “*para as emulsões a/o formadas apresentarem estabilidade razoável, deveria existir algum tipo de interacção interfacial, quer fosse electrostática, quer fosse através de ligações por pontes de hidrogénio*”.

Schulman e Cockbain (Schulman *et al.*, 1940), afirmaram que “*para emulsões do tipo a/o o filme interfacial formado é mais do tipo sólido do que líquido condensado*”.

A estabilidade é também determinada pelas propriedades mecânicas do filme interfacial formado. A quantidade de água que pode ser dispersa também está associada à força desse filme. Quanto mais rígido esse filme for, maior é a quantidade de água que se consegue emulsionar no sistema. As emulsões a/o estáveis são de preparação difícil. A facilidade com que este tipo de emulsão se irá formar e, a sua respectiva estabilidade, dependerá obviamente da natureza da fase lipídica, e do melhor sistema emulsionante seleccionado muitas vezes pelo método tentativa erro.

Em geral, a produção de emulsões a/o requer o uso de emulsionantes e tensoactivos (Bjerregaard, *et al.*, 1999; Bjerregaard, *et al.*, 2001).

A maioria dos estudos que descrevem a preparação, estabilidade e propriedades de emulsões a/o envolvem o uso de substâncias sintéticas de baixa massa molar, ou tensoactivos poliméricos (Bos *et al.*, 1997; Claesson *et al.*, 2003 e Borkovec *et al.*, 2008).

#### **2.1.8. Características das gotas.**

As propriedades físico-químicas das emulsões alimentares são influenciadas pelas características das gotas da fase dispersa: concentração; tamanho; carga eléctrica; propriedades interfaciais e interacções (Friberg *et al.*, 2003; McClements, 2005).

A concentração das gotas expressa-se através da fracção em volume da fase dispersa ( $\Phi$ ), ou em termos da fracção mássica da fase dispersa ( $\Phi_m$ ). A relação entre estas duas fracções é dada pelas equações seguintes:

$$\Phi_m = \frac{\Phi}{\left[ \Phi + (1 - \Phi) \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]} \quad \text{ou} \quad \Phi = \frac{\Phi_m}{\left[ \Phi_m + (1 - \Phi_m) \frac{\rho_2}{\rho_1} \right]} \quad (2.2)$$

onde,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades (massas volúmicas) das fases contínua e dispersa, respectivamente. Quando as densidades das duas fases forem equivalentes, a fracção mássica é equivalente à fracção volúmica.

O tamanho de gota numa emulsão tem um forte impacto na sua estabilidade (separação gravitacional, floculação, e coalescência), nas suas propriedades ópticas (luminosidade e cor), nas suas propriedades reológicas (viscosidade ou módulo elástico), e nos seus atributos sensoriais (cremosidade e espalhabilidade).

As emulsões alimentares têm uma larga gama de tamanhos diferentes de gota e são, normalmente, *polidispersas* (McClements, 2007).

Uma emulsão polidispersa é caracterizada pela sua *distribuição de tamanho de partícula* (sigla inglesa *particle size distribution PSD*) que define a concentração das gotas em diferentes classes de tamanho. O número elevado de gotas na maioria das emulsões alimentares significa que a distribuição de tamanho da partícula pode ser considerada contínua (McClements, 2005).

Na maioria das situações práticas é importante ter conhecimento de toda a distribuição de tamanho médio de partícula, do desvio-padrão relativo como uma medida da propagação da distribuição (Walstra, 2003).

### 2.1.9. Cristalização interfacial e estrutura cristalina.

A cristalização de gorduras é complexa não somente pelo polimorfismo, mas também porque normalmente ocorre a partir da fase líquida de multi-componentes, ao contrário de um solvente puro, o que é mais comum noutros processos industriais de cristalização (Himawan *et al.*, 2006).

A forma polimórfica da gordura não dita a sua morfologia, e o papel da morfologia interfacial do cristal continua mal compreendido (Ribeiro *et al.*, 2009).

Dependendo do grau de arrefecimento, das velocidades de corte e refrigeração, podem ocorrer três formas cristalinas, ou polimórficas:  $\alpha$  (estrutura hexagonal),  $\beta'$  (estrutura

ortorrômbica) e  $\beta$  (estrutura triclínica). A forma  $\alpha$  é o polimorfo menos estável (menor densidade, ponto de fusão mais baixo), enquanto que a forma  $\beta'$  é o polimorfo mais estável (maior densidade, ponto de fusão mais elevado).

A maioria das gorduras apresenta polimorfismo monotrópico, isto é, quando ocorre uma transição (p. ex. de  $\beta'$  para  $\beta$ ), o empacotamento das cadeias moleculares do triacilglicerol (TAG) torna-se mais compacto, resultando um ponto de fusão mais elevado (Narine *et al.*, 1999a; Rousseau *et al.*, 1996).

Como a composição em TAG da rede cristalina influencia directamente o polimorfismo dessa rede, o seu comportamento na fusão está directamente relacionado com a sua composição. Porém, não existe nenhum método que relacione a composição em TAG's, com o perfil de fusão de uma gordura (Narine *et al.*, 1999b).

O processo de cristalização está dividido em duas fases: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis. O processo de nucleação depende da super-saturação e do super-arrefecimento (Herrera *et al.*, 1998; Timms, 1995).

Sabe-se que a cobertura mais eficaz da interface pode ser obtida quando o material lipídico adsorvido cristaliza directamente na interface, e a cristalização dos fosfolípidos ocorre por interacções de van der Waals e pelo efeito hidrófobo (Ghosh, 2011; Rousseau, 2000).

A cristalização na interface pode acontecer se o processo de emulsificação for iniciado a uma temperatura superior ao intervalo de temperaturas de cristalização dos tensoactivos, seguido da sua solidificação em repouso (Macierzanka *et al.*, 2006a).

O crescimento de uma rede cristalina de gordura pode ser visualizada quando os TAG's cristalizam a partir do estado líquido, em formas polimórficas particulares. O processo de agregação continua, até que seja formada uma rede tridimensional contínua.

O número, tamanho e forma das partículas e aglomerados, irão definir as propriedades mecânicas da gordura. Este comportamento de cristalização acabará por definir a estrutura do material em termos de tamanho de cristal, forma e distribuição espacial da massa cristalina (Marangoni, 2002; Tang *et al.* 2006).

A microestrutura determina as características das propriedades mecânicas. Marangoni *et al.* (2002) definiram, um módulo de corte de uma gordura como

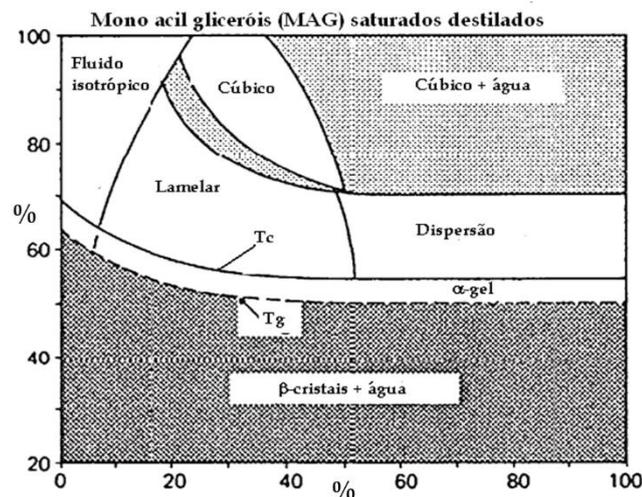
$$G \approx \left[ \frac{2A}{\pi a d_0^2} \right] \Phi^{1/(d-D)} \quad (2.3)$$

em que  $a$  é o tamanho das partículas,  $d_0$  é a distância de separação inter-cluster,  $\Phi$  é o teor de gordura sólida,  $d$  é a dimensão euclidiana do espaço e  $D$  é a dimensão fractal mássica da rede,  $A$  é a constante de Hamaker.

Segundo Hiemenz *et al.* (1997) a constante de Hamaker é  $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$  com valores entre  $10^{-19}$  a  $10^{-20}$  J.

A cristalização interfacial óleo-água, e a capacidade para formar várias fases líquidas-cristalinas com água, são duas características muito importantes dos MAG's. Através do controlo da formulação e processamento, as estruturas lamelares dos MAG's podem ser cristalizadas em estruturas inchadas água-cristal ( $\alpha$ -gel\*), mesmo para concentrações relativamente baixas de emulsionante (ver figura 2.6).

Acima da *temperatura de kraft* ( $T_c$ ) forma-se a fase líquida cristalina lamelar, que se pode transformar na fase cúbica se a temperatura aumentar. Abaixo da *temperatura de kraft*, a fase lamelar transforma-se no  $\alpha$ -gel (Macierzanka *et al.*, 2009).



Fonte: adaptado de Krog 1997.

Figura 2.6: Diagrama de fases água-MAG em emulsões alimentares.

\* Estruturas altamente hidratadas das bicamadas de MAG com cadeias ordenadas de hidrocarbonetos.

### 2.1.10. Mecanismos de instabilidade.

A espessura e as características reológicas da região interfacial influenciam a estabilidade das emulsões. As emulsões alimentares podem tornar-se instáveis devido a diferentes mecanismos físico-químicos: separação gravitacional, floculação, coalescência, coalescência parcial, amadurecimento de Ostwald, inversão de fase e separação de fases.

A *separação gravitacional* é o processo no qual há um movimento ascendente das gotas denominado formação de natas/“creaming”, porque aquelas têm uma densidade mais baixa do que o líquido circundante, ou então, há um movimento descendente das gotas, denominado sedimentação, porque aquelas têm uma densidade mais elevada do que o líquido circundante. Para uma previsão mais exacta da estabilidade de desnatação de uma emulsão alimentar é necessário ter em conta factores como: fluidez da gota, concentração, carga, interacções, espessura interfacial e comportamento não newtoniano da fase contínua. Como a grande maioria das emulsões alimentares são sistemas polidispersos, as gotas têm a tendência para desnatar com velocidades diferentes. As gotas maiores desnata mais rapidamente do que as menores, formando a camada de natas. As gotas menores podem permanecer dispersas na parte inferior do recipiente.

Forma-se uma camada de soro deficitária em gotas no fundo do recipiente, e uma camada de natas com excesso de gotas, no topo do recipiente. A concentração das gotas na camada intermédia que separa o soro e a camada de natas será, inicialmente, similar à da emulsão original, sendo referida como a camada emulsão que tem uma aparência similar à emulsão original (McClements, 2007). A camada soro é geralmente transparente porque não contém gotas que dispersem a luz, e a camada de natas é opticamente opaca, porque a concentração das gotas é suficientemente elevada para provocar dispersão de luz.

Por vezes é difícil distinguir o limite entre camada emulsão e a camada natas porque são ambas opticamente opacas, e a opacidade de uma emulsão concentrada não se altera grandemente com o aumento da concentração de gota (Chantrapornchai *et al.*, 2000; Chantrapornchai, *et al.*, 1999).

A *floculação* é o processo no qual as gotas formam um agregado, sendo que cada uma das gotas iniciais mantém a sua integridade individual formando *flocos*. Não há sedimentação de material no fundo do recipiente, porque todos os flocos estão em suspensão. A fase dispersa não é distribuída uniformemente através da fase contínua. As interações de atracção entre gotas dominam sobre as interações de longo alcance repulsivo, mas não sobre as interações de curto alcance repulsivo. As gotas permanecem em proximidade estreita, sem chegar perto o suficiente para que haja fusão entre elas.

A velocidade de ocorrência de *floculação* depende, principalmente, de mecanismos dominantes responsáveis pelo movimento das gotas: *movimento browniano*, ou *força mecânica aplicada*, ou *separação gravitacional* (McClements, 2005).

O *movimento browniano* domina a colisão de gotas no caso de sistemas em repouso, que contêm gotas pequenas. A *força mecânica aplicada* domina as colisões de gotas em emulsões que contêm gotas grandes e que sofrem agitação. A colisão de gotas devido à *separação gravitacional* domina em emulsões que contêm uma grande distribuição de tamanho de gotas, e que tem um contraste de densidade apreciável em relação ao fluido envolvente. Se as interações atractivas entre as gotas num floco são bastante fracas, o floco pode dissociar-se espontaneamente devido ao movimento browniano, ou às forças aplicadas.

O potencial de interacção *versus* perfil de separação depende de vários factores, tais como: tamanho de gota, características interfaciais (carga, espessura, densidade e hidrofobia), condições da solução (pH, força iónica, temperatura e pressão osmótica), e propriedades da fase (índice de refacção e constante dieléctrica) (McClements, 2007).

As características macroscópicas das emulsões como: aparência, reológicas, e sensoriais, são fortemente influenciadas pela extensão e natureza da *floculação*. Esta promove um aumento acentuado da viscosidade da emulsão devido ao espessamento, podendo provocar a formação de um gel numa emulsão suficientemente concentrada.

A *coalescência* é o processo no qual as gotas de um líquido se fundem formando uma única gota maior. Em emulsões o/a observa-se a formação de uma camada de óleo em

cima do material *oiling off*. Em emulsões a/o verifica-se a acumulação de água no fundo do material. Para reverter o processo de coalescência, a emulsão deve ser refeita, exigindo um grande consumo de energia. A coalescência pode ocorrer por processos homogêneos ou heterogêneos. No *processo homogêneo*, a velocidade de coalescência das gotas é independente do tamanho das mesmas, as quais crescem conjuntamente, conduzindo a uma distribuição de tamanho de partícula mono-modal, que aumenta de tamanho ao longo do tempo. No *processo heterogêneo*, a velocidade de coalescência das gotas depende do tamanho das gotas, aumentando com o seu tamanho. As gotas maiores aglutinam mais rapidamente do que as menores. Ocorre uma distribuição bi-modal de tamanho de partícula e, eventualmente *oiling off*.

Na coalescência pode ser induzida uma alteração na aparência de uma emulsão, porque as gotas maiores dispersam a luz de forma menos eficaz do que as gotas menores. Portanto, em termos práticos interessa saber se uma emulsão pode parecer menos turva e mais intensamente colorida, quando ocorre a coalescência (McClements, 2002b).

Só muito raramente é que ocorre coalescência em emulsões alimentares devido à colisão de gotas que se movimentam livremente. Em vez disso, a coalescência tem tendência a ocorrer se as gotas estiverem em contacto por longos períodos de tempo (van Aken *et al.*, 2002).

Quando se adicionam tensoactivos na formação de uma emulsão a/o, a extremidade hidrófila polar vai adsorver às gotas. As cadeias hidrófobas apolares viradas para fora repelem-se, não permitindo a aproximação das partículas devido à repulsão estérea, evitando a coalescência.

A *coalescência parcial* é o processo no qual as gotas lipídicas parcialmente cristalinas numa emulsão o/a entram em contacto próximo e formam um agregado de forma irregular, devido à penetração de cristais contínuos de uma gota, na região líquida de outra gota. Mantém-se em parte a forma das gotas originais, porque a resistência mecânica da rede de cristal de gordura dentro das gotas as impede de fundir completamente. O termo correcto é *glóbulo*. No caso mais simples, os cristais formam uma rede sólida nos *glóbulos*, e alguns cristais sobressaem e formam saliências a partir

de um *glóbulo* na fase aquosa contínua. Um cristal pode, após colisão com outro *glóbulo*, perfurar a camada de adsorção desse *glóbulo*, promovendo o contacto óleo-óleo.

A aplicação de tensões de corte, ou um ciclo de temperaturas, pode causar coalescência parcial, que conduz a um aumento acentuado na viscosidade, e espessamento. Geralmente há um determinado valor de teor de gordura sólida a uma determinada temperatura, para a qual a taxa de coalescência parcial é mais elevada. Depende da morfologia e localização dos cristais de gordura dentro das gotas, bem como da magnitude das tensões de corte aplicadas. A taxa de coalescência parcial é fortemente influenciada pela natureza das interações atractivas e repulsivas. Os emulsionantes produzem interações repulsivas fortes entre as gotas de óleo, ou formam camadas interfaciais espessas.

Quanto mais saliente é um cristal de gordura na superfície de uma gota na fase aquosa, a probabilidade de penetração noutra gota será maior, promovendo-se assim, a coalescência parcial (Walstra, 2003; Darling, 1982).

O *amadurecimento de Ostwald* (AO) (*Ostwald ripening*) é o processo no qual as gotas maiores aumentam de tamanho, devido à transferência de massa do material das gotas menores, dentro da fase contínua.

O AO é originado pela diferença de raio de curvatura interna das gotas e, conseqüentemente, a diferença de potencial químico de substâncias que fazem parte da constituição das gotas (Taylor, 1998).

O AO é insignificante em muitas emulsões alimentares, porque a solubilidade dos TAG's em água é muito baixa, e por consequência a velocidade de transferência de massa é insignificante.

A adição de electrólitos em emulsões a/o retarda a velocidade de maturação e é frequente não haver qualquer amadurecimento significativo (Koroleva *et al.*, 2006).

As micelas solubilizadas podem ser transportadas em emulsões, e ser estabilizadas por tensioactivos, especialmente não-iónicos. Os seus monómeros podem transportar as moléculas de água, através da hidratação de grupos polares (De Smet *et al.*, 1999).

Em micelas de emulsões inversas o AO pode ser responsável pela transferência de água de gotas menores para maiores (Weiss, 2000).

Na *inversão de fase* ocorre a inversão de emulsões o/a para a/o e vice-versa. A inversão de fase é geralmente desencadeada por alguma alteração na composição, ou condições ambiente na emulsão: <sup>1)</sup> Adição de ordem do emulsionante; <sup>2)</sup> Natureza do emulsionante; <sup>3)</sup> Fracção volúmica da fase dispersa; <sup>4)</sup> A fase em que o emulsionante está dissolvido; <sup>5)</sup> Temperatura do sistema ou agitação mecânica; e <sup>6)</sup> Adição ou presença de um electrólito (Rosen, 1989).

A agregação de gotas devido à coalescência parcial origina a inversão de fase. Trata-se de uma etapa essencial no processamento de uma série de produtos alimentares importantes, incluindo a manteiga, margarinas e os cremes de barrar 100% vegetais.

A temperatura de inversão de fase (PIT) é determinada para emulsões sujeitas a uma inversão de temperatura induzida. A *concentração de inversão de fase* (PIC - *phase inversion concentration*) é determinada para emulsões sujeitas a uma inversão de composição induzida. Noutros alimentos a inversão de fase é indesejável, e deve ser evitada porque tem um efeito adverso sobre a aparência, a textura, a estabilidade e características organolépticas do produto.

A base físico-química da *inversão de fase* é extremamente complexa, envolvendo aspectos da flocculação, coalescência e ruptura das gotas (Dickinson, 1992; McClements, 2005).

Geralmente é necessário agitar uma emulsão em todo o processo de inversão de fase, caso contrário, as fases separam-se imediatamente. No caso das emulsões alimentares a inversão de fase pode ser induzida de duas formas diferentes: <sup>1)</sup> Por um tensoactivo; <sup>2)</sup> Pela cristalização de gordura.

A *inversão de fase induzida* por um *tensoactivo* é causada por uma alteração na geometria molecular (curvatura óptima) do tensoactivo utilizado para estabilizar a emulsão inicial. Devido a alguma alteração na composição da emulsão, variação de temperatura, adição de sal, adição de álcool, e adição de tensoactivo. A *inversão de fase induzida* pela *cristalização da gordura* é causada por uma alteração numa emulsão que conduz a uma *coalescência parcial* extensa, por exemplo: temperatura, aplicação de uma tensão tangencial, alteração da espessura da camada interfacial.

A *separação de fase* é o processo no qual as duas fases da emulsão se separam, ficando por cima a fase de menor densidade, ou seja, a fase lipídica.

Considerando todos estes mecanismos físico-químicos, de instabilidade é de realçar que eles estão inter-relacionados.

O mecanismo de instabilidade responsável na manifestação visível da separação de fases numa emulsão pode não ser, necessariamente, a razão pela qual a emulsão se tornou instável em primeiro lugar (Weiss, *et al.*, 1999).

#### **2.1.11. Microestrutura de uma emulsão *versus* coalescência parcial.**

Numa emulsão os cristais podem estar presentes na fase dispersa, ou contínua, no interior da interface, ou ser uma quarta fase. Em algumas emulsões, a fase dispersa pode ser cristalizada parcialmente a uma temperatura específica, sendo considerado um processo essencial.

Segundo Marangoni *et al.*, (2007), se os cristais de gordura forem superficialmente inactivos, a sua capacidade para persistir na interface será muito diminuída. A interacção entre esses cristais processa-se por interacções de van der Waals, formando-se uma rede de cristais de gordura que estabiliza emulsões água-em-óleo (a/o) aprisionando fisicamente a fase dispersa.

Os cristais de gordura podem actuar tanto como cristais de *Pickering* (emulsão de *Pickering*), ou como estabilizantes em *rede de cristais*, se estiverem presentes na emulsão emulsionantes e tensioactivos adequados (Rousseau, 2013).

Nos alimentos, em geral, isto é originado através da solidificação de tensioactivos na interface (p. ex. MAG e DAG saturados), e/ou pela migração e adsorção de cristais previamente formados no sentido da interface da gota. Os cristais sem qualquer actividade superficial, mas que estão presentes numa concentração suficientemente elevada irão formar uma rede plástica em toda a fase contínua, envolvendo as gotas de água dispersas, reduzindo a difusão e a sua sedimentação.

A indução da cristalização entre gotas pode ser causada por cristais salientes na vizinhança das gotas, actuando como sítios de nucleação para crescimento subsequente (McClements, 2007).

A nucleação ocorre durante o arrefecimento quando se alcança um certo grau de sub-arrefecimento, muito importante no processo de cristalização. Pode ser definida como a diferença entre a temperatura de fusão final dos componentes de cristalização e a temperatura da emulsão. A coalescência parcial só pode ser realizada quando as partículas sólidas estão presentes na fase dispersa. Esta conduz à formação de agregados de forma irregular em forma de aglomerados, devendo existir uma distância suficiente entre glóbulos, e uma quantidade suficiente de gordura sólida. Deste modo, a fase lipídica forma uma rede contínua de cristais de gordura que impede fisicamente a fase dispersa de migrar e coalescer. Os pequenos cristais de gordura em crescimento difundem-se, afastando-se da superfície, iniciando a formação de novos cristais. É termodinamicamente mais favorável que os cristais de gordura estejam localizados na interface óleo-água. Os cristais de gordura acumulados na rede interna estão limitados na sua capacidade de se moverem para a interface.

Se o óleo líquido for sub-arrefecido, a nucleação pode ocorrer de três formas diferentes: *nucleação homogénea primária*, *nucleação heterogénea primária* e *nucleação secundária*. A *nucleação homogénea primária* ocorre apenas no sub-arrefecimento, na ausência de impurezas catalíticas, nas gotas menores, ou superfícies externas, e raramente ocorre em lípidos naturais. Antes de se atingir um sub-arrefecimento correcto na gordura natural ocorre a *nucleação heterogénea primária* nas impurezas catalíticas, pelas quais a nova fase cristalina tem alguma afinidade. A *nucleação secundária* ocorre após o início da cristalização, em lípidos naturais, que contenham uma grande variedade de TAG's (Walstra *et al.*, 2003).

O grau de sub-arrefecimento depende da taxa de sub-arrefecimento, do tamanho das gotas da emulsão, da composição da fase lipídica e da camada interfacial água-óleo (Heertje *et al.*, 1998).

Se houver óleo suficientemente disponível nos glóbulos, começará a fluir em volta do cristal reforçando a ligação entre duas gotas, criando-se um cristal de gordura (Fredrick *et al.*, 2010).

A rede interna de cristais de gordura existe numa larga gama de temperaturas, na maioria das gorduras naturais, devido à sua composição de TAG's ser essencialmente heterogénea (Acevedo *et al.*, 2011).

### Cinética da coalescência parcial.

Os glóbulos que sofrem coalescência parcial rápida irão agregar até que estejam todos incluídos numa rede contínua, sendo o resultado uma inversão de fase a partir de uma emulsão o/a, para uma emulsão a/o.

Os parâmetros principais do processo são: *Condição de fluxo* no qual o movimento das gotas numa emulsão o/a em repouso é determinado pelo movimento browniano; *Programa tempo-temperatura* (t, T) no qual o tamanho dos cristais é determinado inicialmente pela velocidade de arrefecimento. Quanto mais rápido for o arrefecimento, maior será a ocorrência de sub-arrefecimento antes da nucleação, e menores serão os cristais dentro do glóbulo. O binómio tempo-temperatura (t, T), e a temperatura de armazenamento, também são determinantes no tamanho final dos cristais. Este binómio permite definir o polimorfismo do cristal. Os cristais  $\alpha$  e  $\beta'$  são mais polares do que os cristais  $\beta$ , sendo quase completamente molhados na fase lipídica. As transições polimórficas podem modificar a posição dos cristais no glóbulo e a formação de redes cristalinas.

Até agora não foi estabelecida relação entre o polimorfismo e a susceptibilidade à coalescência parcial (Acevedo *et al.*, 2011; Ghosh, 2011).

### Conteúdo em gordura sólida.

Boode *et al.* (1993) observaram que é desejável uma rede contínua de cristais de gordura, nos glóbulos de gordura, para induzir de forma rápida a coalescência parcial. A velocidade de coalescência parcial está relacionada com o teor em gordura sólida ( $\Phi_{SFC}$ ) da emulsão. Devido à cristalização em curso após a rede ser formada, as protuberâncias vão surgir a partir da diminuição dos glóbulos. Os cristais de gordura sólida devem penetrar na região líquida de outro glóbulo. Se nenhum óleo estiver disponível, não se molham cristais, ocorre a perfuração do segundo glóbulo, e não será formada a junção permanente.

A remoção local de óleo dá origem a uma curvatura negativa da interface água-óleo e, posteriormente, a uma pressão de Laplace local (Sein *et al.*, 2002).

### Disposição dos cristais.

Se os cristais têm a liberdade para se deslocar para uma posição de equilíbrio na interface água-óleo, as três tensões interfaciais sob o cristal determinam o ângulo de contacto do cristal na fase aquosa ( $\theta_a$ ), e na fase lipídica ( $\theta_o$ ). A presença, concentração, e tipo de emulsionantes na fase lipídica, ou na fase aquosa, podem alterar a tensão interfacial e, portanto, o ângulo de contacto. Para a maioria das emulsões o ângulo de contacto  $\theta_a$ , medido na fase aquosa, varia entre 120° e 160°. Isto implica que a energia livre interfacial do sistema é menor quando os cristais estão situados na interface e são molhados, preferencialmente, pela fase lipídica líquida. O ganho de energia livre, em comparação com o estado de completo molhamento dos cristais pela gordura líquida, é maior para um ângulo de contacto  $\theta_a$  menor.

Segundo Boode *et al.* (1993) independentemente das circunstâncias de molhamento, medida pelo ângulo de contacto, os cristais de movimento livre orientam-se tangencialmente. Quando  $\theta_a \gg 90^\circ$  os cristais são molhados, preferencialmente, pela fase lipídica, mas as bordas dos cristais podem sobressair por causa da curvatura da interface, da geometria e do tamanho dos cristais. Quando  $\theta_a \sim 90^\circ$ , os cristais não são forçados nas duas fases. Quando  $\theta_a \ll 90^\circ$  os cristais são molhados, preferencialmente pela fase aquosa. Estão localizados na parte externa da interface água-óleo. A rede formada dificulta a difusão livre dos cristais para a interface, e apenas os cristais que se destaquem desta rede têm a oportunidade de alcançar a interface. Ocorre *protrusão* numa grande extensão, principalmente, quando estão presentes na interface algumas pequenas moléculas de emulsionante solúveis na fase aquosa.

O glóbulo depende não só das propriedades da gordura, mas também da temperatura real e da história da temperatura (Kashchiev *et al.*, 1998).

### Morfologia, polimorfismo e tamanho dos cristais.

Rousseau *et al.* (1998) consideraram uma série de factores que influenciam as propriedades das redes cristalinas, entre eles: cristalização (polimorfismo, tamanho, número, forma e comportamento de agregação dos cristais); composição química; proporção sólido/líquido; inter-solubilidade entre os TAG's; procedimento na

cristalização (velocidade de arrefecimento, grau de super-arrefecimento, agitação mecânica e temperagem); e a presença de fosfolípidos e esteróis.

A forma polimórfica na qual cristaliza um TAG depende fundamentalmente de dois factores: da sua *natureza química* e das *variáveis de processo*. Os TAG's mistos raramente cristalizam na forma polimórfica  $\beta$ . No entanto, é importante que ocorra a transição para esta forma durante o armazenamento.

A velocidade de formação dos cristais, o crescimento, e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo, e as condições de armazenamento de óleos e gorduras (Gamboa *et al.*, 2006).

O arrefecimento rápido a baixa temperatura, seguido de agitação intensa conduz à formação de cristais pequenos, como os observados nos cremes de barrar 100% vegetais (Wright *et al.*, 2007; Timms, 1995).

A quantidade de gordura cristalizada e os tipos de cristal presentes na matriz lipídica têm uma grande importância no comportamento reológico da gordura (Rousseau *et al.*, 1996; Tang *et al.*, 2006).

Os factores como formulação, velocidade de arrefecimento, entalpia de cristalização e grau de agitação, afectam o número e tipo dos cristais formados (Sato, 2001).

#### Temperagem e Temperatura.

A temperagem é o processo pelo qual as gorduras atingem o estado físico no qual são habitualmente utilizadas, envolvendo uma relação tempo-temperatura. A forma  $\beta$  tem uma tendência para aumentar de tamanho em repouso, especialmente à temperatura ambiente (Bouzidi *et al.*, 2012).

A temperatura real e a história da temperatura definem, em larga medida, a susceptibilidade de uma emulsão o/a à coalescência parcial. Abaixo de 0 °C, a água da fase contínua pode congelar, o que geralmente catalisa a coalescência parcial. A ausência de temperagem afecta as propriedades funcionais de emulsões como os cremes de barrar. O controlo adequado de temperatura durante o subsequente armazenamento do produto reduz os defeitos físicos indesejáveis. A temperagem também atrasa a transição polimórfica de cristais  $\beta'$ , para a forma polimórfica  $\beta$ .

## 2.2. CREMES DE BARRAR DE ORIGEM VEGETAL.

A margarina surgiu em 1869 quando Hyppolyte Mège Mouriès obteve em laboratório um creme substituto da manteiga que denominou *margaron* (em grego), em virtude da sua coloração *pérola*. Houve uma grande evolução em termos industriais, desde o processo de hidrogenação e interesterificação dos óleos, até ao sistema *votator* na produção de margarinas e cremes de barrar.

Actualmente as características a que devem obedecer os cremes de barrar, e outras emulsões constituídas por gorduras e óleos vegetais e/ou animais não lácteos destinadas à alimentação humana estão expressas na Portaria n.º 947/98 de 3 de Novembro. Esta foi substituída pela Portaria n.º 1548/2002 de 26 de Dezembro. A Directiva Comunitária n.º 89/107/CEE, de 21 de Dezembro, transposta para a legislação portuguesa no Decreto-Lei n.º 192/89 de 8 de Junho, foi substituída pelas Directivas Comunitárias n.º 2001/50/CE de 3 de Julho, e n.º 2008/84/CE de 27 de Agosto. Existem também os Regulamentos (CE) n.º 1331/2008 de 16 de Dezembro e n.º 1334/2008 de 16 de Dezembro.

### 2.2.1. Tecnologia de processamento de emulsões alimentares a/o – cremes de barrar de origem vegetal.

Um creme de barrar de origem vegetal é, essencialmente, uma emulsão a/o, constituído por cristais de gordura sólidos, que formam uma rede tridimensional. Essa rede cristalina envolve as gotas da fase dispersa aquosa, e está embebida na fase lipídica contínua. A viscosidade de um creme de barrar depende, principalmente, da forma cristalina dos ácidos gordos e das técnicas utilizadas no seu processamento. O teor lipídico líquido, as fases contínua e dispersa entre a rede cristalina agregada, em conjunto com a fracção sólida são responsáveis pelo comportamento viscoelástico.

Houve uma grande evolução estrutural nos cremes de barrar com a incorporação de fitoesteróis (US 2006/0115574 A1, de De Groot 2006). Segundo a patente US 2007/0014911 A1, de Huizinga *et al.* de 18 de Janeiro de 2007, a produção dos cremes de barrar tem quatro etapas: 1. Preparação de ingredientes; 2. Preparação da emulsão; 3. Processamento; 4. Embalamento. (ver figura I.1 no Anexo I).

### 2.2.2. Óleos e gorduras: origem e tratamento.

Os óleos vegetais crus são obtidos por extracção de sementes ou frutos, como os óleos de canola, soja, girassol, milho, de côco, palma e palmiste (obtido da amêndoa da palma), para além do azeite. As gorduras de origem animal (mamíferos e peixe) são provenientes dos desperdícios das indústrias de carnes e conserveira. O teor de ácidos gordos livres nos óleos brutos varia bastante, dependendo da fonte. Na constituição primária dos óleos e gorduras crus há, essencialmente, TAG's e outras impurezas. Os componentes secundários incluem MAG's e DAG's, fosfatídeos, ceras, esteróis, terpenos, tocoferóis, pigmentos, álcoois gordos, ácidos gordos livres, vitaminas lipossolúveis e outras substâncias.

Os óleos são utilizados após um processo de refinação, ou depois da hidrogenação e/ou interesterificação do óleo refinado, que têm como objectivo melhorar as suas características de consistência (Ghotra *et al.*, 2002).

A refinação consiste geralmente nas etapas seguintes: 1) neutralização; 2) desmargarinação; 3) lavagem; 4) branqueamento; 5) hidrogenação; 6) desodorização e 7) polimento (ver figura I.2 no Anexo I).

No processo de refinação são removidos ácidos gordos livres, fosfolípidos, humidade, produtos de oxidação, ceras, proteínas, pesticidas, vestígios de metais e outras impurezas (Gunstone, 1997).

### 2.2.3. Composição e formulação dos cremes de barrar de origem vegetal.

Os constituintes base dos cremes de barrar são (US 2003/0099755 A1 de Huizinga *et al.*, de 29 Maio de 2003): *Fase aquosa e Fase lipídica.*

*Fase aquosa* - Água. Proteína: leiteiro, soro de leite, leite em pó ou condensado, podendo qualquer um deles ser inteiro ou desnatado. Sal, ou não. 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 hidrossolúveis: B<sub>6</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub> e ácido fólico.

*Fase lipídica* - Mistura de óleos. Emulsionantes: MAG's e DAG's saturados, e insaturados. Lecitina nativa e hidrolisada. Corante: β-caroteno (pró-vitamina A).

Aromatizante: diacetilo (2-3-butanodiona). Antioxidantes: Tocoferóis ( $\alpha$ -tocoferol), e a vitamina E. Vitaminas lipossolúveis: A, E e D<sub>3</sub>.

A formulação varia consoante o tipo de creme de barrar (cf. tabela I.1 do Anexo I).

#### **2.2.4. Preparação da fase aquosa.**

A fase aquosa contém um teor de solução-mãe (30% de soro de leite) que depende do tipo de creme de barrar. A fracção mássica da fase aquosa varia entre 15 a 20% para os cremes de barrar convencionais e varia de 60 a 70% no caso dos cremes de barrar *light* (cf. tabela I.1 do Anexo I). Nos cremes de barrar convencionais a função da fase aquosa é transportar os sabores, que se libertam das gotas encerradas na fase lipídica. Nos cremes de barrar *light*, além desse objectivo, é importante que a fase aquosa contribua para a estabilidade estrutural do produto. Isso obtém-se de duas formas: <sup>1)</sup> Adição de gelificantes (polissacáridos), que formam um sistema tridimensional semi-sólido com as gotas. Quando o objectivo é aumentar a viscosidade da fase aquosa, adiciona-se uma quantidade relativamente pequena de um espessante disperso, para não ocorrer o fenómeno de gelificação acima dos 15 °C; <sup>2)</sup> Adição de agentes espessantes, que activam a superfície, por exemplo, goma-arábica e goma-adragante (cf. tabela I.1 do Anexo I).

Dependendo das condições, as emulsões podem ser mais estáveis a temperaturas mais baixas, devido ao aumento da viscosidade das fases. Esta mistura é submetida a um processo de homogeneização e pasteurização, por uma questão de segurança alimentar, sendo a forma de evitar o transporte e crescimento de microrganismos. Contudo, o aquecimento deve ser controlado devido à temperatura do pico de viscosidade do espessante, pelo que o aquecimento é interrompido poucos graus abaixo da temperatura do pico, procedendo-se imediatamente ao arrefecimento. Posteriormente é adicionado um regulador de acidez, ácido cítrico, para correcção do pH, e um conservante, sorbato de potássio (US 2003/0099755 A1 de Huizinga *et al.*, 2003; US 2007/0014911 A1 de Huizinga *et al.*, 2007).

### 2.2.5. Preparação da fase lipídica.

As matérias-primas mais frequentemente utilizadas na mistura de óleos pertencem a uma vasta gama de óleos vegetais, como os óleos de soja, palma, milho, girassol, e amendoim. O óleo de palma contém um teor de sólidos, que permite obter a textura exigida nos cremes de barrar, sem a necessidade de ser hidrogenado, originando a cristalização eficiente devido ao seu polimorfismo (Gunstone, 2011).

À mistura de óleos são adicionadas substâncias que conferem aos cremes de barrar propriedades nutricionais, de conservação ou melhoramento da aparência.

Os aditivos são classificados consoante a sua função (US 2003/0099755 A1 de Huizinga *et al.*, 2003; US 2007/0014911 A1 de Huizinga *et al.*, 2007): 1) Tecnológica - emulsionantes e lecitinas (mistura de fosfolípidos); 2) Conservação - antioxidantes; 3) Nutricional - vitaminas lipossolúveis; 4) Sensorial - aromatizantes e corantes que conferem o aroma e a cor da manteiga.

### 2.2.6. Microestrutura da emulsão.

Produtos com elevado teor lipídico como: manteiga, margarinas, cremes de barrar vegetais e similares, devem apresentar uma proporção adequada entre as fracções sólida e líquida, para que o produto tenha a textura e a funcionalidade (*i.e.*, espalhabilidade) desejada pelos consumidores (Toro-Vazquez *et al.*, 2000).

As características da microestrutura e a distribuição de tamanho de gota vão depender sempre da mistura de óleos (McKenna, 2003; Rosenthal, 1999).

A adição de emulsionantes (MAG's e DAG's) limitam o crescimento de cristais, melhorando as características viscoelásticas. A forma polimórfica exigida para a matéria gorda depende de qual vai ser o produto a processar, sabendo-se que gorduras com cristais na forma polimórfica  $\beta'$  são mais macias, propiciam boa espalhabilidade e cremosidade. Este polimorfo é a melhor opção para *shortenings* plásticos, e cremes de barrar, pois os cristais são pequenos e de tamanho uniforme, contribuindo para uma textura cremosa.

A forma polimórfica  $\beta$  produz cristais granulares largos, gerando produtos granulados e com baixo potencial de espalhabilidade (Herrera, 2005).

### 2.2.7. Inversão da emulsão. Criação de gotas de água.

A homogenização (agitação vigorosa) é essencial na formação de cristais de gordura para a desestabilização da emulsão e vai depender se os cristais de gordura estão no espaço intra-globular, ou na fase contínua. Os cristais de gordura presentes na fase contínua podem entrar em contacto com a interface, e adsorver na superfície da gota, estabilizando a emulsão (Johansson, *et al.*, 1995). Com o arrefecimento da emulsão, os cristais de gordura crescem e perfuram a interface entre dois glóbulos em colisão, agregando e, eventualmente conduzindo à inversão de fase (Mulder *et al.*, 1974). Quando o cristal saliente está melhor molhado pelo óleo, ao contrário da fase aquosa, resulta uma inversão de fase (Mulder *et al.*, 1981).

Durante o processamento e/ou armazenamento, a gordura intra-globular pode solidificar formando cristais que podem sobressair através da interface, provocando coalescência das gotas. A velocidade de quebra de uma emulsão é influenciada pela composição, condições ambientais (temperatura, pH) e condições de processamento.

### 2.2.8. Processamento dos cremes de barrar: Emulsificação. Cristalização de gorduras.

A descrição do processo de fabrico dos cremes de barrar foi elaborada tendo por base as patentes US 2003/0099755 A1; US 2006/0115574 A1 e US 2007/0014911 A1.

As diferenças entre os processos de fabrico correspondem a procedimentos realizados numa unidade industrial, para a obtenção das duas fases.

No processamento dos cremes de barrar são consideradas cinco etapas, como se pode verificar na figura 2.7:

1. Mistura de todos os ingredientes (fases aquosa e lipídica) e formação da emulsão.
2. Criação dos cristais de gordura - cristalização (*chilling*).
3. Manipulação dos cristais - trabalho mecânico e arrefecimento (*working*). (2. e 3. sistema Kombinator).
4. Criação das gotas de água - repouso (*resting*).
5. Embalamento.

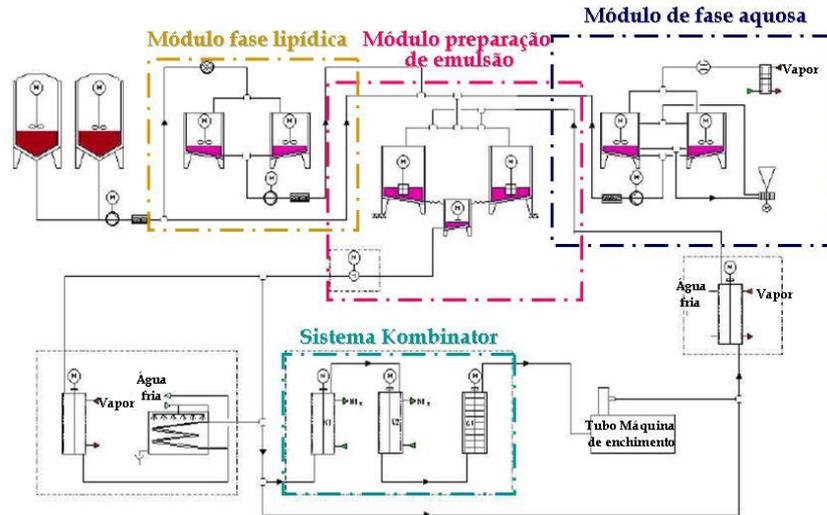


Figura 2.7: Esquema de uma unidade de processamento de cremes de barrar.

O processo de crescimento dos cristais é muito lento e, apesar de serem pouco numerosos, a gordura continuará a cristalizar na embalagem favorecendo a formação de uma rede cristalina com consistência granulosa (Silva *et al.*, 2008; Garti *et al.*, 2001). O processo de cristalização tem duas etapas: 1) a nucleação; 2) o crescimento dos cristais. A primeira etapa corresponde à formação de núcleos cristalinos obtendo-se um número elevado de núcleos através de arrefecimento rápido, originando gradientes de temperatura que conduzem à formação de pequenos cristais que servirão de núcleos. Na segunda etapa, se o arrefecimento for lento, formam-se cristais de grandes dimensões a partir de um pequeno número de núcleos. Se o arrefecimento for rápido, o grande número de núcleos formados vão contribuir para um aumento da viscosidade, reduzindo a mobilidade dos cristais (figura I.3 no Anexo I).

A mistura é conduzida, de acordo com os processos técnicos da arte, através de uma sequência de permutadores de calor, para ser arrefecida e trabalhada. A qualidade do produto final depende da etapa que ocorre no *votator*. Trata-se de um equipamento destinado ao arrefecimento e cristalização, constituído por um tambor com pás raspadoras interiores, arrefecidas por amoníaco. É um permutador de calor de superfície raspada (SSHE *scraped surface heat exchanger*), e corresponde às unidades A (figuras 2.8 e I.3 do Anexo I). As unidades C são permutadores rotativos de pinos estáticos. As unidades B são permutadores de tubo oco, tendo no seu interior chicanas ou pratos perfurados, e no exterior uma camisa de água tépida.

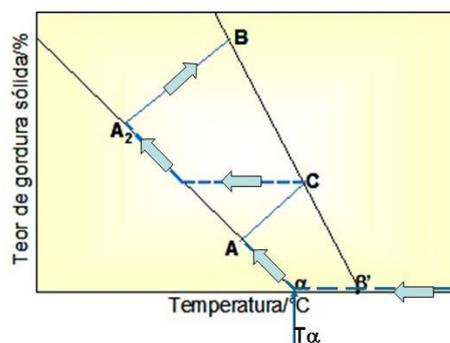


Fonte: <http://www.spx.com/en/gerstenberg-schroder/products>.

Figura 2.8: Fotografia e representação esquemática de permutadores SSHE.

É necessária a combinação de arrefecimento e de corte da fase lipídica super-arrefecida na unidade A, para se promover a formação de cristais de gordura à volta, e entre as gotas de água. Como a cristalização da gordura não é instantânea no interior da unidade A, é desejável algum tempo de residência durante o processamento. Por isso, os cremes de barrar arrefecidos repousam nas unidades B (ou C), permitindo o desenvolvimento da rede de cristal gordura, quer contínua, quer sob corte através de fluxo laminar (figura I.3 e tabela I.2 no Anexo I).

Na figura 2.9 é possível observar um diagrama de teor em gordura sólida *versus* temperatura, que ilustra um processo de fabrico característico dos cremes de barrar. Inicialmente, a mistura é arrefecida até ao ponto de cristalização  $\alpha$  ( $T\alpha$ ), no qual ocorre a cristalização da forma polimórfica  $\alpha$ . Depois de deixar a unidade A, ocorre re-cristalização adiabática a partir da transformação da forma polimórfica  $\alpha$  em  $\beta'$ , originando uma ligeira subida da temperatura. No entanto, podem formar-se novas *crystalites* se a temperatura de cristalização se mantiver abaixo da temperatura de cristalização da forma polimórfica  $\beta'$ . Um novo arrefecimento induz a formação de mais cristais  $\alpha$  e  $\beta'$ . Todos os cristais  $\alpha$  transformam-se em cristais  $\beta'$ . Não é possível extrair toda a energia térmica a partir da cristalização da emulsão numa única unidade A. Por isso, repetem-se as etapas de arrefecimento (A) e repouso (C), que podem ser combinadas, conforme é ilustrado na figura 2.9. Após este arrefecimento, o líquido sub-arrefecido é transportado para uma unidade de cristalização (B), onde a estrutura cristalina dos cremes de barrar continua a crescer, repousando até ficar suficientemente firme para ser embalada.



Fonte: adaptado de McKenna, 2003; Rosenthal, 1999.

Figura 2.9: Representação esquemática dos vários passos da cristalização da gordura durante o processamento de cremes de barrar num diagrama *SFC versus* temperatura.

Nas unidades de processamento de cremes de barrar a sequência das unidades A, B e C é diferente consoante a formulação do creme de barrar (*spread*) (figura I.3 no Anexo I). Essa sequência influencia a estrutura da emulsão, e conseqüentemente, o polimorfismo dos cristais vai ser influenciado por isso. Na tabela I.2 do Anexo I apresentam-se as condições de operação de duas formulações, conforme consta nas patentes US 2003/0099755 A1, US 2006/0115574 A1 e US 2007/0014911 A1.

### 2.2.9. Caracterização Físico-Química.

A Portaria nº 1548/2002 de 26 de Dezembro fixa as características dos cremes de barrar e outras emulsões gordas. Os parâmetros físico-químicos relevantes para o controlo de qualidade e segurança, de cremes de barrar, e margarinas, são regidos por normas ISO, normas portuguesas, métodos internos e especificações das próprias empresas. Os parâmetros físico-químicos são os seguintes: <sup>1)</sup> Índice de Peróxidos - Norma Portuguesa 904:1987; <sup>2)</sup> Índice de Iodo - Norma Portuguesa 941:1977; <sup>3)</sup> Teor de Humidade - Norma Portuguesa 2283:1984; <sup>4)</sup> Resíduo Seco Isento de Matéria Gorda - Norma Portuguesa 2283:1984; <sup>5)</sup> Teor de Cloretos - Norma Portuguesa 1509:1985 - método de Mohr; <sup>6)</sup> Teor de Matéria Gorda - Norma Portuguesa 2283:1984; <sup>7)</sup> Teor de Cinzas - Norma Portuguesa 2163:1983; <sup>8)</sup> Acidez Total - Norma Portuguesa 1712:1981; <sup>9)</sup> Determinação do pH - especificação interna; <sup>10)</sup> Pesquisa de Sorbato de Potássio - método interno.

No anexo IV são apresentadas as metodologias das análises físico-químicas efectuadas de acordo com as normas supracitadas.

### 2.3. ASPECTOS NUTRICIONAIS.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) aconselha que 30% da energia que se consome diariamente deve ser proveniente das gorduras. Os lípidos fornecem cerca de 9 kcal/g, as proteínas e os glícidos cerca de 4 kcal/g cada.

Alguns alimentos gordos são fontes de vitaminas lipossolúveis, e a ingestão de lípidos melhora a absorção dessas vitaminas. São essenciais para uma dieta equilibrada, pois fornecem os ácidos gordos essenciais (Strayer *et al.*, 2006).

As vitaminas lipossolúveis A, E, D e K são adicionadas aos alimentos gordos. As boas fontes de vitamina A são a manteiga, leite, margarina, iogurtes, queijo, e os produtos hortofrutícolas. Os óleos vegetais são uma fonte importante de vitamina E, podendo actuar como antioxidantes e redutores da absorção do colesterol. O óleo de soja é uma fonte alimentar de vitamina K. Os ácidos gordos essenciais como por exemplo, o ácido linoleico ( $\omega_6$ ) e linolénico ( $\omega_3$ ), não são sintetizados pelo organismo humano, sendo obtidos através da dieta alimentar e servem como substrato para a produção de ácidos gordos polinsaturados. O grupo dos ácidos gordos  $\omega_3$  está presente, principalmente, no pescado de águas frias e em menor quantidade nos óleos de frutos secos (nozes), nos óleos de soja e de canola.

Os TAG's são hidrolisados no trato intestinal em dois MAG's e ácidos gordos livres. Estes produtos da digestão juntamente com sais biliares agregam, e movem-se para a membrana da célula intestinal. Na parede intestinal, os MAG's e os ácidos gordos livres são recombinados para formar TAG's (Gidley, 2013).

Os TAG's são transportados no sangue como lipoproteínas, e armazenam-se no tecido adiposo, até serem necessários como fonte de energia.

As lipoproteínas podem ser classificadas como (ver figura 2.10):

*Lipoproteína de densidade muito baixa (VLDL-Very Low Density Lipoprotein):* contêm até de cerca de 50% TAG's, e cerca de 40% colesterol, e 10% de proteína.

*Lipoproteína de baixa densidade (LDL-Low Density Lipoprotein):* são a fracção de colesterol ligado às lipoproteínas plasmáticas de baixa densidade. Transportam o colesterol no sangue, depositando-o nas paredes dos vasos sanguíneos provocando endurecimento.

*Lipoproteína de densidade intermédia (IDL-Intermediate Density Lipoprotein):* são formadas durante o catabolismo da VLDL, são precursoras das LDL.

*Lipoproteína de alta densidade (HDL-High Density Lipoprotein)*: contêm o maior teor em proteínas, e o menor teor em TAG's e colesterol. Estas lipoproteínas circulam na corrente sanguínea. São responsáveis pelo transporte do colesterol em excesso da corrente sanguínea para o fígado, onde é catabolizado (Quiles *et al.*, 2006).

Os lípidos mono-insaturados e polinsaturados reduzem o colesterol quando substituem gorduras saturadas *trans*, na dieta alimentar (Hoenselaar, 2012).



Fonte: adaptado de [www.medscape.org](http://www.medscape.org).

Figura 2.10: Classificação de lipoproteínas.

Os elementos que constituem a parte insaponificável das gorduras integram um grupo denominado *esteróis*. O consumo de cremes de barrar, possuidores de teores elevados em ácidos gordos saturados, ácidos gordos mono-insaturados e polinsaturados na forma *trans*, pode aumentar o nível de colesterol no organismo. Daí a inovação em termos da existência no mercado, já há alguns anos, de produtos que contêm na sua formulação fitoesteróis.

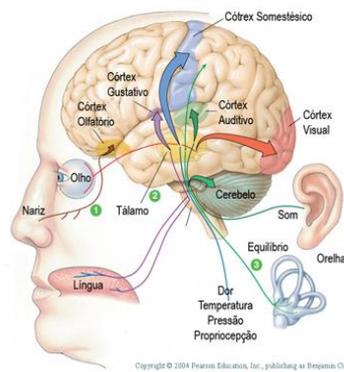
Segundo a US 2006/0115574 A1 de De Groot, a adição de esteróis vegetais (8% m/m), a produtos alimentares, poderá reduzir, em média 10%, o LDL.

## 2.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL.

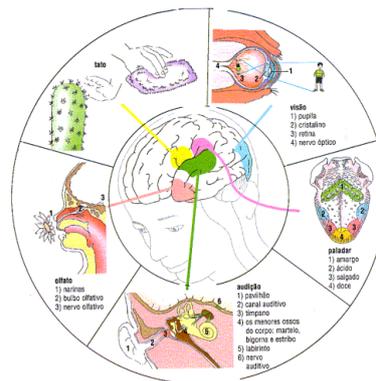
Os consumidores exigem cada vez mais produtos que possuam qualidades nutricionais positivas e, simultaneamente, propriedades sensoriais apelativas. Os novos alimentos *saudáveis* precisam ter características organolépticas agradáveis para alcançar sucesso no mercado, o que é acentuado pela grande e diversificada oferta de produtos alimentares (Martens, *et al.*, 2005).

### 2.4.1. Conceitos gerais e normas ISO.

A Análise Sensorial desde há muito usada com algum empirismo é, hoje em dia, definida de acordo com (IFT, 1981), como "( ... ) disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar as reacções às características dos alimentos e materiais tal como são percebidas pelos órgãos dos sentidos: visão (cor e forma); olfacto (cheiro e/ou aroma); gosto, sabor ou paladar (na língua as papilas gustativas - doce, salgado, ácido, amargo e umami); audição; tacto, pele, lábios e mucosas". Segundo Martins (1990) o julgamento pelos órgãos dos sentidos processa-se pela seguinte ordem: aparência, cheiro, textura, "flavour" (gosto e aroma).



Fonte: Cummings, 2004.



Fonte: Barros *et al.*, 2000.

Figura 2.11: Os órgãos dos sentidos *versus* avaliação sensorial.

De acordo com IFT (1981), os testes sensoriais classificam-se como:

*Afectivos*: Para painéis treinados e não-treinados. Avalia-se a preferência e/ou aceitação de um produto. Não é necessário um local específico para serem efectuados.

*Analíticos*: Para painéis treinados. Avaliam-se diferenças e semelhanças; identificam-se e quantificam-se as características sensoriais dos produtos. Necessitam de um local

específico para serem efectuados, ou seja, num laboratório de análise sensorial. De acordo com as normas prNP-4263 podem ser utilizados três tipos distintos de métodos de análise sensorial: *Discriminatórios-diferenciação*: Diferenças, Diferenças-preferências, Pareados, Duo-trio, Triangulares, Ensaio de classificação, Escalares; *Discriminatórios-sensitivos*: Sensitivos Limiar e Diluição; e *Descritivos*: Análise Descritiva Quantitativa (QDA), Perfil de *Flavour* e Perfil de Textura, Escalares.

O primeiro tipo referido, os testes de diferenciação, têm como objectivo encontrar ou não, diferenças sensoriais entre dois produtos. Para isso podem-se realizar ensaios diferentes tais como: ensaio de diferenciação por pares, ensaio triangular, ensaio duo-trio, ensaio "A" ou "não-A".

Os ensaios de classificação têm como objectivo estabelecer uma ordem quer seja baseada na intensidade e seu grau relativo a uma determinada propriedade, quer seja a sua distribuição em categorias nominais pré-determinadas, em categorias de uma escala ordinal ou ainda segundo atribuição de uma classificação numérica.

Louro *et al.* (1988) afirmam que a análise descritiva quantitativa designada por perfil pretende caracterizar determinados factores inerentes ao produto em causa ou à qualidade geral do mesmo, recorrendo a escalas múltiplas ou à forma gráfica. Os tipos de provas mais comuns são: perfil de textura, perfil de sabor e a análise quantitativa descritiva. Para todos eles é necessário proceder à escolha dos descritores e da escala de respostas a usar, e depois à selecção das medidas a utilizar. A análise quantitativa descritiva é uma forma de avaliação dos principais parâmetros que contribuem para a qualidade do alimento. São utilizadas escalas não estruturadas e o treino dos provadores é feito de modo participativo, devendo ser à partida pessoas com boas capacidades de percepção.

A avaliação é feita por painéis de provadores, que são formados em função do objectivo que se pretende. Existem dois tipos de painéis: não-treinados e treinados. Para cada tipo de painel existem testes sensoriais específicos, que exigem tratamento estatístico de resultados diferentes consoante o teste utilizado e, o local onde se efectuam as provas, sendo o número de provadores envolvido, também diferente.

O vocabulário utilizado é específico de acordo com a norma ISO 5492:2008.

A definição do perfil de textura rege-se pela norma ISO 11036:1994 (E).

#### 2.4.2. Conceito de cremosidade.

A grande maioria dos produtos com baixo teor lipídico que surgiram inicialmente no mercado tinham propriedades sensoriais indesejáveis, e a sua imagem perante os consumidores foi desfavorável. O conceito de *magro* ou *light* em produtos lácteos, para os consumidores, corresponde a menor palatibilidade do que os produtos do mesmo tipo, mas com um maior teor lipídico (Cardello, 1994; Tuorila *et al.*, 1994).

O significado de cremosidade em produtos alimentares é um conceito muito interessante e muito debatido no âmbito da análise sensorial, através das respostas de consumidores e painéis treinados (Frøst *et al.*, 2007). Alguns estudos mostraram que a cremosidade está, pelo menos parcialmente, relacionada com as sensações tácteis, ou seja, o conceito de cremoso está relacionado com atributos de textura (Szczeniak, 1979). O interesse real deste atributo na indústria alimentar justifica os numerosos trabalhos que se debruçam sobre o seu estudo. Jowitt (1974) definiu num glossário de terminologia da textura dos alimentos, o termo *cremoso* como: *propriedade textural que produz a sensação da presença de um líquido espesso, miscível e liso na cavidade oral.*

Kokini *et al.*, (1977) utilizaram um painel não treinado, que descreveu dez atributos de textura de produtos líquidos (mel e xaropes), com escalas de intensidade, no qual descreveram o atributo *cremoso* como *espesso, macio e escorregadio.*

De Wijk *et al.*, (2003) mostraram que o conceito de *cremosidade* estava relacionado com a percepção de gorduroso e de *flavour*. Solicitaram a um painel treinado um perfil sensorial de uma sobremesa e definiram o atributo *cremoso/macio* como *a gama de sensações tipicamente associadas ao teor de gordura, pleno e adocicado, compacto, suave, não áspero, não seco, com um revestimento aveludado (não oleoso).*

Frøst *et al.*, (2001) verificaram que havia uma correlação positiva entre a cremosidade e as pontuações de gordura do perfil sensorial de leites padrão.

Kirkmeyer *et al.*, (2003) conduziram um trabalho sobre o perfil de produtos lácteos comerciais e obtiveram respostas contraditórias dos atributos de textura *cremosos* e sabores *flavour cremosos*, em relação aos atributos de textura *aquosos* e *flavour aguado, suave.*

Weenen *et al.*, (2005) mostraram, que na degustação da sobremesa pudim de baunilha, o aroma induziu a uma diminuição da percepção de cremosidade.

Richardson-Harman *et al.*, (2000) apresentaram os resultados obtidos por um painel de consumidores ao avaliar a cremosidade de vários leites. As pontuações dos consumidores e os resultados sensoriais do painel treinado foram submetidos a uma análise de componentes principais (ACP). As dimensões influentes para a pontuação do atributo cremosidade estavam relacionadas com atributos de sabor do leite (nata, manteiga, baunilha) e atributos texturais (revestimento da boca, oleoso/gorduroso, escorregadio, viscosidade). Os resultados mostraram que as dimensões das pontuações de cremosidade explicam também pontuações de preferência, ou seja, a cremosidade parece ser um conceito integrado, que relaciona as propriedades texturais, de gordura e *flavour*, com a sensação agradável de carácter hedónico.

#### **2.4.3. Características sensoriais dos cremes de barrar *versus* microestrutura.**

As propriedades exigidas num creme de barrar são complexas e difíceis de obter, (ex. a sua aparência é determinada pela microestrutura). A arte da formulação de misturas de óleos está em encontrar o equilíbrio óptimo entre as várias exigências.

As propriedades reológicas macroscópicas, das redes cristalinas lipídicas destes produtos são também extremamente importantes nos atributos sensoriais, como espalhabilidade, sensação na boca e textura, sendo dependentes da resistência mecânica da rede cristalina (Piska *et al.*, 2006; Liang *et al.* 2006).

As propriedades de textura de um produto lipídico solidificado estão amplamente relacionadas com o tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma  $\beta'$  são mais macias, propiciam boa espalhabilidade e cremosidade. Contrariamente, a forma polimórfica  $\beta$  produz, tendencialmente, cristais granulares largos gerando produtos granulados e com baixo potencial de espalhabilidade (Sato, 2001).

O óleo de palma, com tendência natural de cristalização na forma  $\beta'$ , é uma opção atractiva para a produção de fases contínuas de produtos com características de espalhabilidade. Entretanto, devido à sua composição peculiar em TAG, e alto teor em DAG, apresenta baixa velocidade de cristalização e tendência ao pós-endurecimento. Quando usado isoladamente pode resultar uma estrutura final quebradiça.

A interesterificação, com adição de óleos láuricos, pode contribuir para a diminuição destes problemas (Lida *et al.*, 1998).

A sua consistência está relacionada com as suas propriedades mecânicas. Devem ter espalhabilidade razoável à temperatura ambiente, exibindo uma certa firmeza a temperaturas mais baixas. A propriedade mais importante num creme de barrar de mesa é, fundir-se rápida e completamente na boca. Se as gotas de água são muito pequenas ( $\cong 2 \mu\text{m}$ ), e os cristais também, o produto parecerá *cremoso* e *brilhante*. Se o tamanho das gotas aumenta, a superfície do produto torna-se áspera, e o produto parece mais escurecido. Os consumidores podem sentir cristais de gordura largos cujo tamanho é superior a  $20 \mu\text{m}$ , e o produto parecerá *granuloso*. Se a *concha* à volta das gotas de água não fundir à temperatura da cavidade bucal, entre  $33\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fase aquosa não se libertará na boca e o produto terá um sabor semelhante a cera, não havendo a percepção do sabor a sal existente nas gotas de água. As características organolépticas são, portanto, determinadas pela microestrutura. É importante conhecer a razão da gordura cristalizada *versus* óleo líquido.

O teor de gordura sólida - valor N (N-value) indica a quantidade de gordura presente no estado sólido, sendo expresso como uma percentagem em massa da gordura total existente. Quanto mais baixa for a temperatura maior será o valor-N (US 2007/0014911 A1 de Huizinga *et al.* 2007). A correlação entre a temperatura e o valor-N é denominada linha N (N-line) como se pode observar na figura 2.12. Pode ser alcançada uma boa espalhabilidade, com valores mais elevados de N's à temperatura de refrigeração ( $5 \text{ }^\circ\text{C}\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Obtém-se uma boa estabilidade com valores de N's mais elevados à temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C}\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Finalmente, consegue-se uma boa fusão na boca com valores de N's baixos, à temperatura da cavidade bucal entre  $33 \text{ }^\circ\text{C}\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

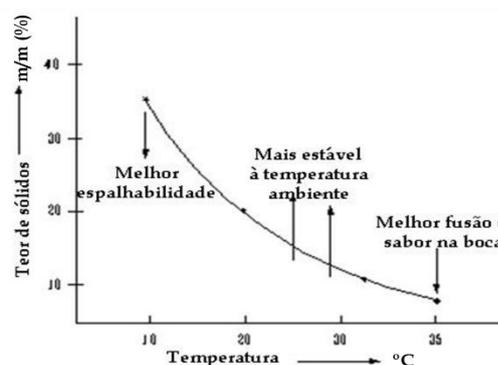


Figura 2.12: Comportamento cremes de barrar em função da temperatura *versus* N-values.

## 2.5. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.

### 2.5.1. Determinação da cor dos cremes de barrar.

Uma melhor compreensão da relação entre a aparência de uma emulsão, e a sua microestrutura, ajudará na formulação de emulsões de alta qualidade (McClements, 2002a; McClements, 2002b).

A aparência de um produto alimentar é a primeira impressão sensorial percebida pelos consumidores. É determinada por uma combinação de factores, incluindo a fonte luminosa, o observador e o tipo de superfície do material exposto, se é uma superfície boa reflectora, ou não.

Em 1931 a *Commission Internationale de L'Eclairage* (CIE) debruçou-se sobre o assunto na tentativa de sistematizar os métodos de avaliação da cor e considerou como elementos fundamentais: <sup>1)</sup> o *observador padrão* 2º (2 graus) (baseado no sistema *Triestímulos XYZ*); <sup>2)</sup> o *iluminante padrão* D65 - fonte luminosa com curvas espectrais características, cuja temperatura de cor é 6504 K, e é utilizado para representar a variação da luz solar ao longo do dia, na gama do visível do espectro, e também, na região UV até 300 nm.

Hoje em dia o sistema mais divulgado para medição objectiva de cor é o sistema CIE L\*a\*b\*, um espaço de cor uniforme. As coordenadas rectangulares são: L\* (*Value*) variação da luminosidade entre o preto (0) e o branco (100) claro e escuro; a\* coordenada da cromaticidade, e representa a cor em plano cromático, define a cor vermelha para valores positivos e a cor verde para valores negativos; b\* coordenada da cromaticidade, e representa a cor num plano cromático, define a cor amarela para valores positivos e a cor azul para valores negativos.

Por outro lado o sistema CIE L\*C\*H° é um sistema de coordenadas uniformes mas num espaço polar, resultando da conversão das coordenadas rectangulares em cilíndricas. As coordenadas cilíndricas são: L\* variação da luminosidade entre o preto (0) e o branco (100) claro e escuro (*Value*); C\* corresponde à pureza (quanto mais forte e brilhante é a cor, mais afastado está da origem das coordenadas, em que

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (2.4)$$

$$H^{\circ} \text{ corresponde à tonalidade (Hue) } H^{\circ} = \arctan(b^*/a^*) \text{ se } (a^*>0 \text{ e } b^*>0) \quad (2.5)$$

Na figura 2.13 apresentam-se estes dois espaços de cor.

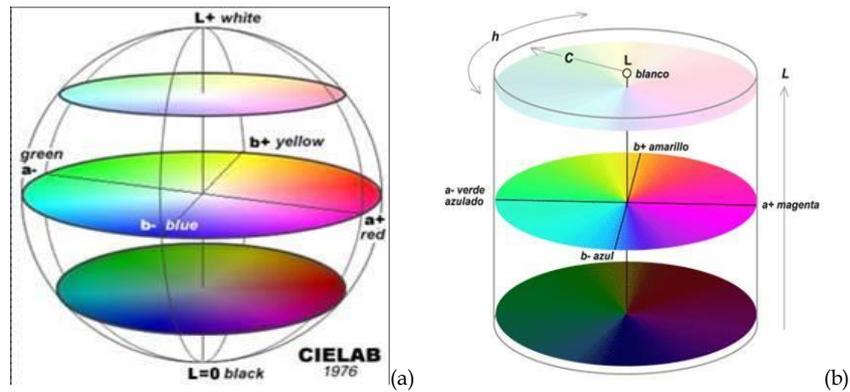


Figura 2.13: Espaços de cor (a) CIE L\*a\*b\*, coordenadas retangulares e (b) CIE L\*C\*H°, coordenadas cilíndricas.

### 2.5.2. Determinação da textura dos cremes de barrar.

Uma definição possível de textura consta da norma ISO 11036:1994: “A *textura* são todos os atributos mecânicos, geométricos e de superfície de um produto, perceptíveis por meios mecânicos, tácteis e quando apropriado, por receptores visuais e auditivos”.

Lawless *et al.* (1998) definiram a textura dos alimentos como “*todos os atributos reológicos e estruturais de um produto alimentar percebidos pelo tacto e na cavidade bucal*”.

Os consumidores avaliam a *firmeza* de um alimento na boca, como sendo a força necessária para se obter uma determinada deformação (Foedingen *et al.*, 2011).

A resposta do alimento à aplicação desta força é avaliada, organolépticamente, pela pressão exercida nos dentes, céu-da-boca e língua, para a determinação da textura do alimento.

Na tentativa de relacionar a avaliação feita pelo homem com as medições instrumentais Szczesniak (1963b) classificou as características texturais em três grupos:

- 1) Atributos mecânicos, apresentados na tabela 2.4;
- 2) Atributos geométricos: Granulometria – relacionado com a percepção da forma, do tamanho e a orientação das partículas;
- 3) e outros, nos quais incluiu as propriedades humectantes (teor de água) e o teor de gordura.

Tabela 2.4: Comparação dos atributos mecânicos com os sensoriais segundo Szczesniak (1963b).

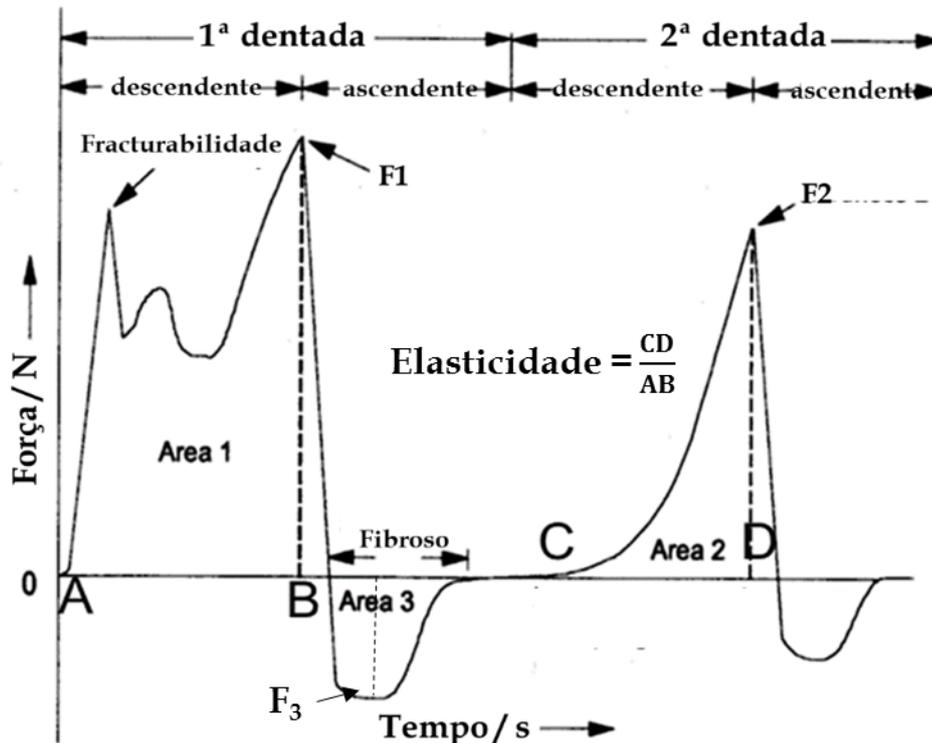
Propriedades	Físicas	Sensoriais
<b>Primárias</b>		
<b>Dureza</b>	Força necessária para provocar determinada deformação.	Força necessária para comprimir uma substância entre os dentes molares (sólidos) ou entre a língua e o palato (semi-sólidos).
<b>Coesividade</b>	Extensão da deformação do material antes da ruptura.	Grau de compressão da substância, entre os dentes antes de quebrar.
<b>Viscosidade</b>	Tensão aplicada / velocidade deformação.	Força necessária para remover um fluido de uma colher para a língua.
<b>Adesividade</b>	Trabalho necessário para superar as forças de atracção entre a superfície do alimento e a superfície de outro material em contacto com ele.	Força necessária para remover o material aderente à boca (palato) durante o processo normal de mastigação.
<b>Elasticidade</b>	Comportamento do material que volta à forma inicial depois de ser removida uma tensão.	Capacidade do produto voltar à forma inicial sem apresentar deformação.
<b>Secundárias</b>		
<b>Fracturabilidade</b>	Força para a qual o material fractura com elevado grau de dureza e baixo grau de coesividade.	Força para a qual o material desagrega racha ou fractura.
<b>Mastigabilidade</b>	Energia necessária para mastigar um alimento até estar em condições de engolir. Produto da dureza, coesividade e elasticidade.	Tempo necessário para mastigar uma amostra com uma intensidade de força aplicada constante, para que ele tenha a consistência adequada ao ser deglutido.
<b>Gomosidade</b>	Energia necessária para desintegrar um alimento semi-sólido até se poder deglutir. Produto com grau de dureza baixo e um grau elevado de coesividade.	Densidade (espessura) que persiste através do processo de mastigação.

Os ensaios que se podem efectuar dependem do tipo de produto alimentar pois as condições de compressão variam conforme a maior ou menor firmeza do alimento.

Bourne em 1978 (*in Bourne, 2002*) usou o ensaio *Texture Profile Analysis* (TPA), análise de perfil de textura, procedendo à compressão uniaxial de alimentos.

O objectivo principal deste ensaio de textura, denominado teste imitativo, serve para melhorar o conhecimento de características reológicas. Por outro lado, permite medir propriedades físicas, bem como entender as relações destas propriedades com a percepção mecânica da textura. Trata-se de dois ciclos de compressão ou penetração

sucessivos, com algum tempo de pausa, em que a velocidade de descida da sonda pode variar entre 10-250 mm/min.



Fonte: adaptado de Rosenthal 1999.

Figura 2.14: Exemplo de um ensaio TPA.

Uma das vantagens da utilização deste método é a possibilidade de se conseguir correlacionar alguns parâmetros instrumentais e a avaliação sensorial. Simula do ponto de vista reológico as sensações durante a mastigação e deglutição.

Os dois ciclos “duas dentadas” reproduzem a acção dos dentes incisivos e/ou molares, e os efeitos químicos e físicos da saliva no bolo alimentar.

O ensaio TPA pode, nalguns casos, substituir um painel de provadores na avaliação da textura do produto (Bourne, 2002; Szczesniak, 2002).

Segundo Szczesniak (1963a) os parâmetros de textura que podem ser obtidos através do ensaio TPA são:

*Fracturabilidade F* (N, g) – Define carácter quebradiço, crocante, frágil.

*Módulo Map* (N/s ou g/s) – declive da curva no 1º ciclo (rigidez do material).

*Dureza 1* =  $F_1$  (Firmeza, N ou g) - Força de compressão ou penetração no 1º ciclo. Define a dureza, suavidade, firmeza.

*Adesividade* =  $A_3$  ( $m^2$  ou  $mm^2$ ) - trabalho necessário para vencer as forças de atracção. Define o carácter pegajoso, adesivo.

*Força adesiva* =  $F_3$  (N ou g) - força negativa.

*Stringiness* (m ou mm) - Define o carácter fibroso.

*Dureza 2* =  $F_2$  (N ou g) - Força de compressão ou penetração no 2º ciclo.

*Springiness (elasticidade)* -  $CD/AB$ . Plasticidade e elasticidade (ver figura 2.14).

*Coesividade* =  $A_2/A_1$  - Força de ligação interna que define a estrutura dos alimentos.

*Gomosidade* (N ou g) -  $F_1 \times$  coesividade. Define o carácter gomoso, farinhento, pastoso.

*Mastigabilidade* (N ou g) -  $gomosidade \times$  elasticidade. Define a tenrura (*tender*), carácter mastigável (*chewiness*), tenaz.

# Capítulo 3

**Reologia. Ensaio reológico.**

**Reologia das emulsões.**

**Modelo de Palierne.**

### 3. REOLOGIA. ENSAIOS REOLÓGICOS. REOLOGIA DAS EMULSÕES. MODELO DE PALIERNE.

#### 3.1. REOLOGIA.

O termo reologia foi proposto pelo professor Bingham em 1929, segundo ele, *a reologia é a ciência que descreve as relações entre a história da tensão e a história da deformação de diversos materiais através de equações constitutivas*. Esta definição foi aceite quando a American Society of Rheology foi fundada em 1929. Alguns investigadores que contribuíram para a “história” da reologia foram Bingham (1922), Scott Blair (1949), Markowitz (1968), Bird *et al.* (1987), White (1990) e Tanner e Walters (1998).

Há numerosas áreas onde os parâmetros reológicos são necessários nas indústrias alimentares, desde o processamento, dimensionamento de equipamentos e tubagens, determinação das formulações no desenvolvimento de novos produtos, controlo de qualidade de produtos intermédios ou finais. Avaliação do tempo de prateleira. Avaliação da textura de alimentos, correlação com a avaliação sensorial. E determinação de funções materiais e constantes materiais reológicas.

A reologia permite-nos analisar quantitativamente o comportamento de um fluido, em interacção com o processamento, através da formulação e resolução de equações que descrevem o processo (Barnes *et al.*, 1989).

#### 3.1.1. Comportamento hookeano e newtoniano.

*Sólido elástico*: Em 1678 Robert Hooke, na obra “*True Theory of Elasticity*”, enunciou o princípio de que a deformação de qualquer corpo elástico (“mola”) é proporcional à tensão que a causou. O modelo mecânico que descreve este tipo de comportamento é o sólido de Hooke, normalmente representado por uma mola elástica.



Figura 3.1: Modelo mecânico para o sólido de Hooke - mola helicoidal.

O sólido de Hooke representa um sólido elástico ideal cuja resposta é instantânea.

Para uma deformação de extensão  $\varepsilon$ , a constante de proporcionalidade (constante material) é o módulo de Young,  $E$ .

$$\sigma_E = E\varepsilon \quad (3.1)$$

Para uma deformação de corte  $\gamma$ , a constante material é o módulo de distorção,  $G$ .

$$\sigma = G.\gamma \quad (3.2)$$

*Líquido viscoso:* Em 1687 Isaac Newton, nos “*Principia Mathematica Philisophiae naturalis*” formulou a hipótese que nos fluidos viscosos, a resistência ao escoamento em camadas contíguas era proporcional à diferença de velocidades relativas, isto é, ao gradiente de velocidade, em linguagem moderna (veja-se em Diogo, 2012a).

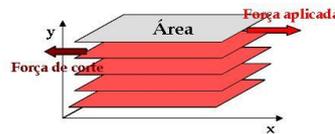


Figura 3.2: Escoamento Couette entre camadas contíguas (líquido newtoniano).

Num escoamento plano em que a componente  $x$  da velocidade depende da coordenada  $y$ , o gradiente de velocidade é

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} \quad (3.3)$$

Num líquido newtoniano a tensão tangencial é directamente proporcional ao gradiente de velocidade; o coeficiente de proporcionalidade  $\eta$  é a viscosidade newtoniana

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (3.4)$$

O modelo mecânico que pode descrever o líquido viscoso de Newton é o amortecedor viscoso, ilustrado na figura 3.3.

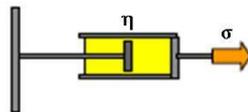


Figura 3.3: Modelo mecânico do amortecedor viscoso – líquido de Newton.

### 3.1.2. Comportamento viscoelástico.

Os materiais viscoelásticos exibem, simultaneamente, características de um sólido elástico e de um líquido viscoso. A resposta de um material viscoelástico não é, em geral, instantânea, e depende do tempo. Por essa razão, nos materiais viscoelásticos as constantes materiais são substituídas por funções materiais, dependentes do tempo (ou da frequência). O sólido elástico de Hooke e o líquido viscoso de Newton são casos limite do comportamento viscoelástico.

A caracterização geral do comportamento viscoelástico pode ser efectuada através de um número adimensional, o número de Deborah, definido como o quociente entre um tempo característico do material (tempo de relaxação  $\tau$ ) e o tempo da observação ( $T$ )

$$De = \frac{\tau}{T} \quad (3.5)$$

O sólido elástico de Hooke tem um tempo de relaxação infinito e corresponde ao limite  $De \rightarrow \infty$  (ou  $\log De \rightarrow \infty$ ) (figura 3.4a); o líquido viscoso de Newton tem um tempo de relaxação nulo e corresponde ao caso  $De \rightarrow 0$  (ou  $\log De \rightarrow -\infty$ ) (figura 3.4b). Os valores intermédios do número de Deborah ( $\log De \sim 0$ ) estão associados ao comportamento viscoelástico, e esse comportamento é tanto mais evidenciado quanto mais próximo de 1 for o valor do número de Deborah.

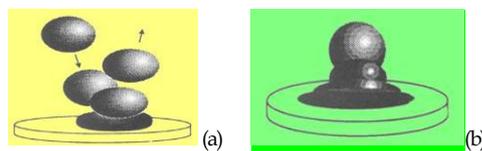


Figura 3.4: Tempos de observação: (a) curto; e (b) longo.

O comportamento reológico de corpos reais é muito variado e complexo. Por essa razão foram consideradas, sucessivamente, diversas equações constitutivas para descrever características distintas do comportamento viscoelástico.

No caso de materiais que apresentam comportamento viscoelástico linear, este pode ser descrito através de combinações de amortecedores de Newton e de molas de Hooke, em série e em paralelo, de modo análogo ao dos circuitos eléctricos. Os exemplos mais simples são o elemento de Maxwell (combinação de uma mola e um amortecedor em série) e o elemento de Kelvin-Voigt (combinação de uma mola e um amortecedor em paralelo).

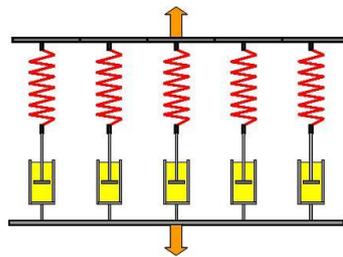


Fonte: Diogo, 2012b.

Figura 3.5: Elementos: (a) de Maxwell; e (b) de Kelvin-Voigt.

Dois modelos gerais bastante utilizados são o líquido viscoelástico linear generalizado e o sólido viscoelástico linear generalizado.

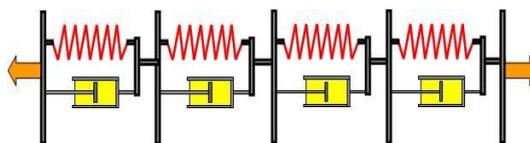
O modelo mecânico do líquido viscoelástico de Maxwell generalizado é representado por uma associação em paralelo de elementos de Maxwell



Fonte: Diogo, 2012b.

Figura 3.6: Esquema do modelo mecânico de Maxwell generalizado.

O modelo mecânico do sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt generalizado é representado por uma associação em série de elementos de Kelvin-Voigt:



Fonte: Diogo, 2012b.

Figura 3.7: Esquema do modelo mecânico de Kelvin-Voigt generalizado.

Considerando um material viscoelástico linear generalizado então:

❖ O conjunto discreto de tempos de relaxação é 
$$\tau_i = \frac{\eta_{0i}}{G_i} \quad (3.6)$$

❖ O conjunto discreto de tempos de retardação é 
$$\lambda_k = \frac{\eta_{0k}}{G_k} \quad (3.7)$$

As constantes materiais são:

$$\text{❖ O Módulo instantâneo} \quad G_0 = G(0) = \sum_i \frac{\eta_{0i}}{\tau_i} \quad (3.8)$$

$$\text{❖ A Viscosidade limite} \quad \eta_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = \int_0^{\infty} dt.G(t) \quad (3.9)$$

$$\text{❖ A Susceptibilidade instantânea} \quad J_g \equiv \frac{1}{G_0} \quad (3.10)$$

As funções materiais são:

$$\text{❖ O Módulo de relaxação} \quad G(t) = G_{eq} + \sum_i G_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.11)$$

$$\text{❖ A Viscosidade dependente do tempo} \quad \eta(t) = \int_0^t dt.G(t) \quad (3.12)$$

$$\text{❖ A Susceptibilidade mecânica} \quad J(t) = J_g + \frac{t}{\eta} + \sum_k \left\{ J_{dk} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_k}\right) \right] \right\} \quad (3.13)$$

Para um sólido viscoelástico linear é necessário ter em atenção que o módulo de equilíbrio é finito e não-nulo  $G_{eq} \neq 0$ , e a viscosidade limite é infinita,  $\frac{1}{\eta_0} = 0$ .

Para um líquido viscoelástico linear o módulo de equilíbrio é nulo,  $G_{eq} = 0$  e a viscosidade limite é finita  $\frac{1}{\eta_0} \neq 0$ .

(veja-se em Diogo, 2012b).

### 3.2. ENSAIOS REOLÓGICOS.

O material é estimulado quando é sujeito a ensaios reológicos. A resposta do material depende da função material que se pretende estudar e do tipo de ensaio.

Pode-se processar de duas formas:

- ❖ Deformação controlada.
- ❖ Tensão controlada.

Estabelecem-se relações entre a tensão, a deformação, a velocidade de deformação e o tempo. No comportamento viscoelástico linear pressupõe-se o seguinte:

- ⌘ A tensão é proporcional à deformação e sendo aplicada num ponto material, depende da história da deformação nesse ponto material.
- ⌘ A deformação de um ponto material depende da história da tensão aplicada a esse ponto material.
- ⌘ Os coeficientes elásticos são independentes da amplitude da deformação (ou da tensão).

Os ensaios reológicos podem ser realizados sob vários tipos de regime:

- ⌘ Estático: em que o estímulo e a resposta são independentes do tempo.
- ⌘ Transitório: no qual a resposta depende explicitamente do tempo.
- ⌘ Estacionário: o estímulo e a resposta não dependem explicitamente do tempo.
- ⌘ Dinâmico: em que o estímulo (deformação ou tensão) é uma função periódica do tempo. Pode haver acomodação, ou seja, a resposta apresenta uma dependência do tempo igual à do estímulo, e as funções materiais são independentes do tempo.

Tabela 3.1: Ensaios reológicos e funções materiais.

Regime	Deformação controlada	Tensão controlada
Transitório	Relaxação - $G(t)$	Fluência - $J(t)$
Dinâmico	Dinâmico-mecânico $G'(\omega), G''(\omega)$	Dinâmico-mecânico $J'(\omega), J''(\omega)$
Estacionário	Escoamento $\eta(\dot{\gamma}), N_1(\dot{\gamma}), N_2(\dot{\gamma})$	Escoamento $\eta(\dot{\gamma}), N_1(\dot{\gamma}), N_2(\dot{\gamma})$
Curvas-mestras	Espectro de relaxação - $H(\tau)$	Espectro de retardação - $L(\lambda)$

Fonte: Diogo, 2013.

### 3.2.1. Deformação controlada.

Aplica-se uma deformação previamente definida, e mede-se o estado de tensão causado na amostra.

#### 3.2.1.1. Ensaio transitório - relaxação de tensões.

Num ensaio de relaxação de tensão controla-se a deformação e mede-se a tensão em função do tempo.

O módulo de relaxação é 
$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (3.14)$$

Nas figuras 3.8 e 3.9 podem observar-se exemplos de ensaios transitórios onde são representados, o módulo de relaxação e a viscosidade em função do tempo, respectivamente.

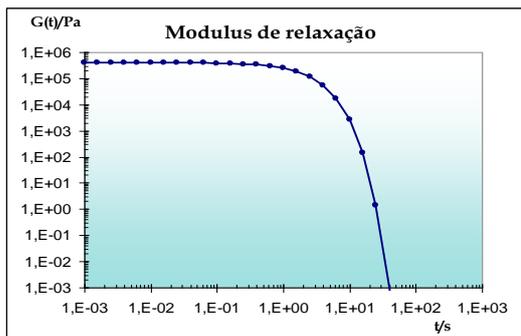


Figura 3.8: Ensaio de relaxação - módulo de relaxação  $G(t)$ .

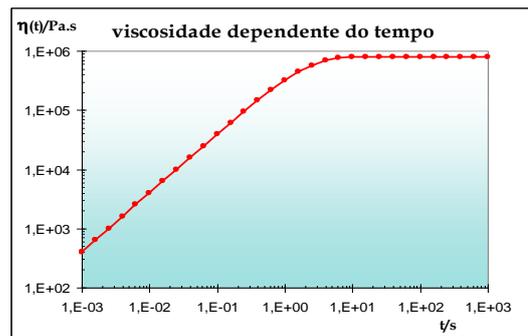


Figura 3.9: Ensaio de relaxação - Viscosidade em função do tempo  $\eta(t)$ .

#### 3.2.1.2. Ensaio dinâmico-mecânico.

Num líquido viscoelástico linear é válido o princípio de sobreposição de Boltzmann. Considerando uma deformação sinusoidal (frequência  $\omega$ ) e a amplitude  $\gamma_\omega$ , a deformação em função do tempo é dada por:

$$\gamma(t) = \gamma_\omega \cdot \exp(i\omega t) \quad (3.15)$$

A tensão é uma função periódica do tempo, com frequência ( $\omega$ ) igual à frequência da deformação aplicada dada pelo produto

$$\sigma(t) = \sigma_\omega \cdot \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (3.16)$$

em que  $\sigma_\omega$  é a amplitude das oscilações da tensão ( $\delta$  incremento).

Define-se então *viscosidade complexa* pela equação:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta'(\omega) - i.\eta''(\omega) = |\eta(\omega)| \cdot \exp(i.(\delta - \frac{\pi}{2})) \quad (3.17)$$

em que  $\eta'(\omega)$  e  $\eta''(\omega)$  são as componentes real e imaginária, respectivamente.

Na figura 3.10 é ilustrado um exemplo de um ensaio dinâmico onde é representada a variação das componentes da viscosidade complexa em função da frequência.

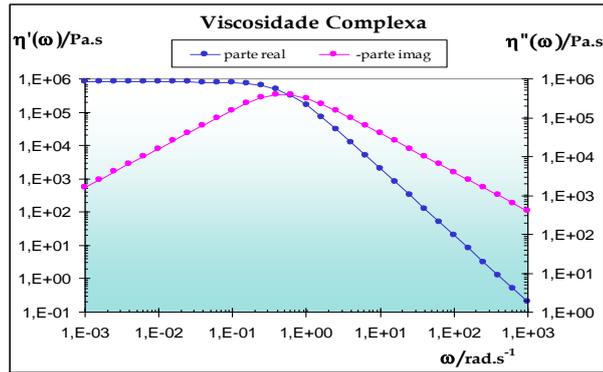


Figura 3.10: Ensaio dinâmico – viscosidade complexa em função da frequência.

O *módulo complexo* é:  $G^*(i\omega) = i\omega.\eta(i\omega) = G'(\omega) + i.G''(\omega) = |G(\omega)| \cdot \exp(i.\delta) \quad (3.18)$

Cujas componentes real e imaginária são, respectivamente,  $G'(\omega)$  o módulo elástico (ou conservativo) e  $G''(\omega)$  o módulo viscoso (ou dissipativo).

A tangente de perdas é a razão entre os dois módulos:  $\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (3.19)$

Na figura 3.11 é apresentado um exemplo de um ensaio dinâmico.

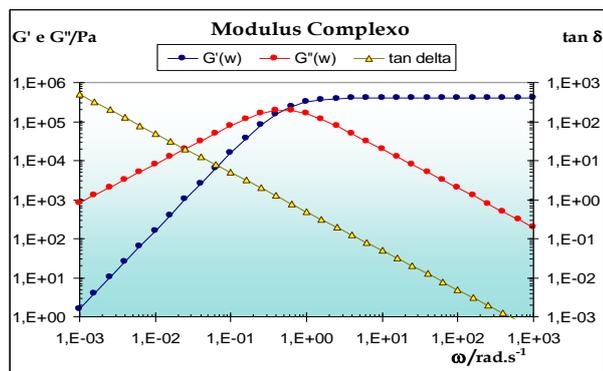


Figura 3.11: Ensaio dinâmico – Módulos conservativo ( $G'$ ) e dissipativo ( $G''$ ), e  $\tan \delta$ .

Fazendo a mudança de variável, ( $t-t'$ ) e considerando a frequência constante e fixa

$$G^*(i\omega) = i\omega \cdot \eta(i\omega) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_\omega}{\gamma_\omega} \cdot \exp(i \cdot \delta) \quad (3.20)$$

sendo a expressão final

$$\sigma(\omega) = G(i\omega) \cdot \gamma(\omega) \quad (3.21)$$

(veja-se em Diogo, 2013).

### 3.2.1.3. Espectro de relaxação.

O *espectro de relaxação* é o conjunto dos tempos de relaxação e respectivas amplitudes. Para uma distribuição contínua de n tempos de relaxação o *espectro de relaxação contínuo* do material é  $H(\tau)$ , então

$$G(t) = \int_0^{+\infty} \frac{d\tau}{\tau} \cdot H(\ln \tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.22)$$

onde  $H(\ln \tau)$  é o *espectro logarítmico de relaxação*.

O espectro de relaxação (discreto) do material é o conjunto dos N tempos de relaxação e respectivas amplitudes  $\{\tau_i, G_i\}$ , sendo

$$H(\tau) = \sum_{i=1}^N G_i \cdot \tau_i \cdot \delta(\tau - \tau_i) \quad (3.23)$$

Considerando uma deformação sinusoidal, a relação entre o módulo complexo e o módulo de relaxação é

$$G^*(\omega) = i\omega \cdot \int_0^{\infty} dt \cdot G(t) \cdot \exp(-i\omega \cdot t) \quad (3.24)$$

A transformada de Carson-Laplace da função viscosidade dependente do tempo é

$$\eta(t) = \int_0^t dt' \cdot G(t') \xrightarrow{\text{TCL}} \frac{\eta(\omega)}{i\omega} = \int_0^{\infty} dt \cdot \eta(t) \cdot \exp(-i\omega \cdot t) \quad (3.25)$$

A *viscosidade complexa* é a transformada de Carson-Laplace do módulo de relaxação

$$G(t) \xrightarrow{\text{TCL}} \eta(\omega) = \int_0^{\infty} dt \cdot G(t) \cdot \exp(-i\omega \cdot t) \quad (3.26)$$

Para um conjunto discreto de tempos de relaxação então temos:

$$G(t) = \sum_i G_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \xrightarrow{\text{TCL}} \eta(\omega) = \sum_i \frac{G_i \cdot \tau_i}{1 + i\omega \cdot \tau_i} \quad (3.27)$$

Considerando a equação (3.20) e substituindo na equação anterior obtém-se:

$$G^*(\omega) = \sum_i G_i \cdot \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i} \quad (3.28).$$

As duas componentes do módulo complexo têm as equações seguintes:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} dt.G(t).\sin(\omega t) \quad (3.29).$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} dt.G(t).\cos(\omega t) \quad (3.30).$$

### 3.2.2. Tensão controlada.

Controla-se a história da tensão aplicando uma tensão previamente definida, e medem-se as deformações em função do tempo.

#### 3.2.2.1. Ensaio transitório – ensaio de fluência.

Num ensaio de fluência controla-se a tensão e mede-se a deformação, para um degrau de tensão.

A susceptibilidade mecânica é dada por  $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}$  (3.31)

A deformação em função do tempo é

$$\gamma(t) = J_g \cdot \sigma(t) + \frac{1}{\eta} \int_{-\infty}^t dt' \cdot \sigma(t') + \int_{-\infty}^t dt' \cdot J_d(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} \quad (3.32)$$

instantânea
viscosa
retardada

Na figura 3.12 é exemplificado um ensaio de fluência onde é representada *susceptibilidade mecânica*  $J(t)$  em função do tempo.

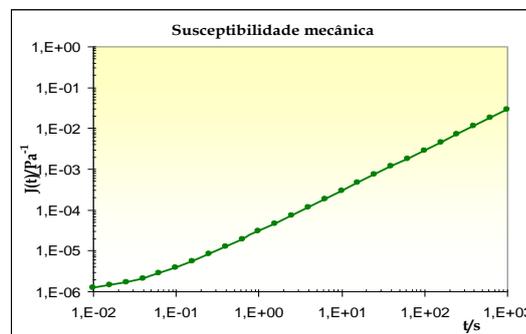


Figura 3.12: Ensaio de fluência - susceptibilidade mecânica em função do tempo.

### 3.2.2.2. Espectro de retardação.

O *espectro de retardação* é o conjunto dos  $n$  tempos de retardação e respectivas amplitudes. Para uma distribuição contínua de  $n$  tempos de retardação o *espectro de retardação contínuo* do material é  $L(\lambda)$ . Sendo  $L(\ln \lambda)$  o *espectro logarítmico de retardação*,  $J_d(t)$  então é

$$J_d(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d \ln \lambda \cdot L \cdot (1 - e^{-t/\lambda}) \quad (3.33)$$

O conjunto dos  $n$  tempos de retardação e respectivas amplitudes dos processos de retardação  $\{\lambda_k, J_k\}$  constitui o *espectro de retardação* (discreto) do material

$$L(\lambda) = \sum_{k=1}^n J_k \cdot \lambda_k \cdot \delta(\lambda - \lambda_k) \quad (3.34)$$

A *susceptibilidade mecânica* é dada por (3.13) e a *susceptibilidade mecânica retardada* é

$$J_d(t) = \sum_i J_i \cdot (1 - e^{-t/\lambda_i}) \quad (3.35)$$

A *susceptibilidade (mecânica) instantânea* é  $J_g = \lim_{t \rightarrow 0} [J(t)]$  (3.36)

A *susceptibilidade mecânica de equilíbrio em regime estacionário* é  $J_e^0 = \lim_{t \rightarrow 0} \left[ J(t) - \frac{t}{\eta} \right]$  (3.37)

(veja-se em Diogo, 2013).

### 3.2.2.3. Ensaio dinâmico-mecânico.

Considerando uma tensão sinusoidal aplicada  $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp(i\omega \cdot t)$  e por integração:

$$\sigma(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \cdot \sigma(\omega) \cdot \exp(+i\omega \cdot t) \iff \sigma(\omega) = \int_0^{\infty} dt \cdot \sigma(t) \cdot \exp(-i\omega \cdot t) \quad (3.38)$$

Substituindo e fazendo uma mudança de variável para a deformação, e fazendo a troca na ordem de integração obtém-se  $\gamma(\omega) = J(\omega) \cdot \sigma(\omega)$  (3.39)

A *Susceptibilidade mecânica complexa* é  $J^*(i\omega) = J'(\omega) - i \cdot J''(\omega) = |J(i\omega)| \cdot \exp(-i \cdot \delta)$  (3.40)

ou  $J^*(i\omega) = J_g + \frac{1}{i\omega \cdot \eta} + J_d(\omega)$  (3.41)

O *Módulo dinâmico* (ou complexo) é  $G^*(i\omega) = \frac{1}{J^*(i\omega)}$  (3.42)

Na figura 3.13 é ilustrado um exemplo de um ensaio dinâmico.

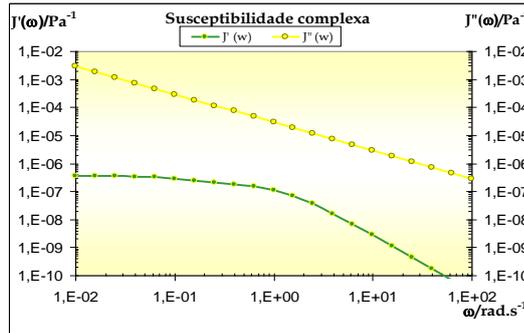


Figura 3.13: Ensaio dinâmico - componentes da susceptibilidade complexa em função da frequência.

### 3.2.3. Comportamento não-newtoniano.

Um fluido cuja viscosidade depende explicitamente da velocidade de deformação  $\dot{\gamma}$ , ou da tensão  $\sigma$ , e eventualmente do tempo, não obedece à Lei de Newton, denominando-se fluido não-newtoniano. Observam-se dois tipos de comportamento:

*Reofluidificante* – a viscosidade diminui quando a velocidade de deformação aumenta, ou seja, há fluidificação, por de duas formas possíveis: *em corte* ou *em extensão*.

*Reoespessante* - a viscosidade aumenta quando a velocidade de deformação aumenta, ou seja, há espessamento, por de duas formas possíveis: *em corte* ou *em extensão* (Diogo *in* Castro *et al.*, 2001).

Podem ser considerados alguns tipos de sistemas como:

*Monofásicos* – soluções poliméricas, e fundidos poliméricos. A distribuição de velocidades condiciona a *estrutura* do líquido em escoamento e representa-se a viscosidade em função da velocidade de deformação  $\eta(\dot{\gamma})$ .

*Multifásicos* – dispersões coloidais e emulsões. Há diversos parâmetros microestruturais da fase dispersa tais como o tamanho (e a forma) das gotas, que dependem fortemente do valor da tensão na interface. O valor local da tensão condiciona a microestrutura do sistema e representa-se a viscosidade em função da tensão de corte  $\eta(\sigma)$  (Diogo *in* Castro *et al.*, 2001).

A equação geral para a viscosidade dependente da velocidade de deformação é

$$\sigma = \sigma_0 \cdot [1 - \exp(-b \cdot \dot{\gamma})] + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} + \frac{\sigma_1 \cdot \lambda \cdot \dot{\gamma}}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a]^{(1-n)/a}} \quad (3.43)$$

em que  $\sigma_0$  é a tensão de cedência;  $b$  é o coeficiente de atenuação introduzido por Papanastasiou (Papanastasiou, 1987) para atenuar a descontinuidade na curva de escoamento  $\sigma$  versus  $\dot{\gamma}$  em fluidos que aparentem possuir tensão de cedência;  $\eta_\infty$  é o valor assintótico da viscosidade para

velocidades de deformação elevadas;  $\eta_0 = \eta_\infty + \sigma_1 \cdot \lambda$  é a viscosidade limite;  $\lambda^{-1}$  é o valor do gradiente de velocidade que marca a transição entre o patamar newtoniano para pequenas velocidades de deformação e a região de notório comportamento não-newtoniano, pode ser considerado como marcando o *limite superior do patamar newtoniano*.

A partir da expressão geral (3.43), para um fluido com tensão de cedência nula  $\sigma_0 = 0$  obtém-se

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\sigma_1 \cdot \lambda}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a]^{(1-n)/a}} \quad (3.44)$$

Se o comportamento for newtoniano, para  $(\lambda \cdot \dot{\gamma}) \ll 1$  e com  $\sigma_1 \cdot \lambda \equiv \eta_0 - \eta_\infty$  temos  $\sigma \equiv \eta_0 \cdot \dot{\gamma} \Rightarrow \eta = \eta_0$ .

Se o comportamento for não-newtoniano e  $(\lambda \cdot \dot{\gamma}) \approx 1$ , fazendo  $\sigma_1 \cdot \lambda \equiv \eta_0 - \eta_\infty$  a equação (3.43) reduz-se à equação constitutiva

$$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a]^{(1-n)/a}} \quad (3.45)$$

Se o comportamento for em pseudo-lei de potência em que  $(\lambda \cdot \dot{\gamma}) \gg 1$  a equação é

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.46)$$

Na figura 3.14 apresenta-se uma curva de viscosidade e escoamento para um fluido com tensão de cedência nula.

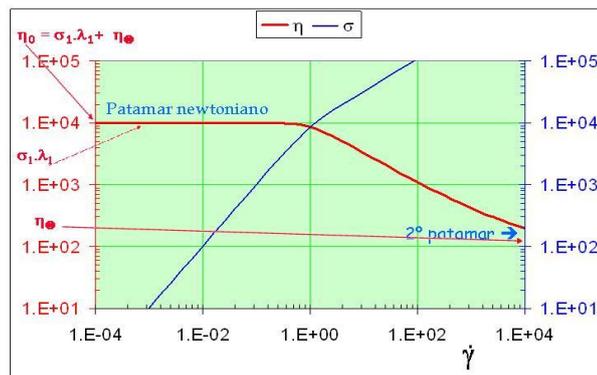


Figura 3.14: Viscosidade e tensão em função da velocidade de deformação para fluido com tensão de cedência nula.

### 3.3. INTERCONVERSÃO DE FUNÇÕES MATERIAIS.

As expressões que traduzem o princípio de sobreposição de Boltzman para o caso em que o estímulo (tensão ou deformação) é aplicado no instante  $t = 0$  são as seguintes:

$$\sigma(t) = \gamma(0).G(t) + \int_0^t dt'.G(t-t').\frac{d\gamma(t')}{dt'} \quad (3.47)$$

$$\gamma(t) = \sigma(0).J(t) + \int_0^t dt'.J(t-t').\frac{d\sigma(t')}{dt'} \quad (3.48)$$

As respectivas transformadas de Laplace são:

$$\tilde{\sigma}(s) = \gamma(0).\tilde{G}(s) + \tilde{G}(s).[s.\tilde{\gamma}(s) - \gamma(0)] = \tilde{G}(s).s.\tilde{\gamma}(s) \quad (3.49)$$

$$\tilde{\gamma}(s) = \sigma(0).\tilde{J}(s) + \tilde{J}(s).[s.\tilde{\sigma}(s) - \sigma(0)] = \tilde{J}(s).s.\tilde{\sigma}(s) \quad (3.50)$$

Substituindo (3.49) em (3.50), vem:  $s^2.\tilde{G}(s).\tilde{J}(s) = 1 \Rightarrow s.\tilde{G}(s) = \frac{1}{s.\tilde{J}(s)}$  (3.51)

Na escala temporal, a relação entre o *módulo de relaxação* e a *susceptibilidade mecânica* é

$$\int_0^t dt'.G(t').J(t-t') = \int_0^t dt'.G(t-t').J(t') = t.$$

Para um líquido viscoelástico de Maxwell generalizado com N tempos de relaxação, e o módulo de relaxação  $G(t)$  a respectiva transformada de Laplace é dada por

$$\tilde{G}(s) = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\left(s + \frac{1}{\tau_i}\right)} = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \cdot \tau_i}{(1 + s \cdot \tau_i)} \quad (3.52)$$

Relembrando a equação (3.26), a transformada de Carson-Laplace do módulo de relaxação  $G(t)$  é a viscosidade complexa:  $\eta(i.\omega) \equiv \tilde{G}(i.\omega) = \int_0^{\infty} dt.G(t).exp(i\omega.t)$ . Pela transformada de Carson-

Laplace de  $G(t)$  obtém-se o  $\tilde{G}(s)$ , e substituindo ( $s = i.\omega$ ):

$$\tilde{G}(i.\omega) \equiv \eta(i.\omega) = \frac{G(i.\omega)}{i.\omega} \quad (3.53)$$

A transformada de Carson-Laplace de  $J(t)$ , designada por  $\tilde{J}(s)$ , é

$$\tilde{J}(s) = \frac{J_e}{s} + \frac{1}{\eta.s^2} - \sum_{k=1}^n \frac{J_k.\lambda_k}{s.(1 + \lambda_k.s)} \quad (3.54)$$

A transformada de Carson-Laplace da derivada da susceptibilidade mecânica em função do tempo está relacionada com a susceptibilidade mecânica complexa  $J(i.\omega)$

$$J(i.\omega) = i.\omega.\tilde{J}(i.\omega) = J_g + \int_0^{\infty} dt. \frac{dJ(t)}{dt} \cdot \exp(-i\omega.t) \quad (3.55)$$

Tendo em atenção o espectro de relaxação (discreto) do material e a equação (3.24)

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \cdot \tau_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.56)$$

O espectro de relaxação (discreto) de um líquido viscoelástico linear é constituído por N tempos de relaxação discretos  $\tau_i$  [ $i = 1, \dots, N$ ] ( $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \dots > \tau_{N-1} > \dots > \tau_N$ ).

O espectro de retardação (discreto) é constituído por (N-1) tempos de retardação  $\lambda_k$  [ $k = 1, \dots, (N-1)$ ] ( $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_{N-2} > \lambda_{N-1} > \dots > \lambda_N$ ).

Para um líquido viscoelástico de Maxwell, a susceptibilidade mecânica dependente do tempo  $J(t)$  inclui (N-1) tempos de retardação

$$J(t) = J_e^0 + \frac{t}{\eta} - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_k}\right) \quad (3.57)$$

A susceptibilidade mecânica de equilíbrio em regime estacionário considerando (3.37)

$$J_e^0 = \lim_{t \rightarrow 0} \left[ J(t) - \frac{t}{\eta} \right] = J_g + \sum_{k=1}^n J_k \quad (3.58)$$

A susceptibilidade mecânica retardada considerando (3.35) converte-se em

$$J_d(t) = J(t) - J_g - \frac{t}{\eta} = \sum_{k=1}^n J_k \cdot (1 - e^{-t/\lambda_k}) \quad (3.59)$$

### 3.3.1. Interconversão $G \rightarrow J$ - Ensaios transitórios.

O espectro discreto de relaxação  $\{G_i, \tau_i\}$  supostamente conhecido, pode ser proveniente de um ajuste a resultados experimentais. Calculam-se as amplitudes  $G_i$ , uma vez conhecidos os conjuntos dos tempos de relaxação  $\{\tau_i\}$  e de retardação  $\{\lambda_k\}$ .

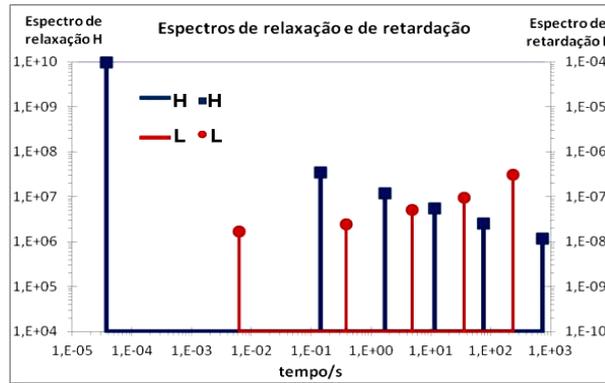
Os valores discretos do espectro de relaxação permitem calcular de imediato as seguintes constantes materiais  $J_g$ ,  $\eta_0$ , e  $J_e^0$ , usando as equações seguintes:

$$\frac{1}{J_g} = G_0 = G_1 + G_2 + \dots + G_{n+1} \quad (3.60)$$

$$\eta_0 = G_1 \cdot \tau_1 + G_2 \cdot \tau_2 + \dots + G_{n+1} \cdot \tau_{n+1} \quad (3.61)$$

$$J_e^0 \eta^2 = G_1 \cdot \tau_1^2 + G_2 \cdot \tau_2^2 + \dots + G_{n+1} \cdot \tau_{n+1}^2 \quad (3.62)$$

A figura 3.15 ilustra a verificação destas condições nos espectros de relaxação e retardação.



Fonte: Diogo, 2013.

Figura 3.15: Verificação dos espectros de relaxação e de retardação.

A equação (3.52) permite calcular  $\tilde{G}(s)$  e atendendo à equação (3.51),  $\tilde{J}(s)$  pode escrever-se da forma seguinte:

$$\tilde{J}(s) = \frac{1}{s^2 \cdot \tilde{G}(s)} = \frac{1}{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{s + \frac{1}{\tau_i}}} \quad (3.63)$$

Dá origem a

$$\tilde{J}(s) = \frac{\prod_{i=1}^N \left( s + \frac{1}{\tau_i} \right)}{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N G_i \cdot \prod_{k \neq i}^N \left( s + \frac{1}{\tau_k} \right)} \quad (3.64)$$

Os  $N-1$  tempos de retardação  $\{\lambda_k\}$  são quantidades desconhecidas. Os seus valores podem ser calculados por aproximação de (3.64) aos valores de  $\tilde{G}(s)$  provenientes do ajuste aos resultados experimentais do módulo de relaxação  $G(t)$ . Os valores das correspondentes amplitudes  $\{J_k\}$  podem ser calculados pela decomposição de  $\tilde{J}(s)$  em fracções simples considerando a equação (3.64), onde as quantidades a determinar são os  $\{J_k, \lambda_k\}$ . A viscosidade  $\eta$  e a susceptibilidade mecânica em equilíbrio estacionário  $J_e^0$  podem calcular-se a partir do espectro de relaxação.

$$\tilde{J}(s) = \frac{J_g \prod_{i=1}^N \left( s + \frac{1}{\tau_i} \right)}{s^2 \cdot \prod_{i=1}^{N-1} \left( s + \frac{1}{\lambda_i} \right)} \quad (3.65)$$

Com substituições de variáveis obtém-se a equação final para a susceptibilidade mecânica em equilíbrio em regime estacionário

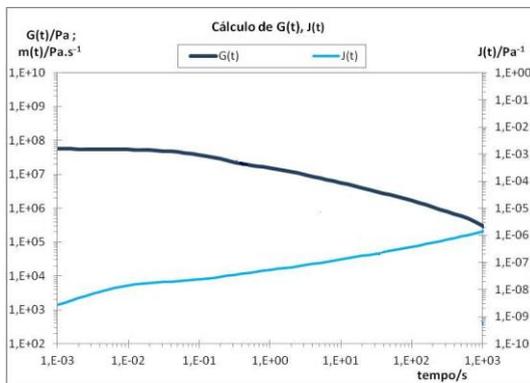
$$J_e^0 = + \frac{1}{G_0} \cdot \frac{\prod_i^N \left(1 + \frac{1}{\tau_i}\right)}{\prod_i^{N-1} \left(1 + \frac{1}{\lambda_i}\right)} - \frac{1}{\eta} + \sum_k \frac{J_k}{\left(1 + \frac{1}{\lambda_k}\right)} \quad (3.66)$$

### 3.3.2. Interconversão G → J - Ensaio dinâmicos.

Uma vez determinados os valores óptimos das amplitudes e dos tempos de relaxação,  $\{G_i, \tau_i\}$  com  $(i = 1, \dots, n+1)$ , podem ser obtidos os valores do módulo de relaxação  $G(t)$  e de outras funções viscoelásticas materiais, tais como o módulo complexo  $G(i\omega)$  equação (3.28) e a viscosidade complexa  $\eta(i\omega)$  equação (3.27). As duas componentes do módulo complexo  $G'(w)$  e  $G''(w)$  serão calculadas pelas equações (3.29) e (3.30), respectivamente. A susceptibilidade mecânica complexa  $J(i\omega)$  é dada pela equação

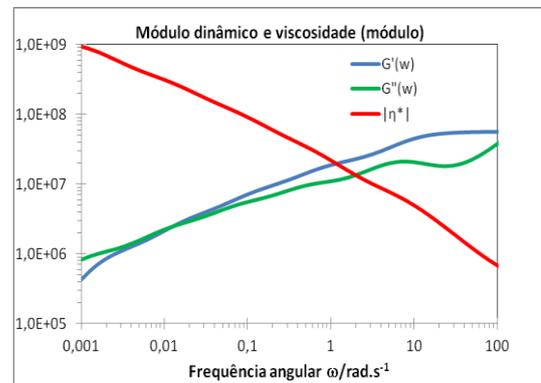
$$J(i\omega) = J_g + \frac{1}{i\omega \cdot \eta_0} + \sum_k \frac{j_k}{1 + i\omega \cdot \lambda_k} \quad (3.67)$$

As figuras seguintes ilustram os resultados do cálculo das funções materiais referidas.



Fonte: Diogo, 2013.

Figura 3.16: Módulo de relaxação  $G(t)$  e susceptibilidade mecânica  $J(t)$ .



Fonte: Diogo, 2013.

Figura 3.17: Módulo dinâmico e módulo da viscosidade complexa em função da frequência.

### 3.4. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS – EMULSÕES ALIMENTARES.

As emulsões alimentares são pela sua composição e estrutura materiais complexos, que podem exibir uma vasta gama de diferentes comportamentos reológicos. Variando a partir de fluidos de baixa viscosidade (ex. leite e néctares de frutas), para géis viscoelásticos (ex. iogurte e sobremesas) e os mais complexos, os semi-sólidos (ex. margarina e manteiga). Nos últimos anos tem-se assistido ao desenvolvimento de várias teorias com o objectivo de descrever e prever o comportamento reológico de diversos produtos, bem como de novas metodologias experimentais que podem ser utilizadas para quantificar a sua textura e funções materiais.

Na explicação do comportamento reológico das emulsões continuam a ser usados os modelos do sólido ideal, líquido ideal e plástico ideal, em combinações de dois ou mais destes modelos (Foedingen *et al.*, 2011).

#### 3.4.1. Empacotamento das partículas no interior do sistema.

O comportamento reológico de uma dispersão coloidal é influenciado pelo empacotamento das partículas no interior do sistema. Depende também da gama de valores da fracção volúmica da fase dispersa ( $\Phi$ ) e, das interacções coloidais de longo alcance. Existem vários sistemas:

1. Diluídos ( $\Phi < 0,05$ ): as partículas estão distantes umas das outras, não havendo interacção entre elas. Dominam as forças brownianas. A viscosidade da emulsão é relativamente baixa, sendo dominada pela viscosidade da fase contínua.
2. Concentrados ( $0,05 < \Phi < 0,49$ ): há interacções hidrodinâmicas e colisões entre as partículas, dificultando o seu movimento. A viscosidade da emulsão aumenta com a concentração das partículas.
3. Parcialmente *cristalinos* ( $0,49 < \Phi < 0,54$ ): as partículas estão separadas em duas fases distintas; uma fase *cristalina* com um empacotamento de partículas muito agregado; uma fase *fluida*, com um empacotamento de partículas móveis livres.
4. Vítreo ( $0,58 < \Phi < 0,64$ ): o movimento das partículas é muito restrito. As partículas podem ser consideradas aprisionadas numa *gaiola* (*cages*), onde podem vibrar, mas não se podem mover facilmente entre si. Este tipo de emulsão pode exibir ambos os comportamentos do tipo sólido

para tensões de corte baixas; ou tipo líquido para valores de tensões de corte acima da tensão de cedência crítica.

5. *Cristalinos* ( $\Phi > 0,64$ ): as partículas são empacotadas de forma muito próxima não podendo mais submeter-se a movimentos vibratórios, ou de translação. Este tipo de dispersão coloidal comporta-se como um sólido elástico (McClements, 2005).

As fracções volúmicas críticas descritas acima são geralmente diferentes para emulsões alimentares reais. Neste caso as partículas são fluidas e não sólidas e, por conseguinte, deformáveis, devido a vários tipos de forças coloidais atractivas e repulsivas que actuam entre as gotas.

#### Emulsões diluídas com partículas esféricas fluidas.

Em escoamento, o líquido da gota pode circular, porque é arrastado pelo líquido externo (fase contínua ou matriz). A diferença de velocidade entre os líquidos de ambos os lados da interface da gota é menor do que para uma partícula sólida, isto significa que se perde menos energia devido ao atrito, ou seja, a viscosidade deste sistema multifásico é inferior. Quanto maior for a viscosidade do fluido dentro de uma gota, maior tendência tem para actuar como uma esfera rígida e, conseqüentemente, maior será a viscosidade da emulsão.

Como é do conhecimento geral, as gotas de emulsões alimentares são revestidas por uma camada de moléculas de emulsionante que formam uma membrana viscoelástica. Essa membrana retarda a transferência da tensão tangencial a partir da fase contínua, para a gota impedindo o fluxo do fluido no interior da gota (Pal, 2011). Este fenómeno pode ser devido à viscoelasticidade inerente da membrana interfacial (p. ex. proteínas ou polissacáridos), ou devido ao efeito de Gibbs-Marangoni (p. ex. tensioactivos) (Walstra *et al.*, 1998).

No caso das emulsões o/a a viscosidade da fase dispersa é superior à viscosidade do líquido da matriz. No caso das emulsões a/o, a viscosidade da fase dispersa é inferior à viscosidade do líquido da matriz (Derkach, 2009).

#### Emulsões diluídas com partículas elipsoidais rígidas.

Em muitas emulsões alimentares as partículas podem ter a forma de elipsoides, por exemplo, gotas floculadas, gotas parcialmente cristalinas, cristais de gordura, cristais de gelo, ou moléculas de biopolímeros (Dickinson, 1992).

Um elipsoide é caracterizado pela sua razão axial  $r_p = a/b$ , em que **a** é o eixo maior e **b** representa o eixo menor. O perfil do fluxo de um fluido em torno de uma partícula elipsoidal provoca um maior grau de dissipação de energia, do que em torno de uma partícula esférica. A viscosidade aumenta, porque o volume hidrodinâmico é maior. A influência deste efeito no volume hidrodinâmico depende da rotação e da orientação da partícula. A orientação da partícula elipsoidal no escoamento é regulada, pelo equilíbrio entre as forças hidrodinâmicas que actuam sobre ela, e o seu movimento de rotação (browniano). As forças hidrodinâmicas favorecem o alinhamento das partículas ao longo da direcção do fluxo, reduzindo a dissipação de energia. Por outro lado, o alinhamento das partículas opõe-se ao seu movimento de rotação. A relação entre estes factores pode ser determinada por um número adimensional, o número de Peclet,

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}}{D_R} \quad (3.67)$$

$D_R$  é o coeficiente rotacional de difusão (browniano), o qual depende da forma da partícula (Macosko, 1994):

Para esferas rígidas

$$D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R^3} \quad (3.68)$$

Para elipsóides rígidos

$$D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R^3} (\ln 2r_p - 0,5) \quad (3.69)$$

Quando  $Pe \ll 1$  domina o movimento de rotação e as partículas têm tendência para rodar livremente no líquido. Este tipo de comportamento é observado quando as partículas são pequenas, e a velocidade de deformação e a viscosidade do fluido circundante são baixas. Quando  $Pe \gg 1$ , dominam as forças hidrodinâmicas e as partículas alinham-se no sentido do escoamento (figura 3.18).

Este tipo de comportamento é observado quando as partículas são grandes, e a velocidade de deformação e a viscosidade do líquido circundante são elevadas (McClements, 2005).

Os movimentos moleculares têm maior visibilidade apenas para partículas pequenas. Deve-se ter em consideração a transição para as gotas cujo tamanho é da ordem de grandeza do nm (Derkach, 2009).

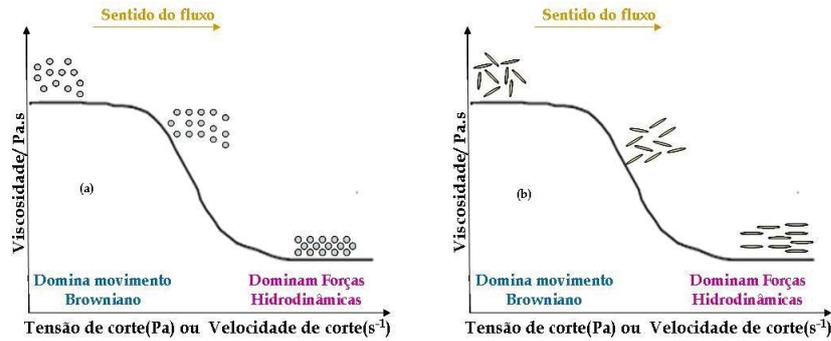


Figura 3.18: Comportamento reofluidificante em sistemas coloidais: (a) organização espacial de partículas esféricas; (b) alinhamento direccional de partículas elipsoidais.

### Emulsões diluídas com partículas floculadas.

As propriedades reológicas de emulsões alimentares são dominadas pelo facto das gotas serem floculadas. É conveniente caracterizar estes sistemas como sendo, ou fortemente floculados, ou fracamente floculados, dependendo da força de atracção entre as gotas dentro da flocos (Dickinson, 2012).

As emulsões diluídas com gotas floculadas são aglomerados que estão tão afastados que não interagem entre si devido às forças coloidais, ou forças hidrodinâmicas. Os flocos aprisionam parte da fase contínua dentro da sua estrutura e, por conseguinte, têm uma fracção volúmica efectiva maior do que a fracção volúmica das gotas singulares. Para velocidades de deformação baixas, as forças hidrodinâmicas não são suficientemente fortes para romper os entrelaçamentos que ligam as partículas entre si. Os flocos comportam-se como partículas com um tamanho e forma fixos. A viscosidade limite inicial é constante e elevada, correspondendo ao 1º patamar newtoniano. À medida que a velocidade de deformação aumenta, as forças hidrodinâmicas já são suficientemente elevadas para provocar a deformação dos flocos (alongam e alinham-se no sentido do fluxo), evoluindo para uma ruptura parcial. A ruptura dos flocos diminui a sua fracção volúmica eficaz contribuindo para a diminuição da viscosidade da emulsão. Observa-se comportamento reofluidificante (figura 3.19). Por fim, a viscosidade atinge um valor constante para velocidades de deformação muito elevadas. A taxa de formação de flocos é igual à taxa de ruptura dos mesmos. Trata-se da viscosidade limite final constante, correspondendo ao 2º patamar newtoniano.

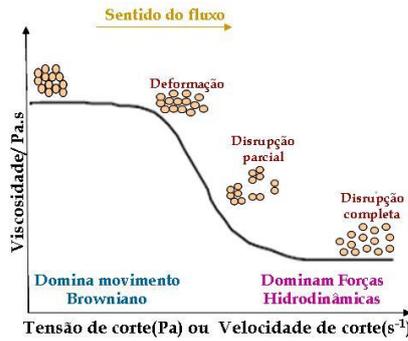


Figura 3.19: Emulsão com gotas floculadas, exibindo comportamento reofluidificante.

Segundo Pal (Pal, 2011) em algumas emulsões pode ser observado um comportamento muito complexo. Uma emulsão que contenha gotas que são fracamente floculadas exibe comportamento reofluidificante para velocidades de deformação relativamente baixas. Contudo, denotam comportamento reoespessante quando a velocidade de deformação é superior a um nível crítico, para o qual as gotas têm energia suficiente para superar a barreira de energia até um mínimo primário. O valor desta velocidade de deformação crítica aumenta à medida que a altura da barreira de energia aumenta. O conhecimento do potencial do par inter-gotas é, portanto, extremamente útil para a compreensão e previsão do comportamento reológico de emulsões alimentares floculadas.

#### Emulsões com fase contínua semi-sólida.

O comportamento reológico de emulsões alimentares a/o é geralmente dominado pelas propriedades da fase contínua, e portanto, as suas propriedades podem ser descritas por teorias desenvolvidas para redes de agregados de cristais de gordura, ou moléculas de biopolímero. É fundamental que a manteiga, a margarina, e os cremes de barrar com baixo teor lipídico, conservem a sua forma quando são retirados do frigorífico. No entanto, devem apresentar uma boa espalhabilidade. O comportamento deste tipo de produto é atribuído à presença de uma rede tridimensional de agregados de cristais de gordura. As tensões de corte baixas não são suficientemente grandes para romper as ligações que mantêm os cristais agregados em conjunto e, por isso, o produto exibe comportamento tipo sólido elástico. Acima da tensão de cedência, se a tensão de corte aplicada for suficientemente grande para que haja ruptura, e para que exista escoamento de camadas de cristais de gordura umas sobre as outras, o produto apresenta comportamento tipo líquido viscoso (Tzoumaki, *et al.*, 2011; Chung, *et al.*, 2013).

Quando a tensão é removida, os cristais de gordura recuperam as suas ligações, e o produto recupera o seu comportamento elástico ao fim de algum tempo. O desenvolvimento de um produto com estas características reológicas envolve uma selecção cuidadosa, mistura de vários óleos alimentares, bem como de controlo do arrefecimento e condições de escoamento utilizadas durante a sua fabricação.

### 3.4.2. Factores principais que influenciam o comportamento reológico de uma emulsão.

No comportamento reológico das emulsões é necessário ter atenção vários factores, a saber: <sup>1)</sup> a fracção volúmica da fase dispersa, e a natureza deformável das gotas, em particular das gotas grandes, no caso da fracção volúmica ( $\Phi$ ) ser elevada; <sup>2)</sup> a viscosidade da fase contínua; <sup>3)</sup> o tamanho de gota e a sua distribuição; <sup>4)</sup> as interacções coloidais; e <sup>5)</sup> a carga das gotas.

Quando os factores acima mencionados são tidos em consideração, o comportamento reológico de toda a emulsão pode ser tratado de uma forma semelhante como no caso das suspensões, e podem ser aplicadas as mesmas técnicas (Tadros, 2010).

#### Fracção volúmica da fase dispersa.

O primeiro trabalho desenvolvido sobre a viscosidade de dispersões foi publicado em 1906 por Einstein. Ele percebeu que a viscosidade ( $\eta$ ) aumenta com a fracção volúmica ( $\Phi$ ) da fase dispersa. Propôs uma equação para as variações de  $\eta(\Phi)$  considerando uma suspensão diluída monodispersa com gotas esféricas, num fluido newtoniano:

$$\eta(\Phi) = \eta_0(0)(1 + [\eta]\Phi) \quad (3.70)$$

Determinou  $[\eta] = 2,5$  (índice de viscosidade intrínseca).

Contudo, para fracções volúmicas mais elevadas a viscosidade aumenta de forma mais acentuada. Acima de uma fracção volúmica crítica (ou de empacotamento) da fase dispersa ( $\Phi_c$ ), as gotas estão empacotadas de forma muito próxima, de tal modo que não podem fluir facilmente entre si, deformando-se. Consequentemente, a viscosidade aumenta acentuadamente, e a emulsão apresenta características viscoelásticas semelhantes a um gel. A natureza exacta da dependência da  $\eta(\Phi)$  é determinada, principalmente, pela natureza das interacções coloidais entre as gotas.

Quando existem forças repulsivas ou atractivas relativamente fortes entre as gotas, a fracção volúmica efectiva pode ser muito maior do que  $\Phi$ , aumentando muito a viscosidade da emulsão (Macosko, 1994).

#### Viscosidade da fase contínua.

Em termos teóricos, a viscosidade de uma emulsão é directamente proporcional à viscosidade da fase contínua (equação (3.70)). Consequentemente, qualquer alteração no comportamento reológico dessa fase terá uma influência correspondente sobre o comportamento reológico de toda a emulsão. No caso de emulsões alimentares com concentrações  $\Phi < \Phi_C$ , a maneira mais eficaz para modificar o comportamento reológico é pela adição de espessantes, ou gelificantes. São geralmente incorporados polissacáridos e proteínas na fase aquosa das emulsões alimentares, com o intuito de modificar a textura ou melhorar a estabilidade. No caso dos cremes de barrar, o seu comportamento reológico depende: da composição da fase lipídica; das características da rede de cristal de gordura presentes na fase lipídica; da manipulação da estrutura; das interacções dos cristais de gordura e das alterações de temperatura.

#### O tamanho de gota e sua distribuição.

O comportamento reológico da fase dispersa tem pouca influência sobre o comportamento reológico de emulsões alimentares fluidas, porque as gotas estão cobertas por uma membrana viscoelástica que induz comportamento semelhante a esferas rígidas (Tzoumaki, *et al.*, 2011).

A influência do tamanho de gota e a distribuição do tamanho de gota, no comportamento reológico de uma emulsão está dependente de  $\Phi$  e da natureza das interacções coloidais. Quando estas últimas não são significativas, é o tamanho de gota da emulsão que domina a importância relativa de movimento browniano e os efeitos da tensão de corte (Macosko, 1994).

Segundo Pal (Pal, 1996), o movimento browniano só é significativo em emulsões com concentrações de gota relativamente elevadas ( $\Phi > 0,45$ ). A influência do tamanho de gota na viscosidade da emulsão terá menor importância para tensões de corte mais elevadas, em que as forças hidrodinâmicas dominam sobre os efeitos do movimento browniano (figuras 3.18 e 3.19). O tamanho médio de gota e o grau de poli-dispersividade têm uma influência significativa no comportamento reológico de emulsões concentradas para valores de  $\Phi \geq \Phi_C$ .

### Interacções coloidais.

A natureza das interacções coloidais entre as gotas de uma emulsão é um dos factores determinantes no seu comportamento reológico. Considerando uma fracção volúmica eficaz da fase dispersa ( $\Phi_{ef}$ ) cuja equação é

$$\Phi_{ef} = \Phi \left( 1 + \frac{\delta}{r} \right)^3 \quad (3.71)$$

Quando as interacções são de longo alcance e repulsivas  $\Phi_{ef}$  pode ser maior do que a  $\Phi$  (real), de modo que a viscosidade da emulsão aumenta. Quando as interacções entre as gotas são suficientemente atractivas, a  $\Phi_{ef}$  da fase dispersa aumenta devido à floculação das gotas, resultando num aumento da viscosidade da emulsão.

As propriedades reológicas de uma emulsão dependem, portanto, da magnitude relativa e de alcance das interacções atractivas (forças de van der Waals, hidrófobas e depleção), e repulsivas (eletrostáticas, estéreas e flutuação térmica) entre as gotas (Masalova *et al.*, 2011).

A manipulação das interacções coloidais entre as gotas pode ser utilizada para controlar eficazmente as propriedades reológicas das emulsões alimentares. A floculação das gotas pode ser induzida pela adição de biopolímeros para causar a floculação de ligação, ou por alteração do pH, ou da força iónica, de forma a reduzir a repulsão electrostática (Dickinson, 1996; McClements 2005).

### Carga das gotas.

Muitas emulsões alimentares contêm gotas que têm carga eléctrica devido à adsorção de iões de componentes tensoactivos, tais como tensoactivos iónicos, proteínas ou polissacáridos.

A carga das gotas pode influenciar as propriedades reológicas de uma emulsão devido a vários efeitos: 1) electro-viscoso primário; 2) electro-viscoso secundário; e 3) electro-viscoso terciário (McClements 2005).

À medida que o pH, ou a força iónica da fase aquosa se altera, as interacções electrostáticas entre as cadeias de biopolímeros adsorvidos na interface pode conduzir a um aumento ou, a uma diminuição na espessura da camada adsorvida. Se o pH ou a força iónica da fase aquosa forem alterados, e a repulsão electrostática entre as gotas já não for suficiente para superar as interacções atractivas, as gotas floculam. As gotas floculadas provocam um aumento apreciável da viscosidade da emulsão e, conseqüentemente, aquela exhibe comportamento reofluidificante.

### 3.4.3. Descrição das propriedades reológicas de emulsões de fluidos newtonianos.

A descrição das propriedades reológicas de emulsões sugere certas semelhanças com o comportamento de suspensões, em casos limite para as emulsões quando a viscosidade das gotas aumenta. Portanto, as etapas fundamentais que estão relacionadas com suspensões representam a base da teoria e tratamento de dados experimentais para as emulsões (Sein *et al.*, 2002).

No caso emulsões diluídas, a abordagem geral para resolver o problema do movimento das gotas de líquido de viscosidade  $\eta_{dr}$ , dentro de outro líquido de viscosidade  $\eta_0$ , é análoga à da aproximação da análise teórica, da qual resultou a equação de Stokes para o movimento de queda de uma esfera sólida num fluido viscoso

$$v_{St} = \frac{2\Delta\rho g R^2}{9\eta_0} \quad (3.72)$$

Em 1911 Hadamard e Rybczynski (*in* Landau 1987) de forma independente, e quase simultaneamente, obtiveram uma solução para o problema. A expressão final denominada equação Hadamard-Rybczynski, relaciona a velocidade de sedimentação/elevação da gota de líquido ( $V$ ) num meio líquido infinito sob a acção da diferença de densidade  $\Delta\rho$ , e têm-se:

$$V = \frac{2\Delta\rho g R^2}{3\eta_0} \frac{\eta_0 + \eta_{dr}}{2\eta_0 + 3\eta_{dr}} = \frac{2\Delta\rho g R^2}{3\eta_0} \frac{1 + \lambda}{2 + 3\lambda} \quad (3.73)$$

onde  $\lambda = \eta_{dr}/\eta_0$  é a razão entre as viscosidades dos dois líquidos.

Esta equação é válida sob as seguintes condições limite: <sup>1)</sup> O fluxo é laminar ( $Re \ll 1$ ); <sup>2)</sup> Não existem fronteiras exteriores do espaço onde o fluxo ocorre, e a velocidade *no infinito* é igual a zero; <sup>3)</sup> Não há dependência do tempo; <sup>4)</sup> Não existem interacções dinâmicas entre as gotas. Se a viscosidade de um líquido numa gota for muito mais elevada do que a viscosidade de um meio contínuo ( $\eta_{dr} \gg \eta_0$ ), considera-se a queda de uma esfera rígida. Neste caso, a equação (3.73) reduz-se à lei de Stokes (3.72), ocorrendo transição natural a partir de emulsões o/a para suspensões. No caso das emulsões a/o, o processo é inverso.

Taylor (Taylor, 1932) propôs uma equação para  $\eta_r(\Phi)$  (aproximação linear)

$$\eta_r = 1 + 2,5 \frac{2\eta_0 + 5\eta_{dr}}{5(\eta_0 + \eta_{dr})} \Phi = 1 + \frac{1 + 2,5\lambda}{1 + \lambda} \Phi \quad (3.74)$$

Para  $\eta_{dr} \gg \eta_0$  considera-se a emulsão semelhante a uma suspensão (modelo de Einstein).

Se  $\eta_{dr} \ll \eta_0$  considera-se a emulsão semelhante a uma espuma e, nesta situação:  $\eta_r = 1 + \Phi$ .

Oldroyd (Oldroyd, 1953) analisou a situação combinando a acção de ambas as viscosidades, sendo a equação final, neste caso

$$\eta_r = 1 + \frac{\eta_0 + 2,5\eta_{dr} + \frac{2\eta_s + 3\eta_d}{3}}{\eta_0 + \eta_{dr} + \frac{2(2\eta_s + 3\eta_d)}{5R}} \Phi \quad (3.75)$$

A equação (3.75) é a solução mais geral e rigorosa para o problema de viscosidade das emulsões diluídas formadas por dois líquidos newtonianos, numa aproximação linear. As emulsões constituídas por fluidos newtonianos exibem uma contribuição elástica para baixas velocidades de deformação. É o caso das emulsões alimentares que exibem comportamento elástico forte, após homogeneização. Esta elasticidade inesperada provém de forças interfaciais. Estas forças minimizam a superfície entre os dois líquidos, da mesma forma que equilibram a deformação das gotas durante o fluxo em estado estacionário. Consequentemente, uma emulsão de dois líquidos newtonianos pode apresentar um comportamento viscoelástico.

Oldroyd (Oldroyd, 1955) propôs uma equação diferencial (3.76) para descrever as propriedades viscoelásticas de uma emulsão. Considerou a relaxação das gotas e três parâmetros: a viscosidade limite da emulsão  $\eta_0$ , um tempo de relaxação  $\tau_1$  e um tempo de retardação  $\tau_2$

$$\sigma + \tau_1 \frac{d\sigma}{dt} = \eta_0 \tau_2 \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \quad (3.76)$$

Os três parâmetros são descritos pelas equações:

$$\eta_0 = \eta_M \left[ 1 + \frac{2 + 5\lambda}{2 + 2\lambda} \Phi + \frac{5(2 + 5\lambda)^3}{10(1 + \lambda)^2} \Phi^2 \right] \quad (3.77a)$$

$$\tau_1 = \frac{\eta_M R}{\alpha} \frac{(16 + 19\lambda)(3 + 2\lambda)}{40(1 + \lambda)} \left[ 1 + \frac{(16 + 19\lambda)}{5(1 + \lambda)(3 + 2\lambda)} \Phi \right] \quad (3.77b)$$

$$\tau_2 = \frac{\eta_M R}{\alpha} \frac{(16 + 19\lambda)(3 + 2\lambda)}{40(1 + \lambda)} \left[ 1 - \frac{3(16 + 19\lambda)}{10(1 + \lambda)(3 + 2\lambda)} \Phi \right] \quad (3.77c)$$

R - raio das gotas,  $\alpha$  - tensão interfacial, e  $\lambda = \eta_{dr}/\eta_0$  é a razão das viscosidades dos dois líquidos.

Segundo Landau (Landau, 1987) a viscosidade de uma emulsão diluída de gotas esféricas que não interagem entre si é dada pela equação:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \left[ \frac{\eta_0 + 2,5\eta_l}{\eta_0 + \eta_l} \right] \Phi \right) \quad (3.78)$$

onde  $\eta_l$  é a viscosidade do líquido nas gotas. Para gotas contendo líquidos com viscosidade

elevada ( $\eta_l/\eta_0 \gg 1$ ) a viscosidade da emulsão aproxima-se do valor 2,5 (modelo de Einstein). Para gotas contendo fluidos com viscosidade baixa ( $\eta_l/\eta_0 \ll 1$ ), então a viscosidade da emulsão aproxima-se do valor 1. Pode-se esperar que a viscosidade de emulsões alimentares (o/a) ou (a/o) estejam algures entre estes dois extremos, dependendo das viscosidades das fases dispersa e contínua.

Derkach *et al.* (2009) consideraram métodos de medição de propriedades reológicas 2D, de camadas interfaciais. Descreveram a velocidade de sedimentação/elevação de uma gota do líquido da seguinte forma

$$V = \frac{2\Delta\rho g R^2}{3\eta_0} \frac{\eta_0 + \eta_{dr} + \frac{2\eta_s}{3R}}{2\eta_0 + 3\eta_{dr} + \frac{2\eta_s}{3R}} \quad (3.79)$$

Se a quebra de gota é pequena, ela comporta-se como esfera rígida. Se dominarem os efeitos de  $\Phi$ , há aproximação do limite da equação (3.73) de Hadamard-Rybczynski.

A terminologia *emulsão concentrada* abrange o domínio de concentração na gama de concentrações intermédias. Os seus limites são, por um lado, o limite das emulsões diluídas com uma dependência linear da viscosidade com a concentração (negligenciando as interacções inter-gota). Por outro lado, a concentração de gotas esféricas estreitamente empacotadas (as gotas permanecem esféricas, mas é impossível adicionar mais uma gota sem provocar deformação).

Pal (Pal, 2011) propôs dois modelos para a função  $\eta_r(\Phi)$  baseando-se na generalização das equações conhecidas, válidas no intervalo de baixas concentrações:

$$\text{modelo I} \quad \eta_r \left[ \frac{2\eta_r + 5\lambda}{2 + 5\lambda} \right]^{1/2} = e^{\left[ \frac{2,5\Phi}{1 - (\Phi/\Phi^*)} \right]} \quad (3.80)$$

$$\text{modelo II} \quad \eta_r \left[ \frac{2\eta_r + 5\lambda}{2 + 5\lambda} \right]^{1/2} = [1 - (\Phi/\Phi^*)]^{-2,5\Phi^*} \quad (3.81)$$

É um método para o estudo de dados experimentais. O tipo de emulsão (a/o ou o/a) é irrelevante, e o tamanho de gota não foi considerado. Foi introduzido um novo factor  $\Phi^*$  que corresponde ao limite mais próximo do empacotamento das gotas no espaço (nas suspensões). Segundo Pal (Pal, 2011) na transição para o domínio de soluções diluídas, cumpre-se o modelo de Einstein se  $\Phi \rightarrow \Phi^*$ , como no caso de suspensões concentradas de partículas sólidas. Para as emulsões este é um limite superior do domínio de concentrações intermédias, onde podem preencher o espaço sem alterar a sua forma esférica.

### 3.5. MODELO DE PALIERNE.

Palierne (Palierne, 1990) apresentou uma análise detalhada do comportamento viscoelástico linear de emulsões (relativamente) simples. O modelo considera uma matriz contínua (M), na qual existem inclusões dispersas (I), sólidas ou líquidas, e interfaces entre a matriz e as inclusões. O tensor das tensões interfaciais  $\alpha_{ij}$  é dado por

$$\alpha_{ij}(\omega) = \alpha_{ij}^0 + \beta_{ij}^I(\omega) + \beta_{ij}^{II}(\omega) = \alpha^0 \cdot \delta_{ij} + \frac{1}{2} \cdot \beta^I(i\omega) \cdot (\gamma_{kk} \cdot \delta_{ij}) + \beta^{II}(i\omega) \cdot \left( \gamma_{ij} - \frac{1}{2} \cdot \gamma_{kk} \cdot \delta_{ij} \right) \quad (3.82)$$

O 1º termo  $\alpha_{ij}^0 = \alpha^0 \cdot \delta_{ij}$  inclui a contribuição da tensão interfacial estática,  $\alpha^0$ . Como é do conhecimento geral,  $\alpha^0$  relaciona a pressão de Laplace com a curvatura da interface. O 2º termo  $\beta_{ij}^I$  representa a contribuição proveniente das deformações de extensão da interface [componente “de extensão”, ou isotropa das deformações];  $\beta^I(i\omega)$  representa o módulo interfacial associado: módulo complexo interfacial de extensão. O 3º termo  $\beta_{ij}^{II}$  representa a contribuição proveniente das deformações de corte da interface [ou a componente de desvio das deformações];  $\beta^{II}(i\omega)$  representa o módulo complexo interfacial de distorção. Sendo:

- ❖  $G_M^*(\omega)$  o módulo complexo da fase contínua (matriz).
- ❖  $G_I^*(\omega)$  o módulo complexo das inclusões (fases dispersas).

A equação de Palierne para o módulo complexo  $G^*(\omega)$  de uma emulsão diluída composta de gotas esféricas de raio R uniforme é:

$$G^*(\omega) = G_M^*(\omega) \cdot \frac{1 + 3 \cdot \sum_I \Phi_I \left( \frac{E_I(\omega)}{2 \cdot D_I(\omega)} \right)}{1 - 2 \cdot \sum_I \Phi_I \left( \frac{E_I(\omega)}{2 \cdot D_I(\omega)} \right)} \quad (3.83)$$

onde o somatório se estende a todas as inclusões I presentes na emulsão e as quantidades  $E_I$  e  $D_I$  dependem das funções materiais viscoelásticas de cada uma das fases e interfaces presentes na emulsão. Essa dependência irá ser explicitada em seguida.

Se à relaxação das tensões interfaciais de extensão estiver associado um tempo único, o módulo complexo interfacial de extensão terá a seguinte forma:

$$\beta^I(i\omega) = \frac{i\omega \cdot \beta_0^I}{\frac{\beta_0^I}{\zeta^I} + i\omega} = \frac{i\omega \cdot \zeta^I}{1 + i\omega \left( \frac{\zeta^I}{\beta_0^I} \right)} \quad (3.84)$$

onde é fácil identificar as seguintes constantes materiais:

$$\text{❖ O tempo de relaxação interfacial extensional} \quad \tau^I = \left( \frac{\zeta^I}{\beta_0^I} \right) \quad (3.85)$$

$$\text{❖ O módulo interfacial instantâneo de extensão} \quad \beta_0^I = \lim_{t \rightarrow 0} \beta^I(t) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \beta^I(\omega) \quad (3.86)$$

$$\text{❖ A viscosidade interfacial extensional} \quad \zeta^I = \beta_0^I \cdot \tau^I \quad (3.87)$$

De modo análogo, se à relaxação das tensões de desvio da interface estiver também associado um tempo único, o módulo complexo interfacial de distorção será da forma

$$\beta^{II}(i\omega) = \frac{i\omega \beta_0^{II}}{\frac{\beta_0^{II}}{\zeta^{II}} + i\omega} = \frac{i\omega \zeta^{II}}{1 + i\omega \left( \frac{\zeta^{II}}{\beta_0^{II}} \right)} \quad (3.88)$$

onde se identificam as seguintes constantes materiais:

$$\text{❖ O tempo de relaxação interfacial de corte} \quad \tau^{II} = \left( \frac{\zeta^{II}}{\beta_0^{II}} \right) \quad (3.89)$$

$$\text{❖ O módulo interfacial instantâneo de corte} \quad \beta_0^{II} = \lim_{t \rightarrow 0} \beta^{II}(t) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \beta^{II}(\omega) \quad (3.90)$$

$$\text{❖ A viscosidade interfacial de corte} \quad \zeta^{II} = \beta_0^{II} \cdot \tau^{II} \quad (3.91)$$

Tal como foram definidas funções viscoelásticas materiais para as interfaces, também iremos considerar as correspondentes funções viscoelásticas para a matriz e cada uma das inclusões. Para simplificar, admitiremos sempre um tempo de relaxação único. O módulo complexo de corte da matriz é

$$G_M(i\omega) = G_M^0 \cdot \frac{i\omega \tau_M}{1 + i\omega \tau_M} = \frac{i\omega}{\frac{1}{\eta_M} + \frac{i\omega}{G_M^0}} \quad (3.92)$$

onde são identificáveis as seguintes constantes materiais:

$$\text{❖ O tempo de relaxação de corte da matriz} \quad \tau_M = \frac{\eta_M}{G_M^0} \quad (3.93)$$

$$\text{❖ O módulo instantâneo de distorção da matriz} \quad G_M^0$$

$$\text{❖ A viscosidade da matriz} \quad \eta_M$$

O módulo complexo de distorção da inclusão dispersa I é dado pela equação

$$G_I(i\omega) = G_I^0 \cdot \frac{i\omega\tau_I}{1 + i\omega\tau_I} = \frac{i\omega}{\frac{1}{\eta_I} + \frac{i\omega}{G_I^0}} \quad (3.94)$$

onde são identificáveis as seguintes constantes materiais:

- ❖ O tempo de relaxação de distorção da inclusão  $\tau_I = \frac{\eta_I}{G_I^0}$  (3.95)
- ❖ O módulo instantâneo de distorção das inclusões  $G_I^0$ .
- ❖ A viscosidade da inclusão  $\eta_I$ .

As quantidades E e D da equação de Palierne (3.83) podem exprimir-se em função das funções e constantes materiais referidas nas equações (3.82) a (3.95). O resultado é

$$E_I = 2(G_I^* - G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \left(\frac{48\beta^I\alpha^0}{R^2}\right) + 32\beta^{II}\left(\frac{\alpha^0 + \beta^I}{R^2}\right) + \left(\frac{8\alpha^0}{R}\right)(5G_I^* + 2G_M^*) + \left(\frac{2\beta^I}{R}\right)(23G_I^* - 16G_M^*) + \left(\frac{4\beta^{II}}{R}\right)(13G_I^* + 8G_M^*) \quad (3.96a)$$

$$D_I = (2G_I^* + 3G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \left(\frac{48\beta^I\alpha^0}{R^2}\right) + 32\beta^{II}\left(\frac{\alpha^0 + \beta^I}{R^2}\right) + \left(\frac{40\alpha^0}{R}\right)(G_I^* + G_M^*) + \left(\frac{2\beta^I}{R}\right)(23G_I^* + 32G_M^*) + \left(\frac{4\beta^{II}}{R}\right)(13G_I^* + 12G_M^*) \quad (3.96b)$$

No caso específico das cinco emulsões estudadas (A a E), considerou-se a inclusão 1 como a fase aquosa (dispersa), e a inclusão 2 como fase aquosa modificada pelos cristais lipídicos. Em que  $\Phi_1$  e  $R_1$  são a fracção mássica e raio de gota da inclusão 1; e  $\Phi_2$  e  $R_2$  são a fracção mássica e raio do cristal da inclusão 2.

A natureza generalista do modelo de Palierne pode ser testada facilmente pois inclui todas as equações anteriores (Einstein, Oldroyd, Kerner, e outras).

- ❖ Se a tensão interfacial for igual a zero ( $\alpha = 0$ ),  $G_I^* = G_I$  e  $G_M^* = i\omega\eta_M$  aproxima-se do modelo de Einstein para esferas rígidas diluídas em fluido newtoniano.
- ❖ Se  $G_I^* = i\omega\eta_I$  e  $G_M^* = i\omega\eta_M$  aproxima-se do modelo de Oldroyd, para emulsão de dois fluidos newtonianos com tensão interfacial.
- ❖ Se  $\alpha_j^0 = \beta^I = \beta^{II} = 0$ , é o resultado de Kerner (1956), para fases viscoelásticas com adesão perfeita, que prontamente se generaliza para viscoelasticidade linear.

Bousmina (Bousmina, 1999a) propôs um modelo similar ao de Palierne por extensão do modelo de Kerner. Teve em conta o tamanho da partícula e a natureza polidispersa da partícula e o corte e a extensão da interface. Considerou o caso simples de uma emulsão com duas fases viscoelásticas com um tamanho de partícula uniforme e tensão interfacial constante, apresentou a expressão geral do módulo complexo distorcional da emulsão da seguinte forma:

$$G^*(\omega) = G_M^*(\omega) \left[ \frac{1 + 3\Phi H(\omega)}{1 - 2\Phi H(\omega)} \right] \quad (3.97)$$

onde

$$H(\omega) = \frac{4 \frac{\alpha}{R} [2G_M^*(\omega) + 5G_I^*(\omega)] + [G_I^*(\omega) - G_M^*(\omega)] [16G_M^*(\omega) + 19G_I^*(\omega)]}{40 \frac{\alpha}{R} [G_M^*(\omega) + G_I^*(\omega)] + [2G_I^*(\omega) + 3G_M^*(\omega)] [16G_M^*(\omega) + 19G_I^*(\omega)]} \quad (3.98)$$

Assume-se que os dois fluidos são totalmente imiscíveis. As forças devidas à densidade são negligenciáveis, e a gota é tão pequena que permanece quase esférica, mas suficientemente grande no que diz respeito ao comprimento molecular característico. Não há deslizamento na superfície da gota, de forma que as velocidades tangenciais e as tensões são contínuas em toda a interface. De facto as equações (3.83) e (3.98) são muito semelhantes.

Bousmina (Bousmina 1999a; Bousmina 1999b) propôs derivar a expressão do módulo complexo distorcional de uma emulsão viscoelástica, no caso geral, incluindo o caso de gotas estruturadas para que a rotação fosse, principalmente, do tipo superficial, não sendo permitido movimento radial de primeira ordem, sendo controlado, fundamentalmente, pelo valor da tensão interfacial. Verificou-se então que as previsões do modelo eram quantitativamente semelhantes às do modelo de Palierne, excepto para o caso de tensão interfacial elevada.

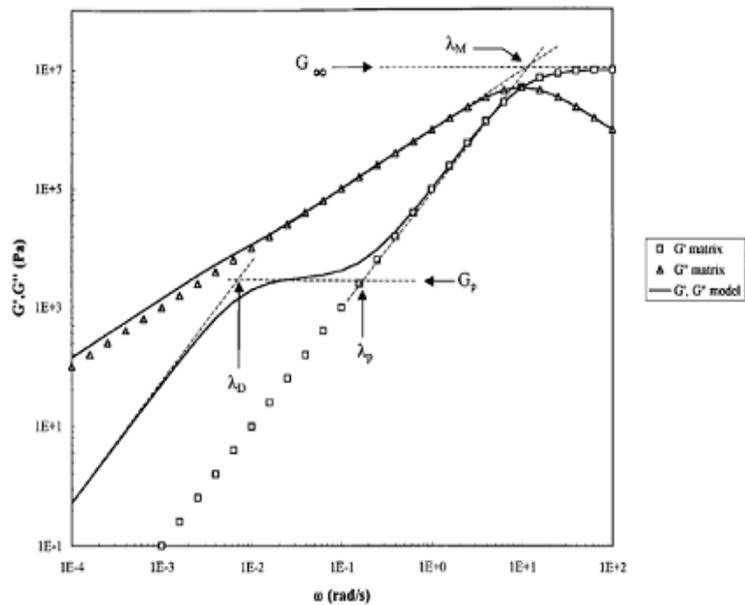
A equação (3.97) descreve o comportamento reológico de emulsões viscoelásticas apenas na região de alta frequência, onde a tensão interfacial não tem efeito. Introduzindo de forma adequada o efeito da tensão interfacial de uma maneira simples, esta equação pode ser estendida para a região de baixa frequência em que a reologia da emulsão é dominada pela dinâmica da interface. Isto exige a revisão das funções materiais viscoelásticas das gotas dispersas, reconsiderando o escoamento na interface. Considerando as previsões gerais da equação (3.97), comparam-se os diferentes parâmetros com aqueles obtidos a partir do modelo de Palierne. Para simplificar, considerou-se um comportamento de acordo com o modelo mecânico de Maxwell, único tanto para a matriz como para a fase dispersa (inclusões):

$$G_M^* = \frac{i\omega\eta_M}{(1+i\omega\lambda_M)} \quad (3.99)$$

$$G_I^* = \frac{i\omega\eta_D}{(1+i\omega\lambda_D)} \quad (3.100)$$

em que  $\eta_M$ ;  $\lambda_M$ ;  $G_M = \eta_M/\lambda_M$ ;  $\eta_D$ ;  $\lambda_D$ ;  $G_D = \eta_D/\lambda_D$  são a viscosidades, tempos de relaxação e módulos da matriz e da fase dispersa (inclusões), respectivamente.

Graebing *et al.* (1993) consideraram o seguinte:  $\eta_M = \eta_D = 10^6$  Pa.s;  $\lambda_M = \lambda_D = 0,1$  s;  $R = 1$   $\mu$ m;  $\alpha = 10$  mN/m, e  $\Phi = 0,2$ . Sendo possível observar as previsões do modelo na figura 3.20.



Fonte: Bousmina, (1999a).

Figura 3.20: Previsão teórica geral do modelo para uma mistura de dois fluidos de Maxwell. Considerando:  $\eta_M = \eta_D = 10^6$  Pa.s;  $\lambda_M = \lambda_D = 0,1$  s;  $\alpha/R = 1000$  Pa e  $\Phi = 0,2$ .

Podem-se distinguir quatro zonas de frequência e três tempos de relaxação característicos. Um patamar primário com  $G_\infty$  em  $G'$  para frequências superiores a  $1/\lambda_M$ . Uma dependência linear e quadrática em frequência para  $G''$  e  $G'$ , respectivamente, na gama de frequência  $(1/\lambda_P, 1/\lambda_M)$ . Um patamar secundário, com  $G_P$  em  $G'$  na gama de  $(1/\lambda_D, 1/\lambda_P)$  e finalmente uma zona terminal da emulsão para frequências mais baixas do que  $1/\lambda_D$ . A figura 3.20 mostra que as previsões do modelo nas diferentes zonas são semelhantes às previsões do modelo de Palierne, apesar das pequenas diferenças nos parâmetros indicados na tabela 3.2.

Bousmina *et al.* (2006) analisaram a influência dos parâmetros da emulsão comparando com o modelo de Palierne em termos da sua sensibilidade em relação a:  $\Phi$ ;  $\eta_D$ ;  $(\eta_D/\eta_M)$ ;  $\lambda_D$  e  $\alpha/R$ , com  $\lambda_M = 0,1$  s e  $\eta_M = 10^6$  Pa.s.

Tabela 3.2: Comparações do Modelo de Bousmina com o Modelo de Palierne.

Parâmetros	Modelo de Bousmina	Modelo de Palierne
$\lambda_D$	$\frac{R\eta_M (K + 3/2 - \Phi(K - 1))}{\alpha (1 - \Phi)}$	$\frac{R\eta_M (19K + 16)(2K + 3 - \Phi(K - 1))}{\alpha (10(K + 1) - 2\Phi(5K + 2))}$
$G_p$ $K = \eta_D/\eta_M$	$25 \frac{\alpha}{R} \frac{\Phi((1 - \Phi))}{(1 + 3/2\Phi)(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))^2}$	$20 \frac{\alpha}{R} \frac{\Phi}{(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))^2}$
$G_\infty$	$G_M \frac{(2(\alpha/R) + G_D) + 3 + 3\Phi((\alpha/R) + G_D - 1)}{(2(\alpha/R) + G_D) + 3 - 2\Phi((\alpha/R) + G_D - 1)}$	$G_M \left[ \frac{\frac{4\alpha}{RG_M} (10(K + 1) + 3\Phi(5K + 2)) + (19K + 16)((2K + 3 + 3\Phi(K - 1)))}{\frac{4\alpha}{RG_M} (10(K + 1) - 2\Phi(5K + 2)) + (19K + 16)((2K + 3 - 2\Phi(K - 1)))} \right]$
$G_\infty$ para $\alpha/R \ll G_M$	$G_M \frac{2K + 3 + 3\Phi(K - 1)}{2K + 2\Phi(K - 1)}$	$G_M \frac{2K + 3 + 3\Phi(K - 1)}{2K + 2\Phi(K - 1)}$
$G$ para $\alpha \rightarrow \infty$	$G_M \frac{1 + 3\Phi/2}{1 - \Phi}$	$G = G_M \frac{10(1 + K) + 3\Phi(5 + 2K)}{10(1 + K) - 2\Phi(5 + 2K)}$

Fonte: adaptado de Bousmina 1999a.

# Capítulo 4

**Metodología Experimental.**

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

### 4.1. MATÉRIAS-PRIMAS.

Consideraram-se cinco formulações-base de emulsões (a/o) cuja preparação foi efectuada à escala industrial. As emulsões foram codificadas como: A, B, C, D e E.

Foram analisados dois lotes diferentes das cinco emulsões, um de 2011 e outro de 2013.

A partir daqui para abreviar, os lotes serão referidos como, lote de 2011 e lote de 2013.

Verificou-se efectivamente que, em mais do que uma das formulações-base, havia diferenças de composição entre os provetes de 2011 e os provetes de 2013, que foram evidenciadas, em particular, nos ensaios reológicos, para além das análises físico-químicas. As formulações relativas (teoricamente) apresentam-se na tabela. 4.1.

Tabela 4.1: Composições das cinco emulsões a/o.

EMULSÃO	COMPOSIÇÃO		
	FA (%)	FL(%)	Outros ingredientes
A	41	59	Sem adição de sal
B	63	37	Fitoesteróis, sem adição de sal.
C	63	37	Sem adição de sal.
D	30	70	Com adição de sal e aroma a manteiga.
E	34	66	Sem adição de sal.

### 4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.

Às matérias-primas estudadas foram efectuadas diversas análises físico-químicas padrão, a saber:

1. Índice de peróxidos.
2. Índice de iodo.
3. Teor de humidade, de resíduo seco isento de matéria gorda e de matéria gorda.
4. Teor de cinzas.
5. Acidez total e teor de cloretos.

A metodologia e os resultados são apresentados no Anexo IV.

### 4.3. MÉTODOS.

#### 4.3.1. Ensaio reológicos.

Foram realizados ensaios reológicos num espectrómetro mecânico Rheometrics RMS-800/RDS-II, USA (figura 4.1). Na análise dos resultados foi utilizado o *Software TA Orchestrator v7 2.0.2 2006*. Trata-se de um reómetro de deformação controlada: o estímulo é uma deformação imposta por um motor passo-a-passo e a resposta (binário e força normal) é medida por um transdutor de compensação da força e binário (*Force Rebalance Transducer*). O princípio de medida é o seguinte: uma das faces do provete é movimentada pelo motor passo-a-passo; ao veio ligado à face oposta do provete são aplicados pelo transdutor um binário e uma força normal, tais que este permaneça imóvel, contrabalançando assim o binário e a força normal exercidos pela face oposta do provete.

Os componentes do espectrómetro mecânico RMS-800 são os seguintes:

- Motor (passo a passo).
- Transdutor de compensação da força e binário.
- Célula de medida.
- Forno e sistema de controlo da temperatura.



Figura 4.1: (a) Aspecto geral do espectrómetro mecânico *Rheometrics RMS-800* utilizado nos ensaios reológicos; (b) pormenor da execução de um ensaio com a geometria de pratos paralelos rugosos com 50 mm de diâmetro.

Os ensaios foram realizados, utilizando uma célula de medida de pratos paralelos rugosos (50 mm de diâmetro). Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente. Para cada formulação, os ensaios realizados foram os seguintes:

1. Ensaio em regime transitório.

- Ensaio de relaxação: mede-se a resposta do provete (tensão) a um degrau de deformação de amplitude  $\gamma_0$  aplicado no instante  $t = 0$  s; a função material característica é o módulo de relaxação  $G(t; \gamma_0)$ .

2. Ensaio em regime dinâmico.

- Varrimento em amplitude da deformação (a frequência constante): mede-se o módulo dinâmico em função da deformação, a frequência constante. Este ensaio é utilizado para medir o limiar do comportamento viscoelástico linear e para determinar o modo como as funções materiais viscoelásticas dependem da deformação, no caso de o comportamento viscoelástico ser não-linear.
- Ensaio dinâmico (a amplitude da deformação constante): mede-se o módulo dinâmico  $G^*(i\omega)$  em função da frequência, a amplitude da deformação constante. A gama de frequências utilizada foi  $10^{-2}$  -  $10^2$  rad.s<sup>-1</sup>.

Os ensaios reológicos em regime estacionário foram efectuados num viscosímetro rotacional Thermo Haake VT-550, com geometria Couette (cilindros concêntricos).



Figura 4.2: Aspecto geral do viscosímetro Thermo Haake VT-550, *cup*, sensor MV1, e banho K10.

As dimensões dos cilindros são as seguintes:

cilindro externo fixo (*cup*) com 21 mm de raio interno; cilindro interno móvel (sensor MV1) com 20,04 mm de raio. O *gap* é simples com 0,96 mm de coroa circular.

O sistema é controlado pelo *software* ReoWin v.2.93.

O controlador DC30 está acoplado ao banho K10 Thermo Haake, para manutenção de temperatura constante, neste caso a 20 °C.

A gama de velocidade de deformação aplicada foi 0,5-100 s<sup>-1</sup>, durante 100 s, 100 pontos.

#### 4.3.2. Microscopia óptica.

A observação microscópica dos provetes foi feita utilizando um microscópio óptico de luz polarizada, modelo Nikon Optiphot-2-Pol. A recolha de imagens, estáticas ou em movimento, foi efectuada através de uma câmara digital Moticam 2000 inserida no canhão do microscópio. As imagens digitais recolhidas foram transferidas para um computador e guardadas. A análise posterior dessas imagens foi efectuada utilizando o *software* de análise de imagem Motic Images Plus versão 2.0 ML. As ampliações das imagens (estáticas) consideradas foram 40x, 100x e 200x.



Figura 4.3: Aspecto geral do microscópio Nikon Optiphot-2-Pol com câmara digital Moticam 2000 utilizado neste trabalho.

#### 4.3.3. Observação de escoamentos na célula óptica de torção.

As observações microestruturais das emulsões em escoamento foram efectuadas, utilizando uma célula para observação de escoamentos, célula óptica de torção (*Optical Shearing Cell*) CSS 450, da Linkam Instruments, acoplada ao microscópio óptico. Na recolha e análise de imagens dos escoamentos recorreu-se à câmara digital Moticam 2000, e ao *software* de Motic Images Plus versão 2.0 ML já referidos.

Nessa célula, a amostra é colocada entre dois pratos paralelos constituídos por discos circulares de quartzo; o disco superior (lid) está imóvel e o movimento de rotação do disco inferior (base) é controlado por um motor passo-a-passo. O hiato (gap) entre os discos é variável (10  $\mu\text{m}$  a 2500  $\mu\text{m}$ ) e controlável pelo observador. O movimento do

prato inferior e o hiato entre pratos é controlado por *software* através de uma interface Linksys 32.

De acordo com o movimento imposto ao prato inferior, podem observar-se diversos regimes de escoamento:

- 1) Regime transitório:
  - a) Resposta a um degrau de deformação (relaxação de tensões).
  - b) Arranque de um escoamento de corte.
- 2) Regime dinâmico: o prato inferior efectua uma oscilação sinusoidal com amplitude e frequência definidas.
- 3) Regime permanente: escoamento de corte, a diferentes velocidades de deformação.

A figura 4.4 mostra as placas superior (*lid*) fixa e inferior (*base*) móvel. Na placa inferior encontram-se também os sistemas de comando da rotação do prato inferior e do hiato.

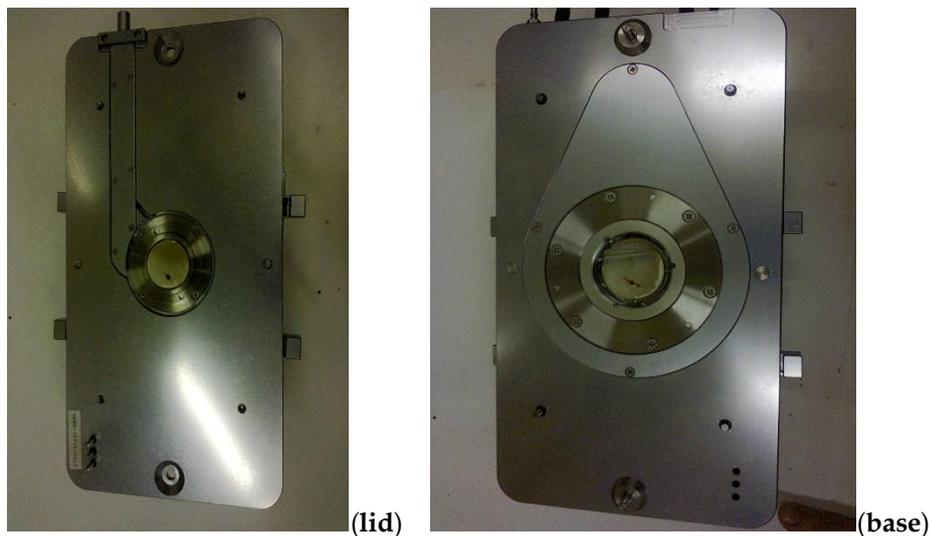


Figura 4.4: Aspecto geral da célula óptica de torção Cambridge/Linkam CSS 450 mostrando a placa superior (*lid*) e inferior (*base*).

O manuseamento da célula óptica de torção obriga a cuidados acrescidos. A preparação dos provetes é complicada e morosa, exigindo alguma perícia técnica, sobretudo no caso das emulsões com maior teor em água. Como as emulsões são pouco transparentes, a espessura do provete tem de ser reduzida a um mínimo exequível.

Os provetes de cada emulsão são colocados no disco (em quartzo) que serve de base. Em seguida coloca-se sobre a base o prato superior (*lid*). Finalmente há um conjunto de procedimentos a executar para controlo do hiato (*gap*) entre ambos os pratos, usando o motor apropriado situado na base. O movimento de torção é comandado por outro motor situado na base

É necessário garantir deformações homogêneas de forma a evitar a tendência para a separação de fases. Esta tendência é maior na zona de contacto com a superfície do disco (em quartzo).

Todos os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente.

Na figura 4.5 pode observar-se a célula CSS 450 montada no microscópio.

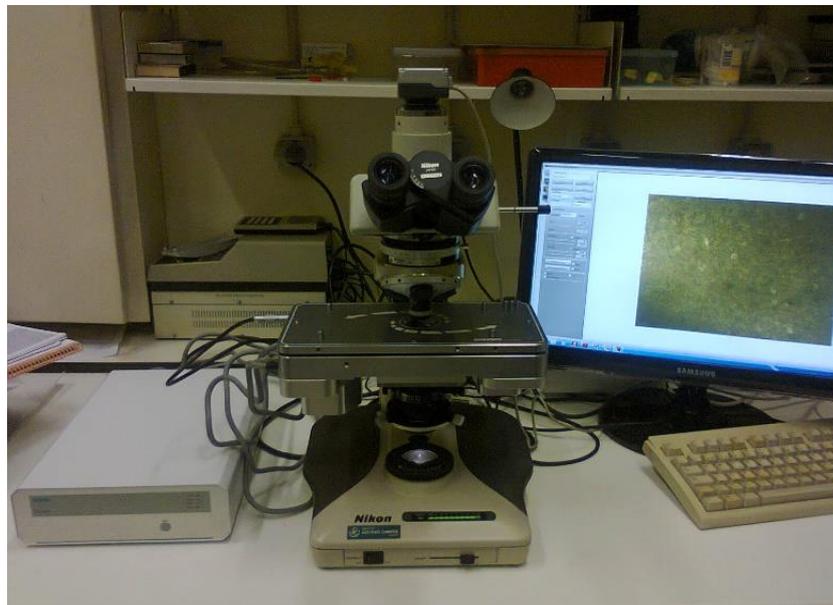


Figura 4.5: Aspecto geral da célula óptica de torção Cambridge/Linkam CSS450 e da câmara digital Moticam 2000 montadas no microscópio Nikon Optiphot-2-Pol. É possível observar no monitor do computador a microestrutura de uma emulsão.

#### 4.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL.

Foi utilizado um painel de provadores treinado na Universidade de Évora (UE) pertencente ao Instituto das Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas (ICAAM). Este painel foi constituído por 11 provadores. As provas decorreram na sala de provas do ICAAM, realizou-se inicialmente um período de discussão de descritores após o que se efectuaram as provas em dois dias. A lista de descritores utilizada foi de acordo com o descrito por Michicich *et al.* (1999). Esta lista de descritores foi aferida em reunião prévia com os provadores, de forma a gerar atributos adequados para constarem na folha de prova elaborada para este estudo (ver Anexo II). Essa reunião serviu também, para familiarizar o painel de provadores com a escala e com este tipo de produto.

Recorreu-se a testes analíticos descritivos quantitativos (QDA).

A avaliação sensorial teve por base as normas ISO habitualmente utilizadas neste tipo de provas.

## 4.5. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.

### 4.5.1. Determinação da cor.

A medição de cor das cinco emulsões foi levada a cabo com um colorímetro de reflectância Konica Minolta modelo CR-400, controlado pelo programa SpectraMagic NX, cujo Iluminante é o D65, e o observador padrão 2 graus. Foram medidas as coordenadas de cor  $L^* a^* b^*$ , do sistema CIELab.

Para cada uma das emulsões (A a E) foram cortados 5 provetes com uma espessura de 1 cm. As medições de cor foram efectuadas no topo e lateralmente em cada provete, num total de 10 medições por emulsão.

Na figura 4.6 pode observar-se um ensaio efectuado com colorímetro acima referido.



Figura 4.6: Aspecto geral do colorímetro de reflectância CR-400. É possível observar no monitor do computador o diagrama do espaço de cor CIELab.

#### 4.5.2. Determinação da textura.

Os ensaios habitualmente designados por TPA (*texture profile analysis*) para avaliação de textura, foram realizados com uma sonda cilíndrica com 4,4 mm de diâmetro, de base plana, num texturómetro STEVENS modelo QTS-25 controlado pelo programa TexturePro v2.0. As amostras foram testadas na respectiva embalagem, tendo sido efectuadas 10 repetições por cada ensaio, em cada emulsão (A a E). Os ensaios decorreram à temperatura ambiente.

As condições de ensaio foram fundamentadas em informação obtida através de ensaios prévios, bem como na metodologia descrita por Kealy (2006) e Rodrigues *et al.* (2004), que efectuaram testes TPA em alimentos semi-sólidos e emulsões alimentares, respectivamente.

Tabela 4.2: Condições de ensaio.

Procedimento	Valores
Target test	Compressão - penetração.
N.º ciclos	2 (TPA).
Hold time	20 s.
Trigger point	0,01 N.
Test speed	100 mm/min.
Target unit	Distância percorrida na amostra.
Target value	10 mm.
Temperatura	Ambiente.
Probe type	Sonda cilíndrica de base plana em aço inox com 4,4mm de diâmetro.

Na figura 4.7 pode observar-se um ensaio efectuado pelo texturómetro referido acima.

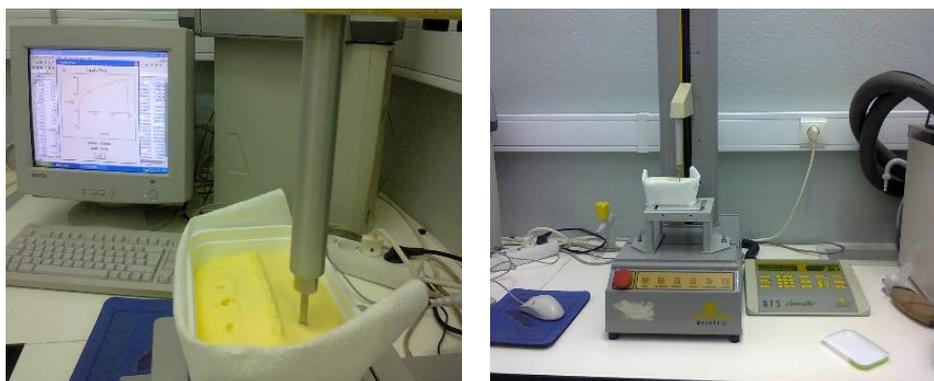


Figura 4.7: Aspecto geral do texturómetro QTS 25 durante a execução de um ensaio TPA.

# Capítulo 5

**Resultados Experimentais: Microscopia  
Óptica.**

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS: MICROSCOPIA ÓPTICA.

Neste capítulo apresentam-se os resultados das observações ao microscópio óptico, de cinco formulações diferentes (A a E), de emulsões alimentares a/o, correspondentes a duas séries diferentes, designadas: 2011 e 2013. As observações incluem a visualização da resposta dessas emulsões a estímulos mecânicos: degrau de deformação, deformação sinusoidal e escoamento permanente.

As imagens obtidas foram analisadas recorrendo ao programa de tratamento de imagem Motic Image Plus, versão 2.0 ML. A análise das imagens incidiu sobre os seguintes pontos:

1. Microestrutura.
2. Composição das fases aquosa e lipídica.
3. Tamanho de gota.
4. Distribuição de tamanho de gota.
5. Observação da deformação da microestrutura na célula óptica de torção (*Optical shearing cell*).

Para facilitar a análise, os resultados obtidos foram organizados em tabelas e ilustrados em gráficos.

No tratamento estatístico de resultados recorreu-se ao *software* Statistica versão 7.0 (Stat. Soft. Inc.).

### 5.1. FOTOGRAFIAS DA ESTRUTURA MICROSCÓPICA.

Alimentos como manteiga, margarina, cremes de barrar, *chantilly* e gelados são total ou parcialmente, estabilizados por cristais de gordura ditos activos (superficialmente) e presentes na interface água/óleo. Tais partículas sólidas, *i.e.*, cristais de Pickering, criam uma barreira espacial entre as gotas de água adjacentes dificultando colisões entre as gotas e, por consequência, a drenagem do filme e a coalescência das gotas.

Segundo Marangoni (Marangoni, 2002), se os cristais de gordura forem superficialmente inactivos, a sua capacidade para persistir na interface será muito diminuída. A interacção entre esses cristais processa-se por interacções de van der Waals, formando-se uma rede de cristais de gordura que estabiliza as emulsões a/o

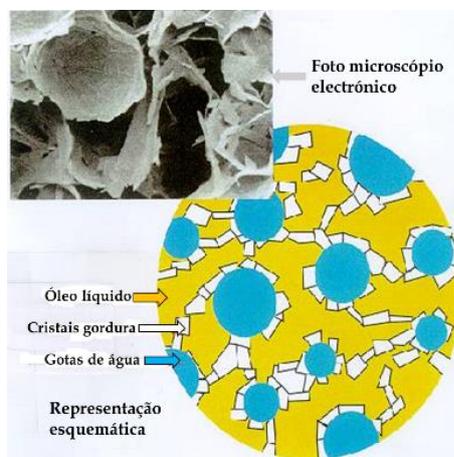
aprisionando fisicamente a fase dispersa. Por outro lado, os cristais de gordura podem actuar tanto como cristais de Pickering, tal como estabilizantes em rede de cristais de gordura, se estiverem presentes na emulsão emulsionantes e tensioactivos adequados. Nos alimentos, isto é geralmente originado pela solidificação de tensioactivos na interface (p. ex. MAG e DAG saturados), e/ou pela migração e adsorção de cristais previamente formados no sentido da interface da gota. Os cristais sem qualquer actividade superficial, mas que estão presentes numa concentração suficientemente elevada, irão formar uma rede plástica em toda a fase contínua, envolvendo assim as gotas de água dispersas, reduzindo a difusão e sedimentação das mesmas.

Os cremes de barrar, a manteiga e as margarinas, são produtos processados que consistem numa fase lipídica onde ambos os tipos de cristais, superficialmente activos e inactivos, desempenham um papel directo na estabilidade da emulsão. Ou seja, são exemplos de alimentos com estabilização por cristais de Pickering mas também, com redes de cristais de gordura, em que a fase lipídica (contínua) tem uma estrutura em rede interligada, constituída por cristais simples e agregados cristalinos. Durante a agitação da emulsão é essencial a formação de cristais de gordura para a desestabilização inicial do creme (emulsão o/a). À medida que o creme vai sendo arrefecido, os cristais de gordura intra-globulares crescem e perfuram a interface entre dois glóbulos colidindo, originando agregação e, eventualmente, inversão de fase através de coalescência parcial. Formam-se então agregados, aglomerados de forma irregular, em vez de gotas energeticamente favorecidas.

Segundo Ghosh *et al.* (2011) existem diferenças significativas nas redes de cristais de gordura da manteiga, das margarinas e cremes de barrar. No caso da manteiga há uma distribuição mais homogénea da rede de cristais de gordura. Por comparação nas margarinas e nos cremes de barrar predominam os cristais de Pickering associados à interface da gota.

Heertje (Heertje, 1998) detectou conchas cristalinas (tipo folha) claramente discerníveis e circundando gotas aquosas em margarinas (por microscopia electrónica de varrimento em condições de criogenia, Crio-SEM) bem como a presença de uma matriz contínua de gordura. Na figura 5.1 pode-se observar um exemplo de uma fotografia obtida por Crio-SEM, assim como uma representação esquemática da microestrutura

de um creme de barrar. Neste caso específico as condições de ensaio foram: i) temperatura muito baixa (condições criogénicas); ii) remoção da água e do óleo. Isto permitiu uma melhor definição da imagem. É possível visualizar a presença de conchas cristalinas (agregados) tipo folha.



Fonte: adaptado de Hasenhuettl, *et al.* 2008.

Figura 5.1: Imagem Crio-SEM de uma rede de cristais de gordura de um creme de barrar com 60 % de teor lipídico.

Na figura 5.2 são apresentadas fotografias ao microscópio das cinco emulsões. Como as imagens foram obtidas à temperatura ambiente, a estrutura observável é naturalmente diferente daquela apresentada na figura 5.1, uma vez que a água e o óleo não foram removidos e alguns cristais poderão ter fundido. A simples observação dessas imagens permite verificar as diferenças de textura exibidas. Também são detectáveis diferenças importantes entre as formulações de 2011 e de 2013 para cada emulsão (com excepção da emulsão B).

Da observação das fotografias das microestruturas das cinco emulsões (figura 5.2) é possível verificar a existência de cristais de Pickering associados à interface das gotas. Nas fotografias da emulsão B são visíveis pequenas esferulites e também aglomerados de cristais. Esta textura tem sido associada à presença de fitoesteróis na respectiva formulação conforme é descrito em Rodrigues *et al.* (2004). No caso presente confirmase a presença de fitoesteróis na composição da emulsão B (cf. tabela I.1 do Anexo I). Contudo, não nos parece tão óbvio assim que a presença de fitoesteróis seja razão suficiente para a formação da textura referida.

Comparando as fotos referentes à emulsão A, verifica-se que o provete 2013 apresenta uma textura com um tamanho de gota menor na fase dispersa. As diferenças observadas em relação ao teor de água (40,6 % /2011 para 43,8 %/2013) não explicam as alterações de textura observadas. O raio da gota é bastante sensível a pequenas alterações no teor de tensioactivos pelo que é mais provável que as alterações de textura observadas reflectam pequenas diferenças quanto ao teor de lecitinas.

Há um ponto importante que interessa realçar: as texturas apresentadas pelas emulsões B/2011 e B/2013 são praticamente indiscerníveis, embora tenha havido alterações substanciais quanto à composição de uma para a outra (cf. tabela III.2 do Anexo III). Por exemplo, o teor de fase aquosa determinado por análise de imagem da emulsão B/2011 foi 44% e B/2013 foi 60%, o que compara muito bem com os resultados da determinação do teor de humidade que é 45%/2011 e de 59%/2013 (cf. tabela IV.2 e figura IV.1 no Anexo IV). Tem interesse antecipar que as funções materiais e as constantes materiais características da viscoelasticidade linear de uma e de outra são praticamente iguais (cf. resultados apresentados no capítulo 6).

No caso da emulsão C verifica-se também um bom acordo entre os teores de fase aquosa obtidos por análise de imagem e os teores de humidade obtidos por análise físico-química. Não são observadas alterações entre as séries 2011 e 2013. As diferenças observadas entre as fotografias C/2011 e C/2013 estão sobretudo relacionadas com alterações de contraste mantendo-se a microestrutura sensivelmente a mesma.

Nas emulsões D observa-se uma redução substancial do tamanho de gota da formulação de 2011 para a de 2013. A análise de imagem mostra que o teor de fase aquosa também aumentou de 34%/2011 para 38%/2013. A redução do tamanho de gota também não parece ser atribuível a variações do teor de água, mas provavelmente a um aumento do teor de lecitinas (tensioactivo).

Quanto às emulsões E estas exibem texturas quase idênticas, e não foram encontradas diferenças significativas de composição quanto ao teor da fase aquosa (ou de humidade) entre as duas séries consideradas. A mesma identidade foi encontrada no que respeita às constantes materiais e funções materiais reológicas medidas em ambas as séries, conforme é demonstrado no capítulo 6.

O rastreio de imagens de texturas de emulsões alimentares mostra uma enorme variedade de texturas exibidas quer por emulsões o/a quer por emulsões a/o.

A título de exemplo quanto às emulsões a/o considerem-se as seguintes referências: Macierzanka *et al.* (2006a), Macierzanka *et al.* (2009) e Ghosh *et al.* (2011), Bari *et al.* (2014).

Também a título de exemplo quanto às emulsões o/a (óleo em água) considerem-se as seguintes referências: Moschakis *et al.* (2005), Knoth, *et al.* (2005b), Bengoechea *et al.* (2006), Dalgleish (2006) e Macierzanka *et al.* (2006b).

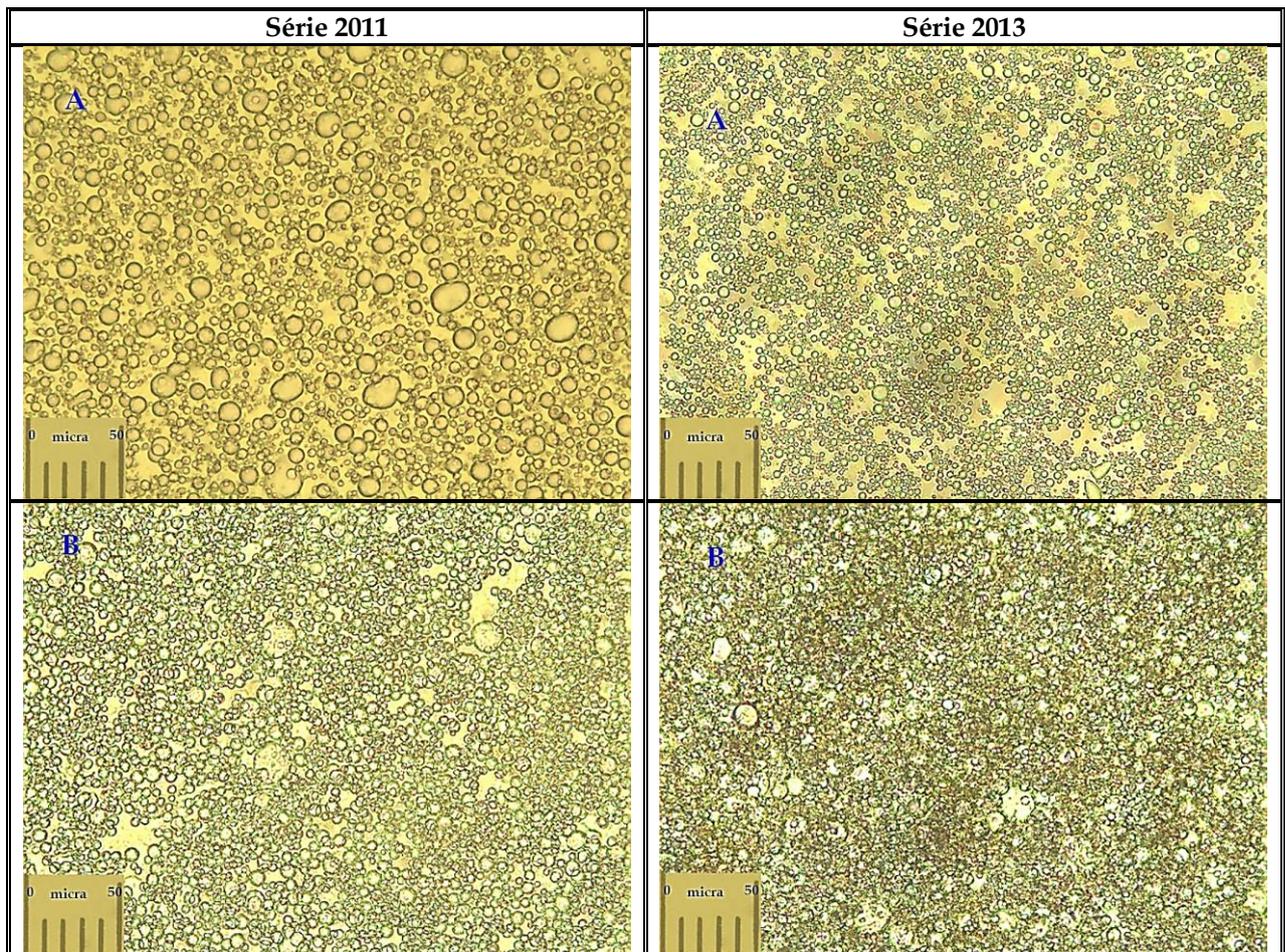


Figura 5.2: Imagens da microestrutura das emulsões (A e B) séries 2011 e 2013 (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

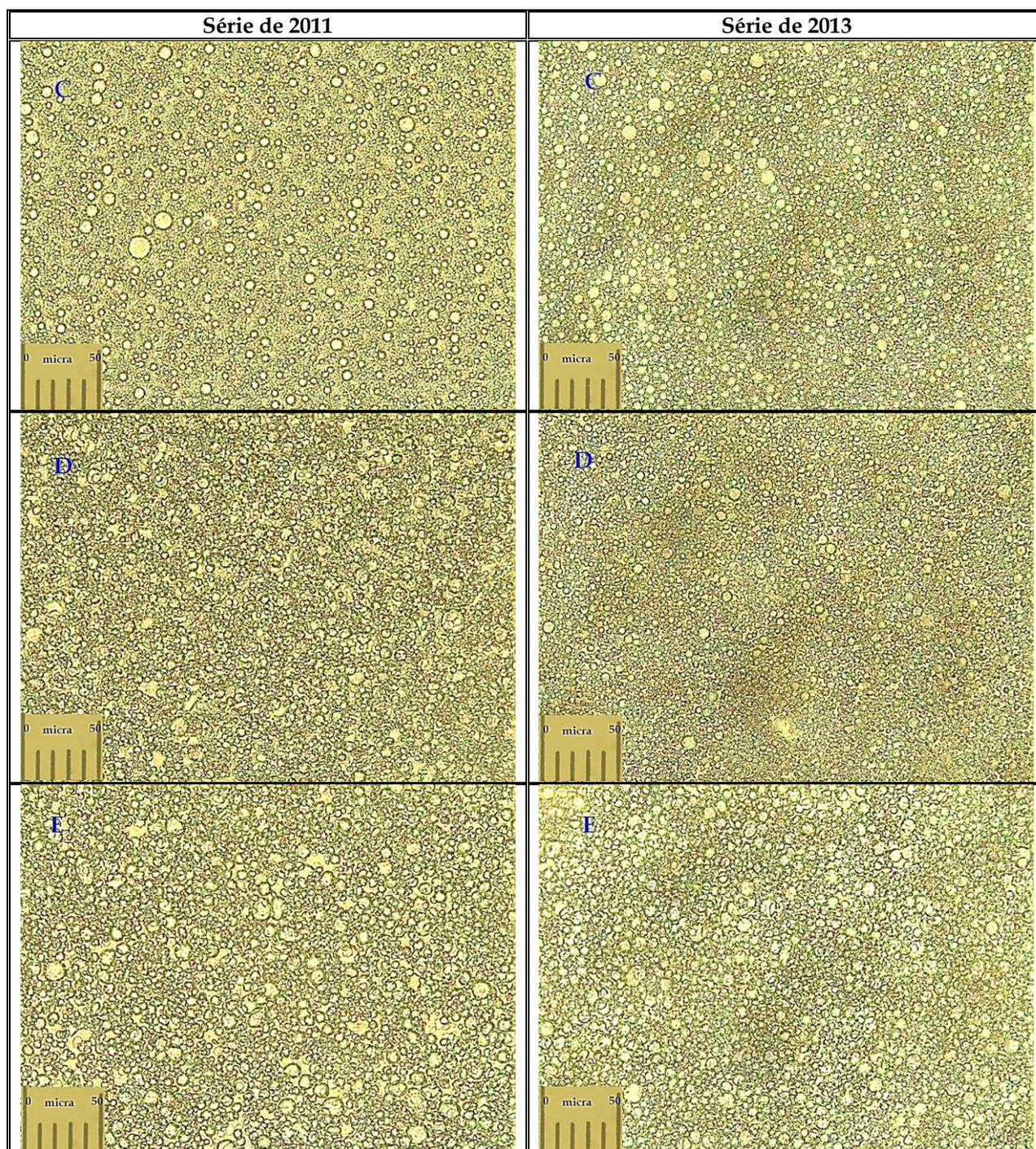


Figura 5.2: Imagens da microestrutura das emulsões (C, D e E) séries 2011 e 2013 (polarizadores paralelos) (continuação).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

## 5.2. COMPOSIÇÃO DAS FASES AQUOSA E LIPÍDICA.

Procedeu-se à análise de variância ANOVA/MANOVA factorial, considerando duas variáveis independentes: tipo de emulsão e série. Aplicou-se o teste de significância de Wilks para verificar a homogeneidade (cf. tabela III.1 no Anexo III). Observou-se interação entre as variáveis independentes. Foram calculados a média e o desvio-padrão das composições, para cada emulsão, e para as séries 2011 e 2013. Utilizou-se o teste *post hoc* LSD de Fisher de comparação de médias. Considerou-se sempre um nível de significância de 5%.

Na figura 5.3 apresentam-se os valores da composição da fase aquosa das cinco emulsões (A a E) obtidas através do programa de análise de imagem referido anteriormente (cf. média e desvio-padrão na tabela III.2 do Anexo III).

Os valores médios obtidos indicam que existem diferenças significativas entre as cinco emulsões, para qualquer das fases, aquosa e lipídica.

Comparando os valores médios obtidos para a emulsão B, considerando as séries 2011 e 2013, verificaram-se grandes alterações na composição das fases. No caso da formulação de 2011, o valor médio da composição da fase aquosa é 44,0%. Para a formulação de 2013, o valor médio da composição da fase aquosa é 60,4% (cf. tabela III.2 no Anexo III). Esta observação pode ser explicada pela alteração verificada na composição da referida emulsão, devido à redução do teor lipídico. Os valores das análises físico-químicas para o teor de humidade e teor de matéria gorda confirmam estes resultados (cf. tabela IV.2 no Anexo IV).

No caso da emulsão D, o valor médio da composição da fase aquosa série 2011 é 33,7%. Para a série de 2013, o valor médio da composição da fase aquosa é 38,0% (cf. tabela III.2 no Anexo III). Observou-se assim, redução do teor lipídico de 66,3%/2011 para 62,0%/2013.

Comparando os valores médios da fase aquosa obtidos para a emulsão A, observou-se um aumento muito ligeiro do valor da série de 2011 (40,7%) para o valor da série de 2013 (43,8%) (cf. tabela III.2 no Anexo III), com a consequente redução do teor lipídico. Quanto às restantes emulsões (C e E), os valores médios da fase aquosa obtidos nas duas séries são da mesma ordem de grandeza. As composições determinadas para

ambas as fases estão de acordo com as formulações apresentadas na tabela I.1 do Anexo I.

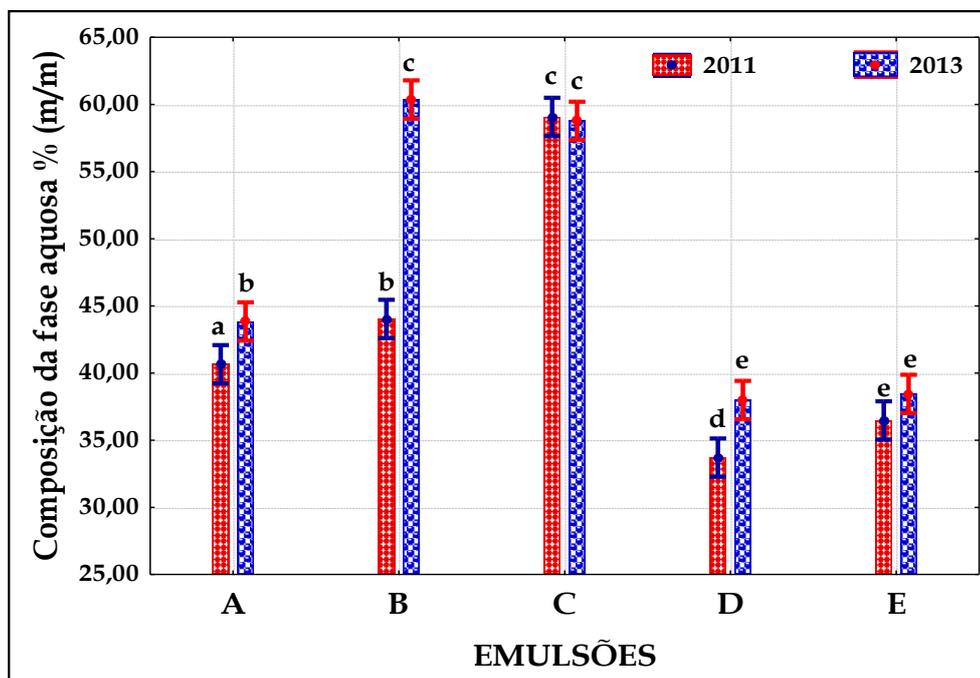


Figura 5.3: Valores médios da composição da fase aquosa em % (m/m), para as cinco emulsões, séries 2011 e 2013.

### 5.3. TAMANHO DE GOTA.

Para caracterizar o tamanho de gota, considerou-se o *diâmetro* de gota. O diâmetro de gota foi calculado a partir da razão área/perímetro da gota. Os valores médios são usados como as medições da tendência *central*. O desvio-padrão é usado como uma medida da dispersão da distribuição. Aplicou-se novamente o teste de significância de Wilks para verificar a homogeneidade (cf. tabela III.3 no Anexo III), e também o teste *post hoc* HSD N Unequal de comparação de médias.

Os resultados dos diâmetros médios e desvios-padrão das cinco emulsões, para as séries 2011 e 2013, são ilustrados na figura 5.4 (cf. tabela III.4 do Anexo III). Não existem diferenças significativas no diâmetro médio de gota no caso das emulsões B, C e E para ambas as séries. Contudo, as emulsões A e D já apresentam diferenças significativas no tamanho de gota, quando são comparados os valores das duas séries, para cada emulsão. No caso da emulsão D, verifica-se a maior diferença, ou seja, variou de

1,184  $\mu\text{m}$ /2011 para 0,999  $\mu\text{m}$ /2013. No caso da emulsão A, observou-se uma ligeira diferença no tamanho de gota, senão vejamos, de 1,203  $\mu\text{m}$ /2011 para 1,110  $\mu\text{m}$ /2013. De qualquer modo, de uma maneira geral, os tamanhos de partícula obtidos são da mesma ordem de grandeza de valores de tamanho de gota de emulsões o/a, que foram divulgados em alguns trabalhos publicados [Walstra, (1996); Pal, (1996); Fredrick *et al.*, (2010); Tadros, (2010); Pascua, *et al.*, (2013)].

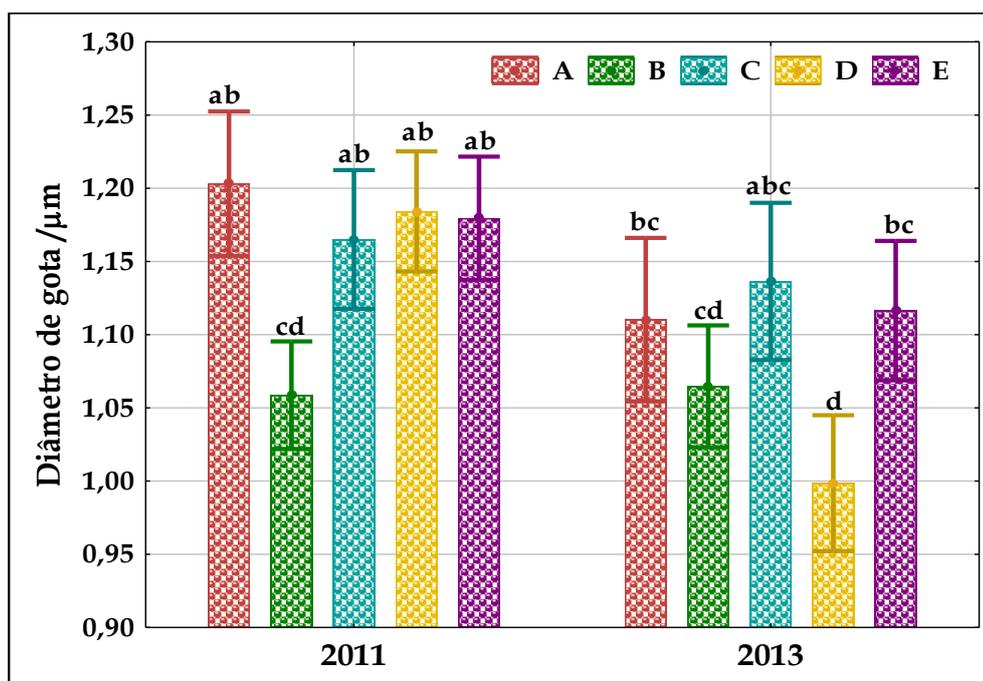


Figura 5.4: Valores médios de tamanho de gota para as cinco emulsões, séries 2011 e 2013.

#### 5.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA.

As imagens apresentadas mostram que estas emulsões são polidispersas, como já era de prever [Pal, 1996; Walstra, 1996; Ambrosone *et al.*, 2007; McClements, 2007; Thakur *et al.*, 2007b; Raikara *et al.*, 2010; Tadros, 2010].

Para a análise da distribuição de tamanhos de gota foram tentadas diversas distribuições estatísticas; a que apresentou melhores resultados foi a distribuição log-normal. Assim, optou-se pela distribuição log-normal para descrever as frequências relativas e a distribuição de tamanhos de gota, para as séries 2011 e 2013 das cinco emulsões consideradas. No cálculo foi utilizado o teste do  $\chi^2$  e Kolmogorov-Smirnov para um nível de significância de 1%.

As distribuições log-normal de tamanhos de gota (em  $\mu\text{m}$ ) podem ser analisadas nas figuras 5.5 a 5.9, para as emulsões (A a E) ambas as séries. Na tabela III.5 do Anexo III são apresentados os picos das curvas da distribuição log-normal, e outras variáveis da estatística descritiva calculadas para o tamanho de gota.

Se forem comparadas as distribuições de tamanhos de gota de todas as emulsões, ambas as séries, assim como os valores dos picos de cada curva (cf. tabela III.5 no Anexo III) é possível constatar que a largura das curvas, e a distribuição das barras de cada categoria de tamanhos é muito semelhante. Contudo há uma exceção, trata-se da emulsão D série 2013 (figura 5.8) pode-se verificar que a curva é mais estreita, e o número de categorias de tamanho também é menor, assim como o pico da curva,  $0,533 \mu\text{m}$  (cf. tabela III.5 no Anexo III).

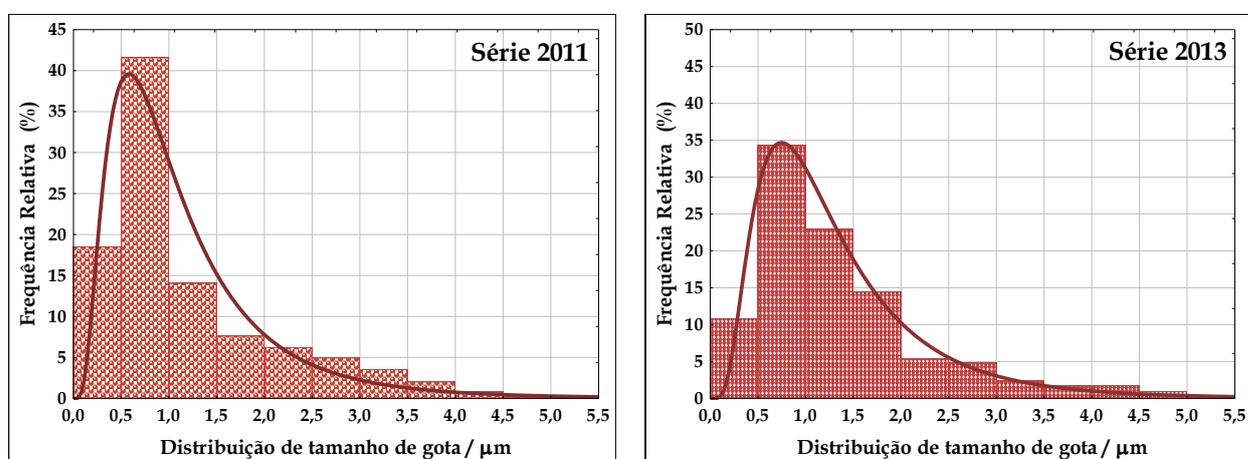


Figura 5.5: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão A.

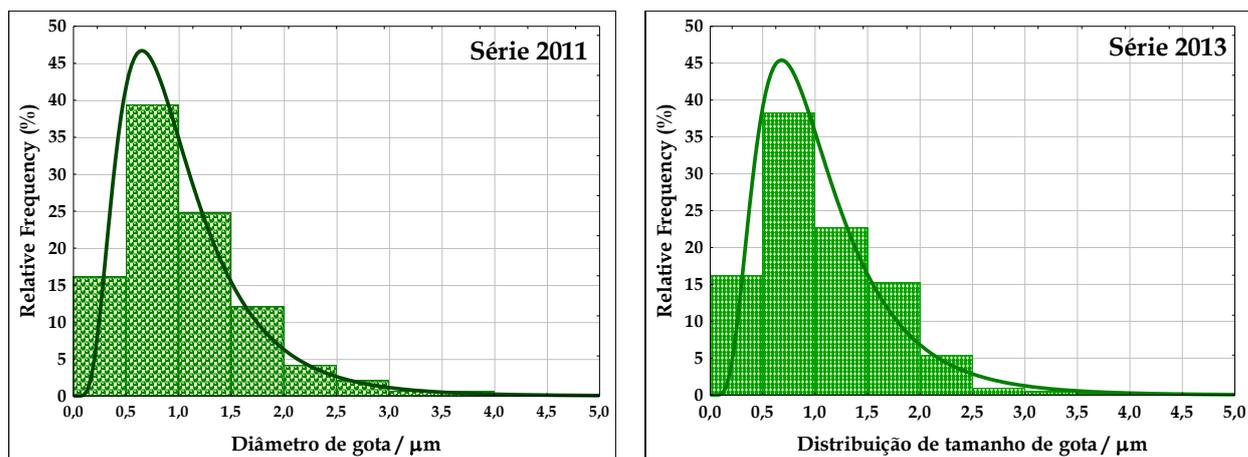


Figura 5.6: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão B.

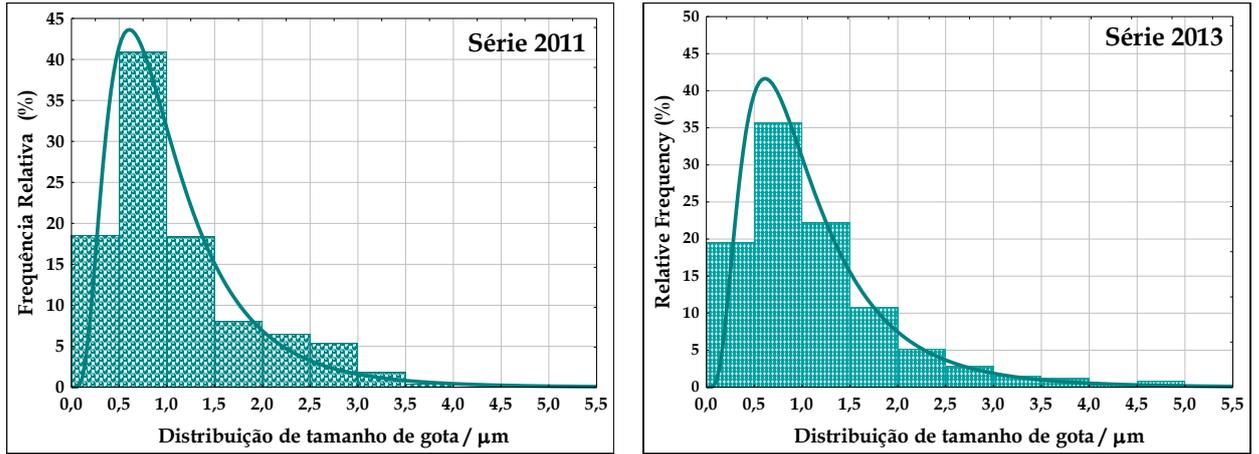


Figura 5.7: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão C.

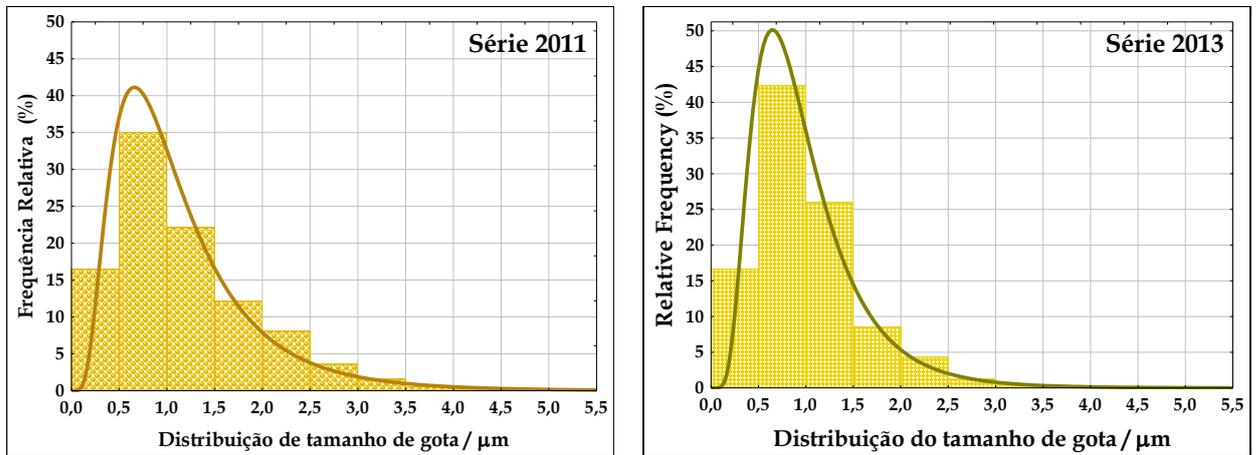


Figura 5.8: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão D.

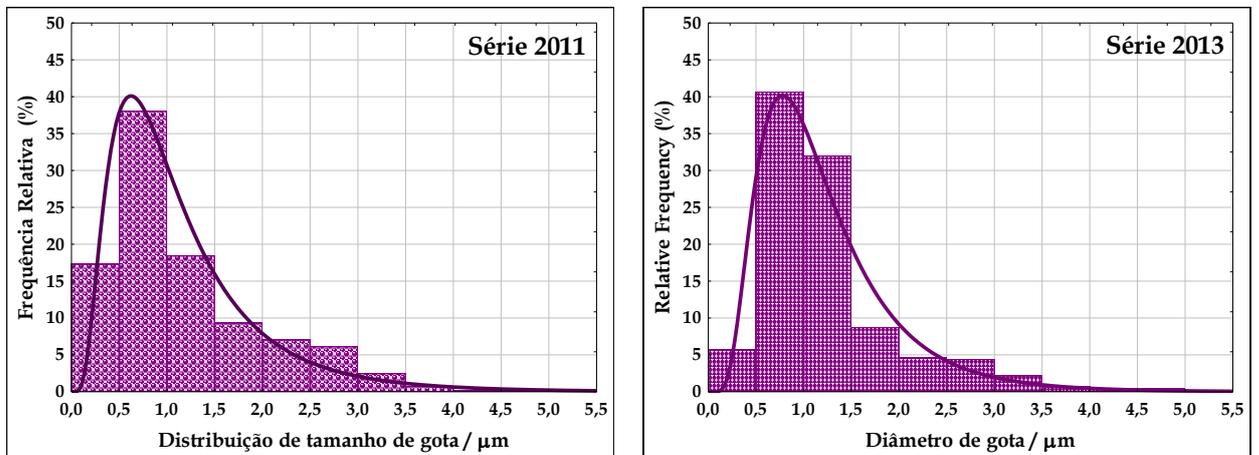


Figura 5.9: Distribuição de tamanho de gota para a emulsão E.

## 5.5. OBSERVAÇÃO DA MICROSTRUTURA EM ESCOAMENTO.

A célula óptica de torção (*Optical shearing cell*) Linkam CSS 450 foi utilizada para a observação em tempo real das alterações de textura das emulsões consideradas, causadas por um escoamento torcional.

Como nota prévia relativamente aos ensaios efectuados neste equipamento, o único trabalho que menciona a utilização da célula óptica de torção foi publicado por Bower *et al.* (1999), para observação do escoamento de maioneses (emulsões o/a). Assim, os ensaios apresentados para observação óptica de escoamentos em cremes de barrar são pioneiros.

Houve o cuidado de tentar reproduzir, na célula de torção, condições de escoamento tão próximas quanto possível das dos ensaios efectuados no espectrómetro mecânico RMS-800, por selecção dos parâmetros mais adequados.

Os regimes de ensaio executados sequencialmente, com intervalos de 5 minutos entre cada série de ensaios, foram os seguintes:

- 1) Regime dinâmico: varrimento em frequência de 0,1 a 1,0 s<sup>-1</sup>.
- 2) Regime permanente: escoamento estacionário a diversas velocidades de deformação: 0,05 a 1,0 s<sup>-1</sup>.
- 3) Regime transitório: resposta a um degrau de deformação.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e para as amostras da série de 2013.

As texturas após escoamento exibidas pelas cinco emulsões estudadas são apresentadas nas figuras 5.10 a 5.14. Cada figura corresponde a uma emulsão diferente. Em cada figura há 4 fotos, tomadas em equilíbrio estático, no fim do ensaio dinâmico, no fim do ensaio de escoamento permanente, no fim do ensaio de relaxação de tensões, por esta ordem.

Nas primeiras imagens de qualquer das emulsões (1ª foto) é possível identificar uma matriz densa de gotas de água envoltas por cristais de gordura. Para além dessa textura, a emulsão B exhibe também esferulites tal como foi ilustrado na figura 5.2.

A análise das fotos referentes à emulsão A (figura 5.10) mostra que o ensaio dinâmico não causou alteração significativa das texturas depois do ensaio (2ª foto), o que é de esperar dados os valores pequenos das amplitudes de deformação utilizadas. Maiores deformações finais são obtidas nos ensaios de escoamento permanente; conseqüentemente observam-se já alterações da microestrutura, com o aparecimento de regiões em que há coalescência generalizada de gotas (comparação da 1ª foto com a 3ª foto). O mesmo tipo de textura permanece praticamente inalterado no final do ensaio de relaxação de tensões (4ª foto a contar de cima).

A figura 5.11 refere-se à emulsão B. Neste caso, notam-se alterações bem visíveis, após o ensaio dinâmico, com formação de um padrão periódico estriado e uma zona de coalescência com alguma extensão (comparar fotos 1 e 2 de cima para baixo). Alterações ainda mais substanciais são observadas após escoamento permanente (foto 3), com aumento da zona de coalescência. Por fim, no final do ensaio de relaxação, nota-se um ligeiro aumento adicional da coalescência (foto 4).

No caso da emulsão C observa-se alguma coalescência depois do ensaio dinâmico (fotos 1 e 2 sentido descendente na figura 5.12). Após o ensaio em regime permanente, a zona de coalescência aumentou em extensão e dimensão, com formação de um padrão periódico estriado (foto 3). O mesmo tipo de textura permanece praticamente inalterado no final do ensaio de relaxação de tensões (foto 4 na figura 5.12). É de realçar que no caso desta emulsão, com o teor da fase aquosa cerca de 60 % foi de certo modo complicado espalhar a amostra na célula de quartzo, porque a superfície é muito polida. Pode-se colocar a hipótese desse facto ter influenciado de certo modo o comportamento da emulsão quando foi sujeita à sequência de ensaios reológicos. Talvez por isso, se tenha verificado deformação generalizada em toda a amostra, aliás bem visível nas imagens.

No caso das emulsões D e E, figuras 5.13 e 5.14 respectivamente, as fotos denotam uma estrutura mais homogénea e maciça, do que no caso das emulsões anteriores, isso pode estar relacionado com o facto dos teores lipídicos destas emulsões rondarem os 70 %. Nota-se que no caso particular da emulsão D praticamente não houve alterações durante todos os ensaios a que foi sujeita, sendo de realçar o facto do tamanho médio

de gota ser o menor de todas as emulsões analisadas (0,999  $\mu\text{m}/2013$ ), indiciando maior estabilidade.

No caso da emulsão E, após o ensaio em regime permanente notou-se uma ligeira deformação (excentricidade) nas gotas e alguma coalescência localizada (cf. 2ª e 3ª fotos da figura 5.14). Pode-se afirmar que talvez não seja tão estável como a emulsão anterior. Como já foi referido diversas vezes, a função da emulsão E não é propriamente para barrar, mas para fundir (cozinhar).

Conforme foi referido no capítulo 2, quando há coalescência devido à deformação imposta, as emulsões deixam de ser transparentes devido à opacidade do meio. Este fenómeno pode ter influenciado a perda de nitidez nas imagens, sobretudo no final dos ensaios.

Fukushima *et al.* (2009) recorreram à microscopia óptica e observaram coalescência de gotas devido a fenómenos superficiais, em emulsões a/o.

É importante voltar a referir que o procedimento seguido nos ensaios na célula óptica de torção é pioneiro, e por isso, os resultados obtidos carecem de confirmação. Seria interessante efectuar mais ensaios a estas emulsões com o mesmo procedimento, ou então em condições optimizadas. Contudo, como já foi referido anteriormente, houve a preocupação de se tentar reproduzir da melhor forma os ensaios reológicos efectuados no espectómetro mecânico RMS-800.

As observações microestruturais mostram comportamentos diferentes consoante a formulação das emulsões. O deslizamento de parede dominou macroscopicamente o movimento. Foram observadas alterações na forma das gotas (excentricidade), coalescência e alterações na distribuição do tamanho de gotas sob diferentes condições. Estas constatações podem permitir o estabelecimento de correlações entre as observações da microestrutura e o comportamento reológico das emulsões.

Será feita uma discussão mais aprofundada sobre estes ensaios no capítulo 8 após a discussão dos ensaios reológicos.

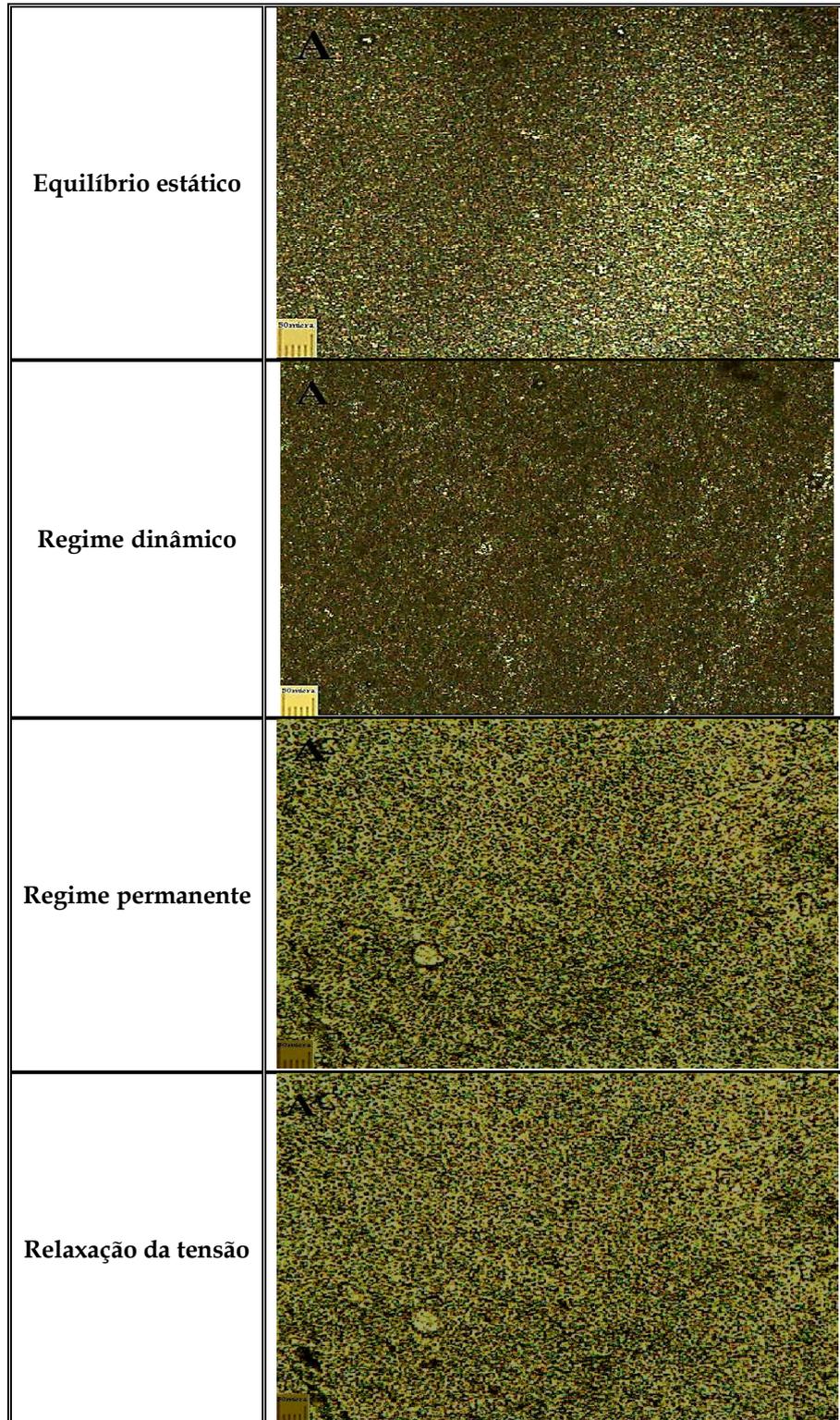


Figura 5.10: Imagens da microestrutura da emulsão A: 1ª foto equilíbrio estático (antes do ensaio dinâmico); as três fotos seguintes (2ª a 4ª fotos) após a série de ensaios a que a emulsão foi submetida, referidos na coluna à esquerda (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

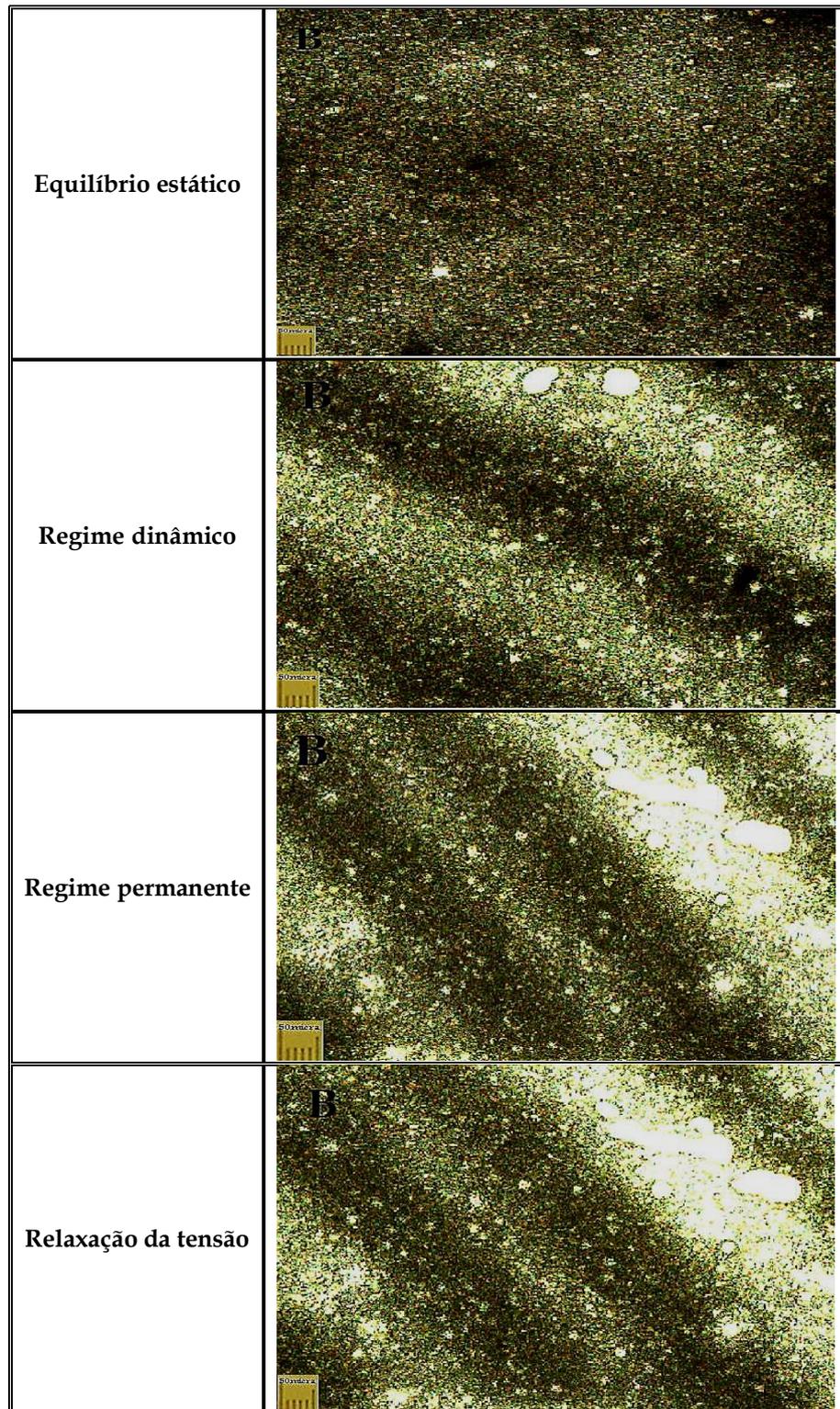


Figura 5.11: Imagens da microestrutura da emulsão B: 1ª foto equilíbrio estático (antes do ensaio dinâmico); as três fotos seguintes (2ª a 4ª fotos) após a série de ensaios a que a emulsão foi submetida, referidos na coluna à esquerda (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

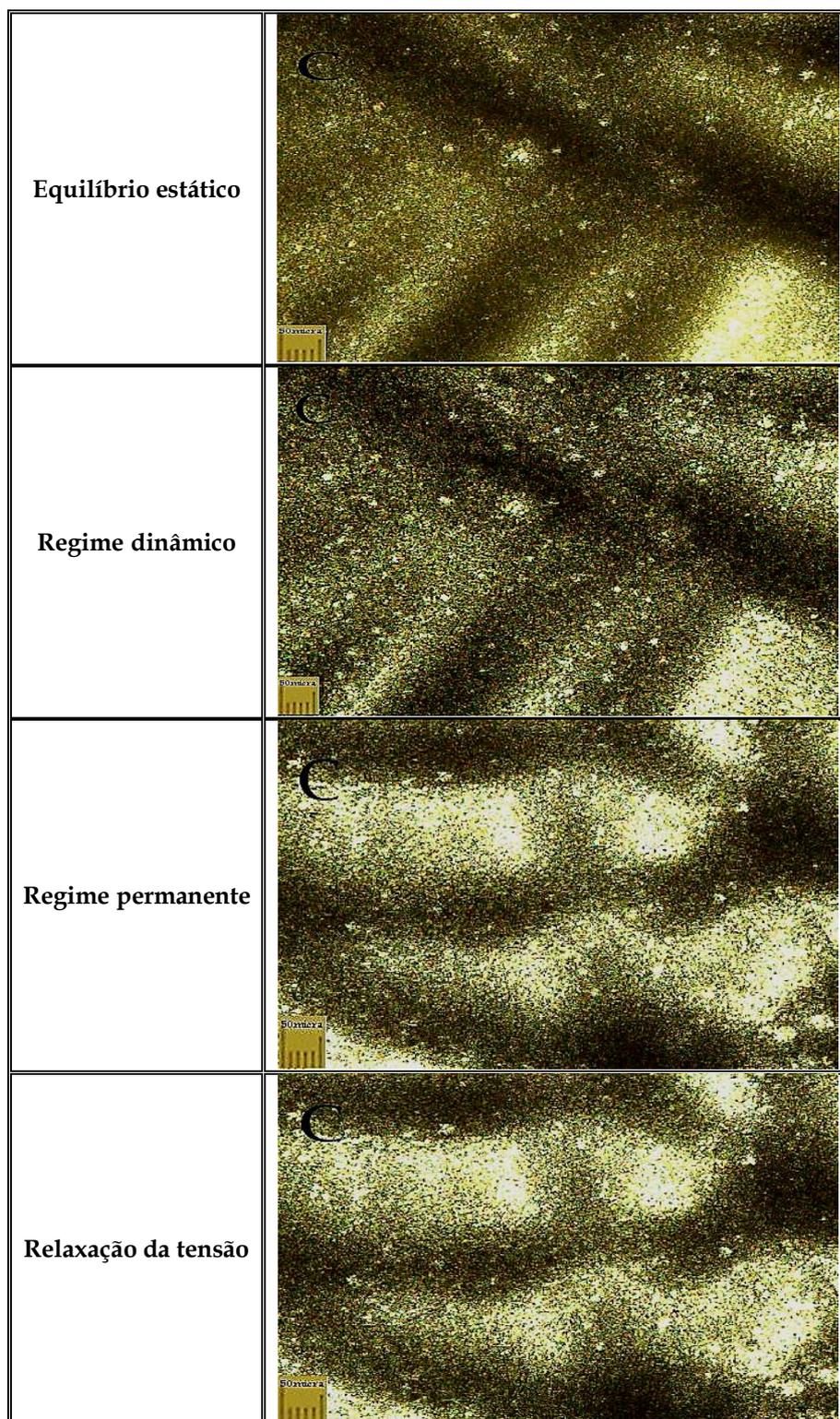


Figura 5.12: Imagens da microestrutura da emulsão C: 1ª foto equilíbrio estático (antes do ensaio dinâmico); as três fotos seguintes (2ª a 4ª fotos) após a série de ensaios a que a emulsão foi submetida, referidos na coluna à esquerda (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

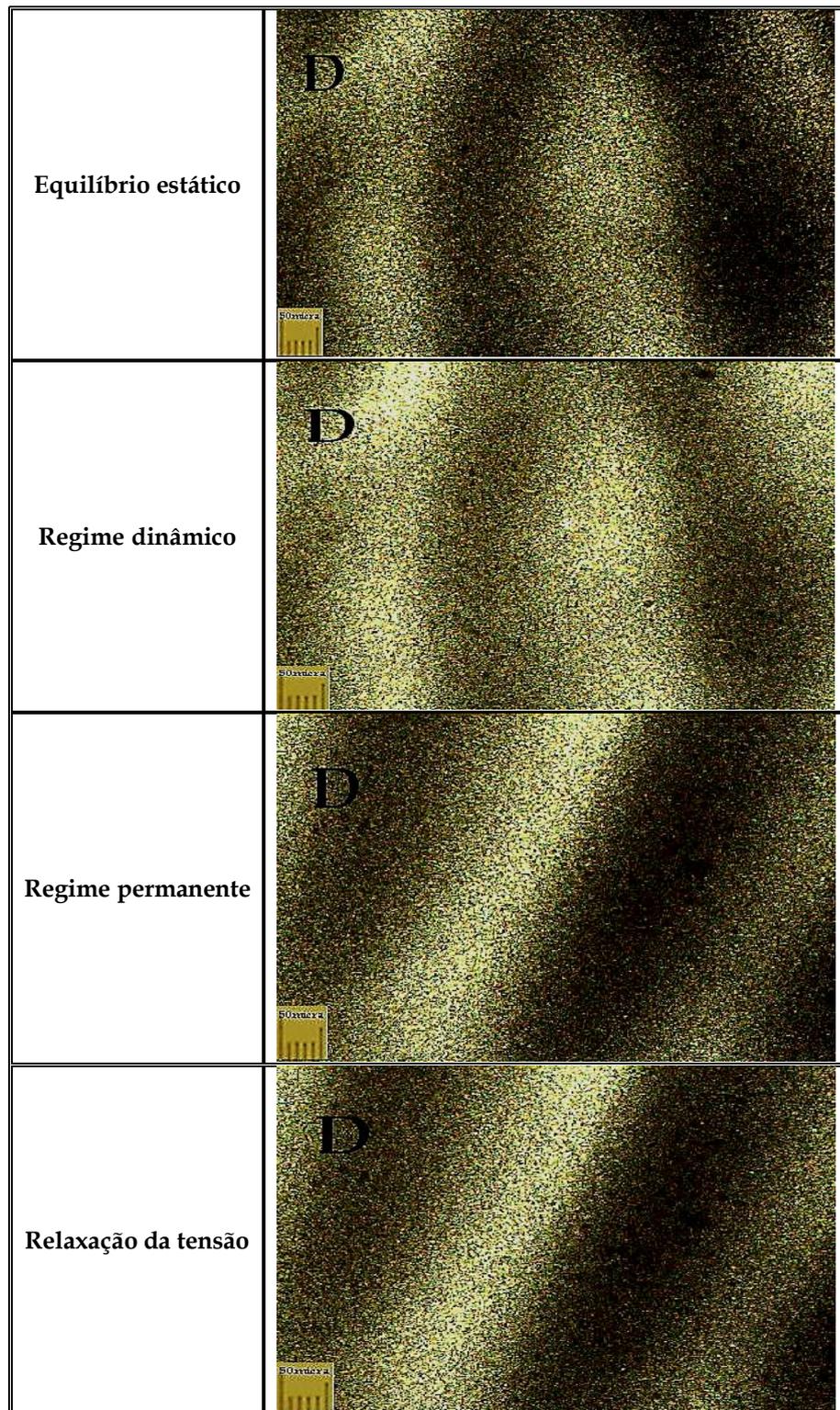


Figura 5.13: Imagens da microestrutura da emulsão D: 1ª foto equilíbrio estático (antes do ensaio dinâmico); as três fotos seguintes (2ª a 4ª fotos) após a série de ensaios a que a emulsão foi submetida, referidos na coluna à esquerda (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

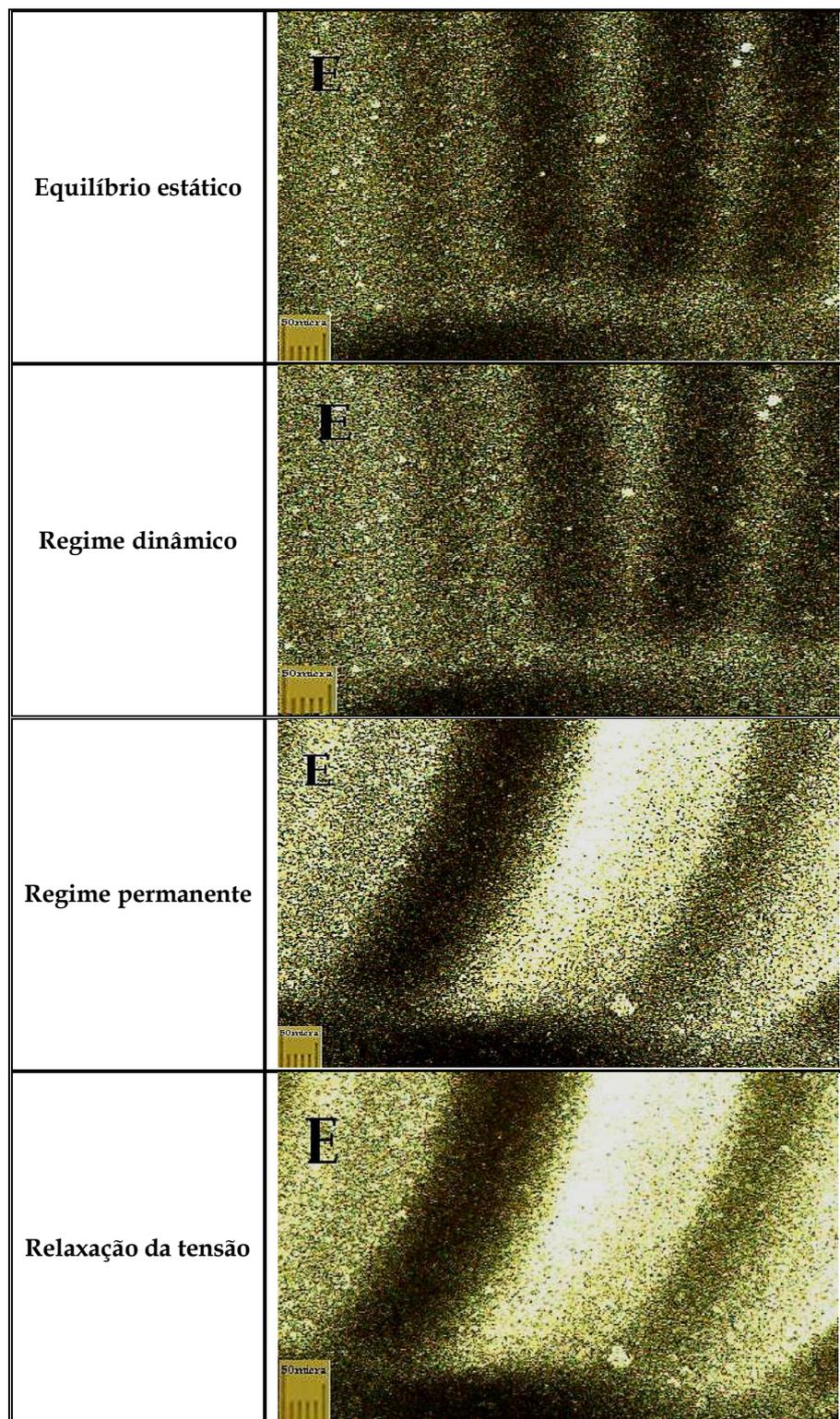


Figura 5.14: Imagens da microestrutura da emulsão E: 1ª foto equilíbrio estático (antes do ensaio dinâmico); as três fotos seguintes (2ª a 4ª fotos) após a série de ensaios a que a emulsão foi submetida, referidos na coluna à esquerda (polarizadores paralelos).

NOTA: cada régua nas fotografias corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

# Capítulo 6

**Resultados Experimentais: Ensaio  
Reológicos.**

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS: ENSAIOS REOLÓGICOS.

Neste capítulo apresentam-se os resultados dos ensaios reológicos em emulsões alimentares a/o, cuja preparação foi efectuada à escala industrial.

Na primeira série de ensaios dinâmicos das cinco emulsões (A a E) atrás referidas (designados 2011) usou-se uma amplitude de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ . Esse valor representa um compromisso entre um valor suficientemente baixo da amplitude de deformação, para que os efeitos da não-linearidade sejam bastante reduzidos, mantendo um valor aceitável da razão sinal/ruído do binário. Nessas condições, foram medidas as diferentes funções materiais viscoelásticas relevantes: módulo de distorção complexo, viscosidade complexa, módulo de relaxação.

Numa segunda série de ensaios (aqui designados 2013) foram usados diferentes valores da amplitude de deformação (1%, 2% e 5 %) para as mesmas emulsões.

Dado ter-se verificado a existência de alterações da composição das emulsões referidas, analisaram-se separadamente os resultados experimentais correspondentes a cada uma das séries supracitadas (2011 e 2013). Houve assim ocasião de verificar os efeitos das alterações de composição (ex. formulação B), de composição, de estabilidade (ex. formulação C) e de morfologia (ex. formulação D).

### 6.1. EFEITO DA AMPLITUDE DA DEFORMAÇÃO.

Os ensaios dinâmicos com amplitude de deformação variável e frequência fixa, são normalmente utilizados para a determinação dos limites da região de comportamento viscoelástico linear, em que as funções materiais são independentes dos valores da amplitude da deformação. Ultrapassado o limiar de comportamento viscoelástico linear, o modo como as funções materiais dependem da amplitude da deformação reflecte essencialmente características da microestrutura exibida pelo material.

Nas figuras 6.1 e 6.2 são apresentados, a título de exemplo, os resultados dos ensaios realizados à frequência fixa  $\omega_0 = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ , para as cinco formulações A a E (série 2011).

Na figura 6.1 representam-se as componentes elásticas do módulo de distorção dinâmico,  $G'(\gamma, \omega_0)$ , e na figura 6.2 representam-se as componentes dissipativas,  $G''(\gamma, \omega_0)$ , do módulo de distorção dinâmico das cinco emulsões referidas.

Em qualquer dessas figuras nota-se que é bastante reduzido o domínio de valores da amplitude no qual o comportamento viscoelástico é manifestamente linear. Há um conflito evidente entre uma boa relação sinal/ruído e a utilização de valores suficientemente reduzidos da amplitude da deformação para que o comportamento viscoelástico seja linear, sem qualquer ambiguidade. As curvas de  $G'(\gamma, \omega_0)$  e  $G''(\gamma, \omega_0)$  representadas nas figuras 6.1 e 6.2 sugerem que uma amplitude de deformação  $\gamma_0 = 1\%$  será um valor aceitável para o limiar do comportamento viscoelástico linear. Este valor é consistente com os resultados referidos em [Bower *et al.*, 1999; Bengoechea *et al.*, 2006] para emulsões o/a. Por seu turno, Marangoni *et al.* (2002) efectuaram ensaios reológicos em emulsões com redes de cristais lipídicos, tendo obtido um limiar de comportamento viscoelástico linear para deformações um pouco inferiores a 1%.

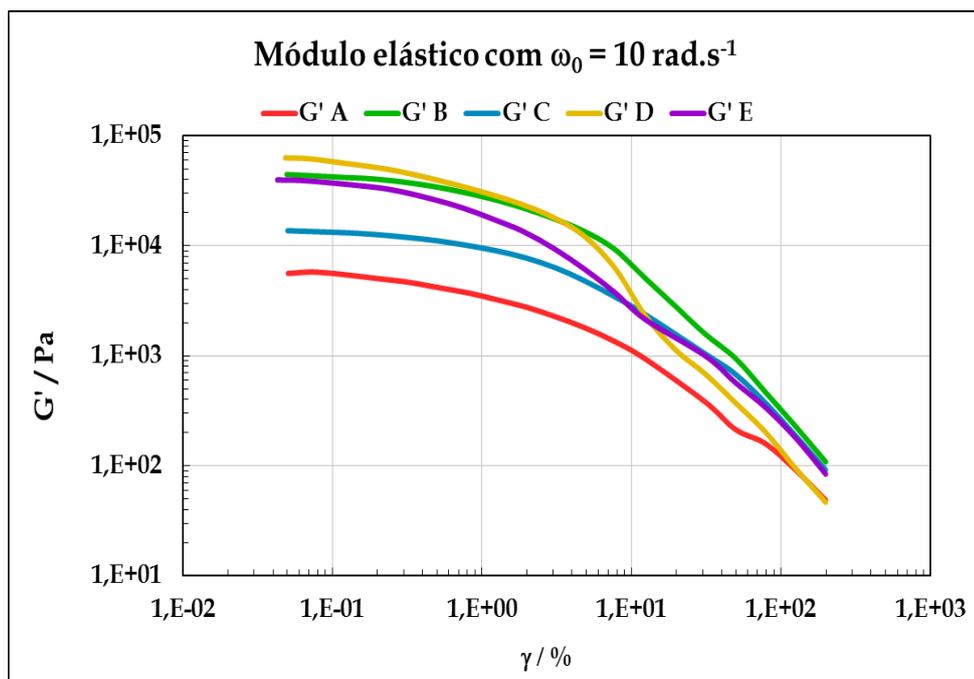


Figura 6.1: Componente elástica do módulo de distorção  $G'(\gamma, 10 \text{ rad.s}^{-1})$  em função da deformação, para as cinco emulsões A-E (2011).

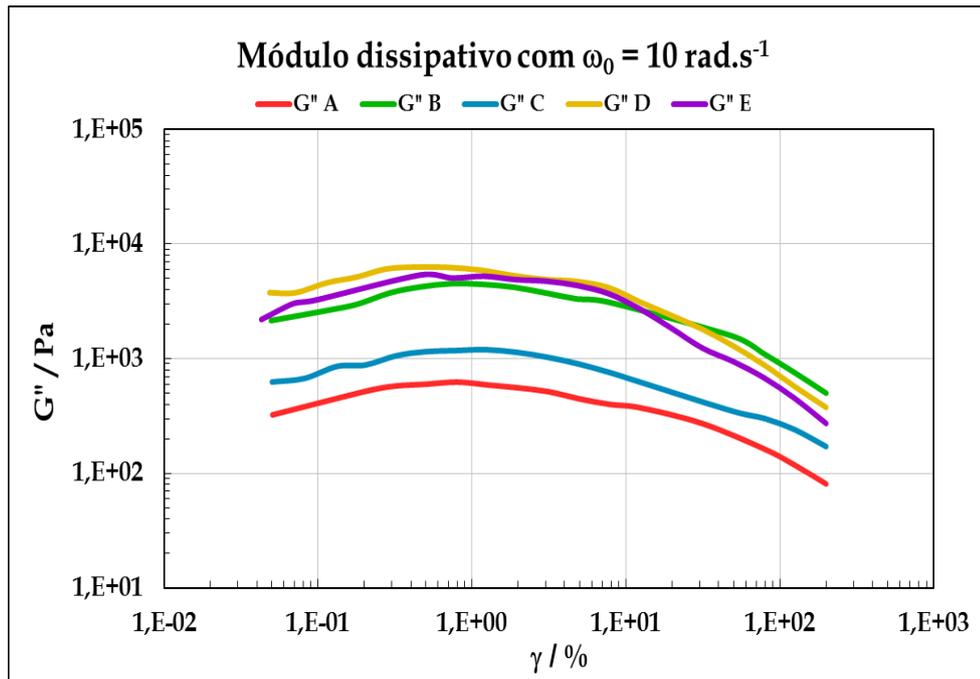


Figura 6.2: Componente dissipativa do módulo de distorção  $G''(\gamma, 10 \text{ rad.s}^{-1})$  em função da deformação, para as cinco emulsões A-E (2011).

## 6.2. ENSAIOS DINÂMICOS.

Conforme foi referido no capítulo anterior, as alterações microestruturais causadas nas emulsões A a E foram observadas, em tempo real, numa célula óptica de torção (*Optical shear cell, Linkam*) acoplada a um microscópio óptico. Essas alterações de textura foram causadas por aplicação de um degrau de deformação ou de uma deformação sinusoidal. Havendo disponibilidade de utilização de um espectrómetro mecânico RMS-800, sintonizável para as mesmas condições de deformação ou escoamento existentes na célula óptica de torção, foi possível comparar os resultados da observação microstrutural com a informação fornecida pelas funções materiais reológicas nas mesmas condições de deformação (ou de escoamento).

Não foram encontradas quaisquer referências na literatura quanto à utilização desta técnica em emulsões a/o, pelo que é lícito presumir que os resultados aqui apresentados sejam (até agora) únicos.

As funções materiais consideradas foram as seguintes: o módulo de distorção complexo (ou dinâmico)  $G^*(i\omega)$ , e o módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$ .

A utilização do módulo da viscosidade complexa tem em conta o facto de, em geral, a curva que representa o módulo da viscosidade complexa em função da frequência, simular com bastante boa aproximação, a curva de escoamento em que se representa a viscosidade *versus* velocidade de deformação,  $\eta(\dot{\gamma})$ . A equivalência entre as representações do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  *versus* frequência  $\omega$ , e a curva de escoamento  $\eta(\dot{\gamma})$  foi proposta por Cox e Merz em 1958, e corresponde a uma das conhecidas relações de Cox-Merz (Cox-Merz, 1958). As relações de Cox-Merz são empíricas e as condições de validade nunca foram claramente estabelecidas. Não obstante, a sua utilidade mantém-se desde então (Winter, 2009).

### 6.2.1. Ensaio dinâmico com amplitude de deformação $\gamma_0 = 1\%$ .

Os resultados experimentais mostram que, para qualquer das cinco emulsões estudadas, se observa um valor praticamente constante do módulo conservativo  $G'(\omega)$ , no domínio de frequências considerado; este patamar é típico de géis e elastómeros. Verifica-se ainda que  $G'(\omega) > G''(\omega)$ , o que permite classificar as emulsões como de tipo sólido (*solid-like*) [veja-se Manoi *et al.*, 2009; Tzoumaki *et al.*, 2011; Chung *et al.*, 2013]. Vem a propósito referir que um patamar análogo é também observado em sistemas o/a, embora com características um pouco diferentes [veja-se por exemplo Dagréou *et al.*, 2005; Bengoechea *et al.*, 2006; Macierzanka *et al.*, 2006a].

Dickinson (2012) e Dan *et al.* (2013) afirmaram que o desenvolvimento de uma rede tridimensional entre moléculas de proteína adsorvidas e não-adsorvidas é o principal responsável pelo valor elevado de  $G'(\omega)$ , e pela formação de uma estrutura semelhante a um gel. Alguns autores consideram que a interface pode funcionar como uma membrana viscoelástica [veja-se por exemplo em Marangoni *et al.*, 2007].

Assim, em termos gerais, no domínio  $[10^{-2}, 10^2]$  rad.s<sup>-1</sup>, o módulo dinâmico  $G^*(i\omega)$  das emulsões consideradas apresenta duas regiões: uma região pseudo-terminal para baixas frequências, e um patamar tipo gel para frequências intermédias. É provável que a região pseudo-terminal antecipe um segundo patamar a frequências inferiores a

$10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$  (daí a designação pseudo-terminal); a existência de múltiplos patamares elastoméricos é bastante comum em sistemas multifásicos [veja-se Graebling *et al.*, (1993); Bousmina (1999a; 1999b; 2006)].

As interações com maior influência na estabilidade da emulsão são aquelas com maior contribuição para o módulo dinâmico  $G^*(i\omega)$ , e que apresentam tempos de relaxação mais longos (baixas frequências). Os valores experimentais podem ser analisáveis em termos de um modelo de Maxwell generalizado (com um espectro discreto ou contínuo) ou em termos de modelos específicos de sistemas multifásicos, como é o caso do modelo de Palierne (Palierne, 1990).

Para todas as emulsões analisadas, o módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  apresenta uma dependência da frequência sob a forma de uma lei de potência. De acordo com as relações de Cox-Merz, é suposto esta curva mimetizar a curva da viscosidade em função da velocidade de deformação, como se verá mais adiante.

Os ensaios dinâmicos realizados mostram que as funções materiais associadas são sensíveis às diferentes formulações das emulsões.

Nas figuras 6.3 a 6.5 são comparados os valores experimentais do módulo de distorção complexo  $G^*(i\omega)$  e do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$ , para as cinco emulsões A-E: na figura 6.3 representam-se as componentes elásticas,  $G'(\omega)$ , na figura 6.4 representam-se as componentes dissipativas,  $G''(\omega)$ , e na figura 6.5 representam-se os módulos da viscosidade complexa.

Comparando os valores experimentais das figuras 6.3 a 6.5 com os teores de lípidos de cada uma das emulsões consideradas (cf. tabela III.2 Anexo III), verifica-se que a sequência de valores crescentes do teor lipídico estão correlacionados com as sequências de valores crescentes da componente elástica  $G'(\omega)$  e da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$ , com exceção da emulsão B. É interessante assinalar que, nas emulsões de teor lipídico mais elevado, caso das emulsões D e E, os emulsionantes utilizados são apenas monoacilgliceróis (MAG) e di-acilgliceróis (DAG) saturados (cf. tabela I.1 no Anexo I).

A emulsão B mostrou ter valores de  $G'(\omega)$  próximos dos valores das emulsões D e E, apesar do teor de lípidos ser bastante menor: isso foi conseguido à custa de alterações substanciais na formulação. Com efeito, de acordo com o mencionado na patente

US 2006/0115574 A1, na composição da emulsão B não constam MAG's e DAG's, mas sim fitoesteróis e espessantes (cf. tabela I.1 no Anexo I). É provável que as alterações de formulação visem aproximar os respectivos comportamentos reológicos para garantir aceitabilidade por parte dos consumidores. Não se exclui também a possibilidade de haver alterações na tecnologia utilizada e nas condições de processamento.

Também a proximidade de valores das funções materiais dinâmicas das emulsões A (60 % lípidos) e C (37 % lípidos) se deve à inclusão de espessantes na emulsão C (cf. tabela I.1 no Anexo I). Os espessantes têm como função aumentar viscosidade da fase aquosa para dificultar a mobilidade das gotas. Desta forma, promove-se a estabilização da emulsão C, cujo teor em água é muito elevado. Em geral, a observação microscópica das alterações microestruturais das emulsões submetidas a ensaios dinâmicos, não mostrou alterações de textura detectáveis. No caso da emulsão com menor teor lipídico (emulsão C), foram detectadas pequenas alterações de forma das gotas da fase dispersa, provavelmente causadas por escoamentos secundários incipientes.

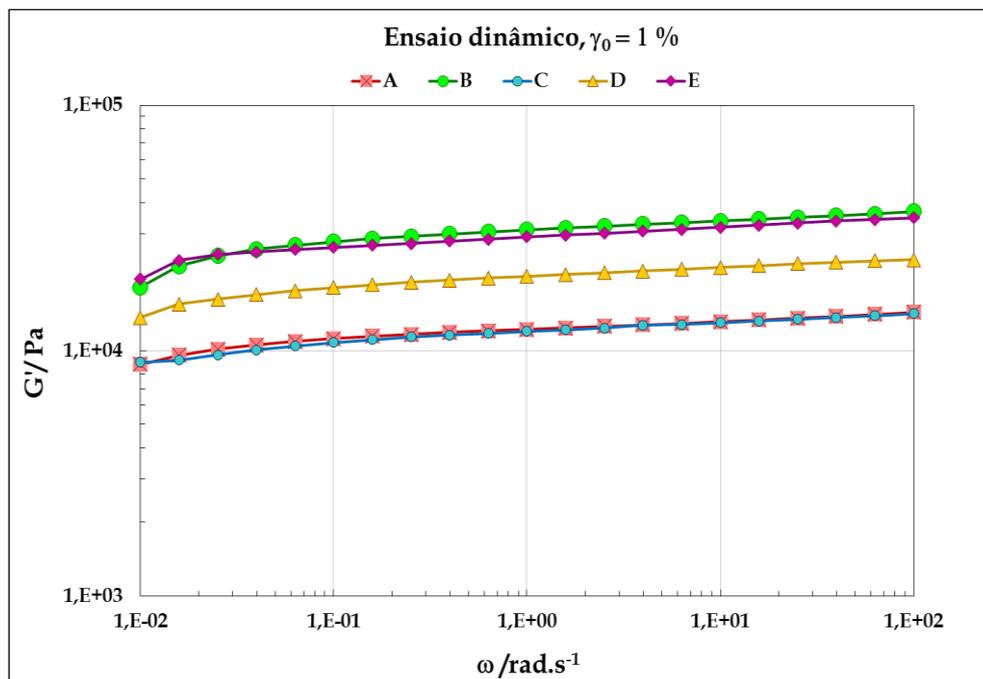


Figura 6.3: Módulo conservativo  $G'(\omega)$  das cinco emulsões (A a E),  $\gamma_0 = 1 \%$  (2013).

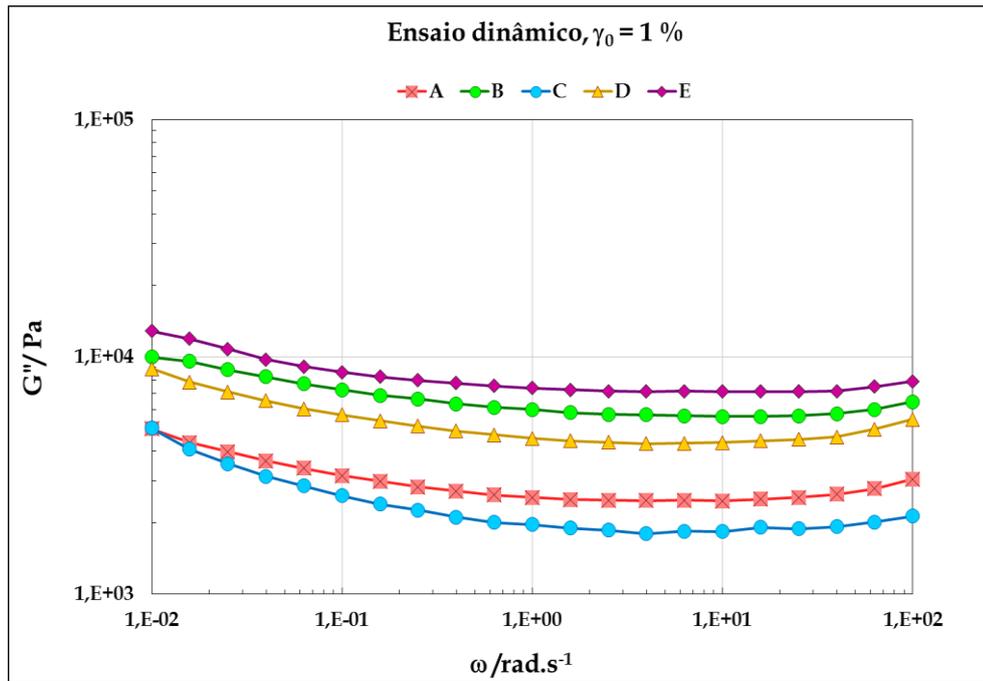


Figura 6.4: Módulo dissipativo  $G''(\omega)$  das cinco emulsões (A a E),  $\gamma_0 = 1 \%$  (2013).

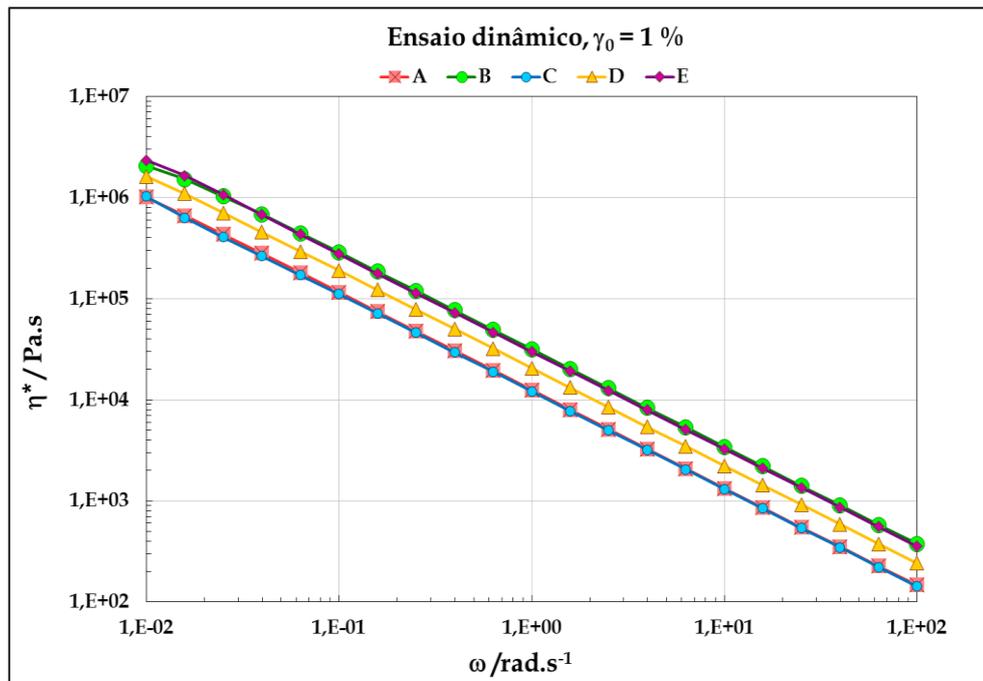


Figura 6.5: Viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  das cinco emulsões (A a E),  $\gamma_0 = 1 \%$  (2013).

6.2.2. Ensaios dinâmicos com amplitude de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ .

Nas figuras 6.6 a 6.10 são apresentados os resultados dos ensaios dinâmicos das cinco emulsões A-E com amplitude de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , para ambas as séries aqui consideradas (2013 e 2011).

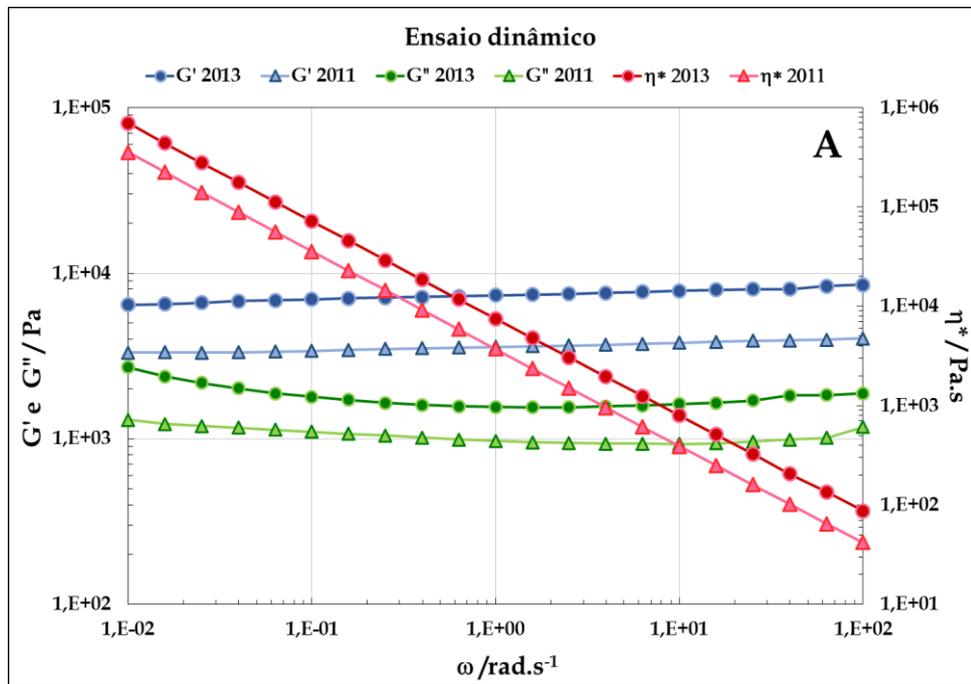


Figura 6.6: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ), emulsão A para a deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).

No caso da emulsão A, as curvas experimentais das funções dinâmicas correspondentes dos provetes da série 2013, apresentam valores mais elevados (quase o dobro) quando comparados com as curvas correspondentes dos provetes da série 2011. A análise microscópica das texturas exibidas mostra que a emulsão A/2011 apresenta um tamanho de gota da fase dispersa maior do que o da emulsão A/2013 (cf. figuras 5.2 e 5.4 e tabela III.4 no Anexo III).

Esta redução de tamanho de gota é compatível com o aumento observado dos valores das funções materiais da série 2011 para a série 2013.

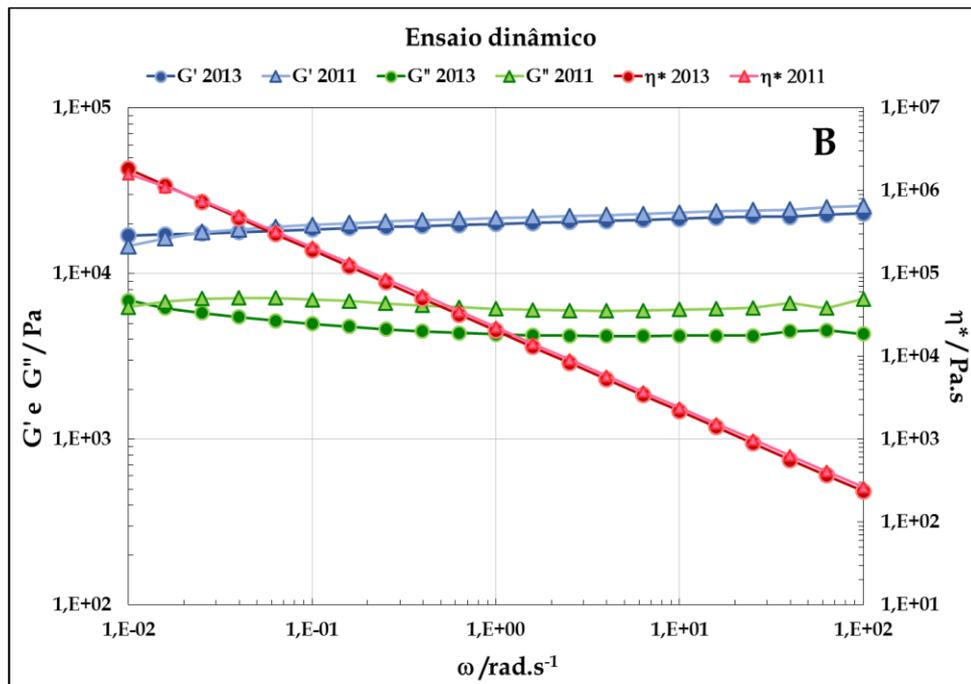


Figura 6.7: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ), emulsão B para a deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).

No caso da emulsão B as curvas experimentais das funções dinâmicas de ambas as séries são praticamente coincidentes, não obstante haver uma redução significativa dos teores lipídicos: 56%/2011 e 40%/2013 (cf. figura 5.3 e tabela III.2 no Anexo III).

A proximidade dos valores das funções materiais  $G^*(i\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$  torna expectável que os tamanhos de gota sejam semelhantes numa e outra emulsão; as figuras 5.2 e 5.4 mostram que é esse o caso.

A conjugação de uma redução do teor lipídico com a manutenção do tamanho de gota sugere fortemente que houve ajuste da tensão interfacial para cumprir esse objectivo. De facto, esta emulsão B é um caso de estudo muito curioso. Nota-se que embora o teor lipídico seja relativamente reduzido, há uma aproximação dos valores das funções materiais (ou do comportamento reológico) aos valores das emulsões D e E, com maior teor de lípidos. A formulação, a tecnologia utilizada e o processamento desta emulsão B são provavelmente a chave das semelhanças observadas. A emulsão B foi desenvolvida e ajustada de forma a manifestar um comportamento reológico específico que corresponda aos hábitos e expectativas dos consumidores.

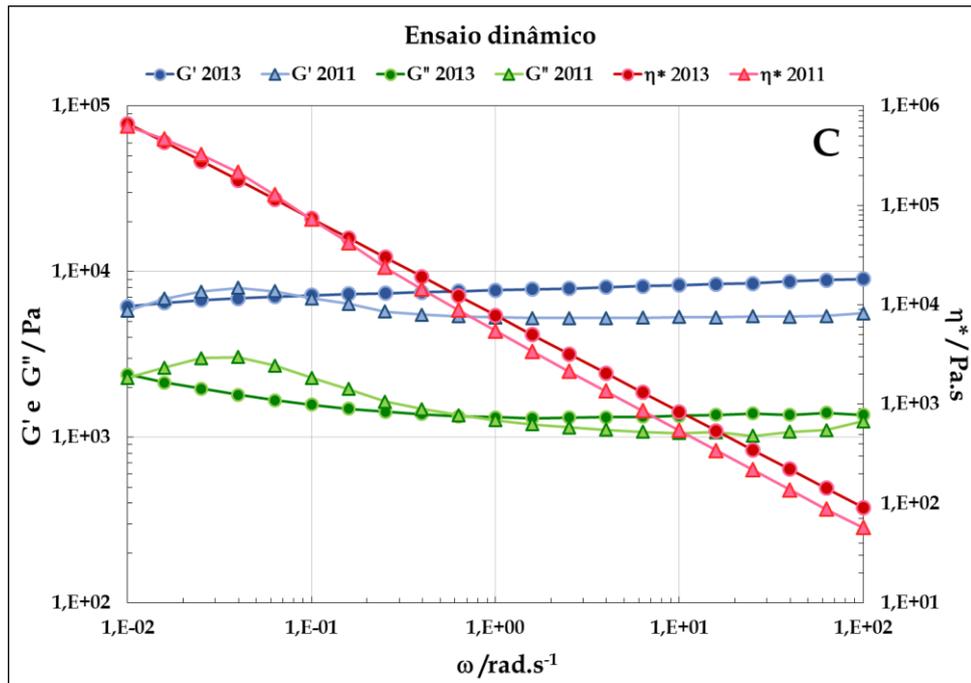


Figura 6.8: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ), emulsão C para a deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).

A emulsão C constitui um caso diferente dos restantes. É aquela que apresenta maior teor de água e, concomitantemente, maior risco de instabilidade e ruptura. Esse facto está de acordo com a observação de libertação de água em provetes submetidos a deformações ou velocidades de deformação durante um lapso de tempo continuado. Provavelmente a protuberância exibida na região das baixas frequências é uma consequência dessa instabilidade. A propósito, é conveniente referir que a utilização da representação de uma função em escala log-log esmaga e arredonda os picos dessa mesma função, em comparação com a representação da mesma função em escala linear. No final dos ensaios a alta frequência foi possível observar a divisão dos provetes em duas metades, as quais ficaram presas a ambos os pratos (superior e inferior), devida a instabilidade. A estabilização deste tipo de emulsões consegue-se adicionando um espessante (polissacárido) à fase aquosa (fase dispersa).

Assim sendo, as diferenças de amplitude das protuberâncias apresentadas na figura 6.8 dever-se-ão, provavelmente, a deficiente estabilização da emulsão C/2011.

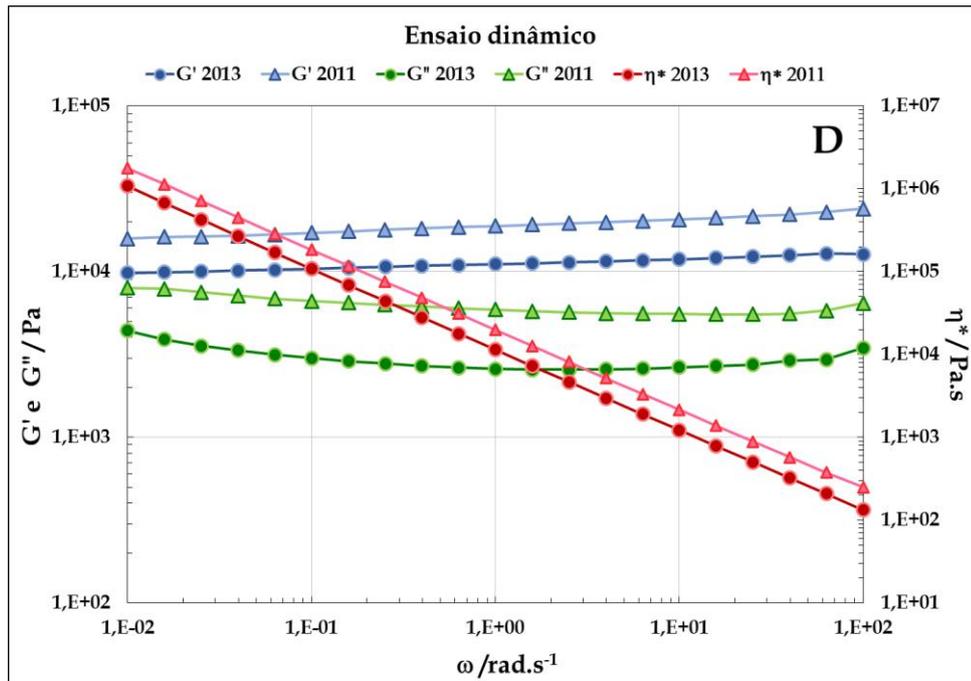


Figura 6.9: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ), emulsão D para a deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).

Relativamente à emulsão D, as curvas experimentais das funções materiais dinâmicas na série 2011 apresentam valores mais elevados (quase o dobro) em relação às curvas experimentais correspondentes à série 2013.

As observações ao microscópio óptico apresentadas no capítulo anterior mostram uma redução substancial do tamanho de gota quando se comparam as imagens das séries de 2011 e 2013 (cf. figuras 5.2 e 5.4 e tabela III.4 no Anexo III): as gotas de D/2013 são de menor tamanho. Ora, para o mesmo teor de água, *ceteris paribus*, um menor tamanho de gota significa maior concentração de gotas e aumento do módulo elástico!

Para tentar compreender melhor estes valores experimentais, foi efectuada uma análise dos valores experimentais com recurso ao modelo de Palierne [equação (3.83)]. Apesar de estarmos fora do domínio de comportamento viscoelástico linear, e de o modelo de Palierne ter sido desenvolvido no âmbito da viscoelasticidade linear, é de esperar que as primeiras manifestações de não-linearidade apenas afectem os valores das funções materiais viscoelásticas (passam a depender da deformação) e deixem incólumes as dependências funcionais que estão na base do modelo de Palierne, isto é, a

equação (3.83). À medida que a amplitude da deformação cresce, é possível que a própria equação (3.83) careça de correcção através da introdução de termos adicionais. A comparação dos valores dos diversos parâmetros otimizados do modelo entre D/2011 e D/2013 mostrou que o parâmetro que apresentou diferenças mais significativas foi a fracção mássica da inclusão 1 ( $\Phi_1$ ) (fase aquosa); a fracção mássica da inclusão 2 ( $\Phi_2$ ) (fase aquosa e cristais lipídicos interfaciais) permaneceu inalterada. Em particular, isto significa que o teor em água aumentou de D/2011 para D/2013. Este resultado é concordante com os valores médios determinados para a composição da fase aquosa, apresentados no capítulo 5: 33,7%/2011 para 38,0%/2013. Como a fracção mássica da inclusão 2 permaneceu constante houve amplificação do efeito do aumento do teor de água nos termos da equação de Palierne associados à inclusão 1: o acréscimo foi de cerca de 1/3. E face à dependência funcional incluída na equação de Palierne, este efeito é suficiente para dar conta da variação observada nos valores experimentais.

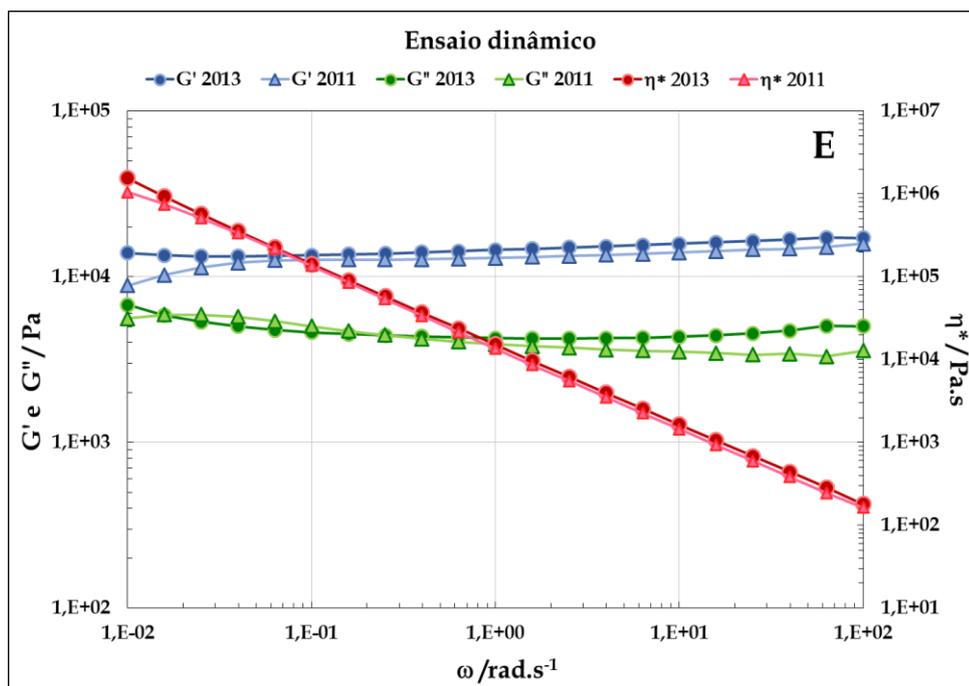


Figura 6.10: Funções dinâmicas ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ), emulsão E para a deformação  $\gamma_0 = 2\%$ , (séries 2013 e 2011).

Finalmente, no caso da emulsão E, as curvas experimentais das funções dinâmicas são praticamente coincidentes em E/2011 e E/2013 (ver figura 6.10). Também não foram

encontradas alterações de composição e textura nas observações por microscopia óptica na célula de torção.

Os resultados apresentados relativamente às emulsões inversas A-E/2011 e A-E/2013 mostram a existência de alterações da formulação e eventualmente de processamento destas emulsões consoante o tempo de fabrico. Haverá certamente também alterações reológicas e microestruturais devidas ao envelhecimento associado ao tempo de armazenamento, mas essas estão excluídas do âmbito deste estudo, que apenas se limitou a amostras frescas. Estas flutuações de composição não devem ser associadas necessariamente a “erros” de formulação e/ou processamento. Pelo contrário, são expectáveis alterações sazonais deliberadas quer na composição quer no processamento, razão pela qual houve o cuidado de efectuar a totalidade das medidas experimentais de cada série num lapso de tempo suficientemente curto.

Para concluir, é conveniente referir que todas as emulsões aqui consideradas exibiram um comportamento em lei de potência no que respeita à dependência da viscosidade complexa relativamente à frequência. Essa característica não é exclusiva das emulsões inversas, sendo também observada em emulsões de óleo em água [Han *et al.*, 2013; González-Tomás *et al.*, 2008; Thakur *et al.*, 2007b; Kealy, 2006 e Bower *et al.*, 1999].

Simulações feitas a partir de modelos simples do tipo Maxwell generalizado mostram que o comportamento em lei de potência reflecte geralmente um espectro bastante largo de tempos de relaxação. Um primeiro contributo a considerar para o alargamento do espectro provém da distribuição de tamanhos de gota. Em segundo lugar, a própria forma funcional da equação de Palierne deixa antever que dará origem a um espectro de relaxação largo embora o número de processos de relaxação possa ser diminuto.

### 6.3. ENSAIOS DE RELAXAÇÃO DE TENSÕES.

Um ensaio de relaxação de tensões mede a resposta a um degrau de deformação.

Consideremos o degrau de deformação  $\gamma(t) = \gamma_0 \cdot u(t-t_0)$  onde  $u(t)$  é a distribuição de Heaviside (degrau unitário), o qual se encontra representado na figura 6.11.

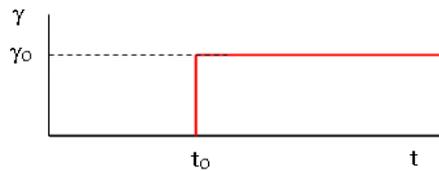


Figura 6.11: Degrau de deformação.

A obtenção de um degrau de Heaviside exige um motor capaz de gerar velocidades e acelerações infinitas, o qual não existe. Na prática, o degrau produzido por um motor passo-a-passo é necessariamente rombo.

A resposta a um degrau de Heaviside é, por definição, o módulo de relaxação  $G(t)$ . A resposta a um degrau rombo de deformação não é o módulo de relaxação  $G(t)$ , embora a *software* da generalidade dos equipamentos ignore esse facto.

Na figura 6.12 pode-se observar um exemplo da evolução temporal de um degrau (rombo) de deformação produzido no motor passo-a-passo do espectrómetro mecânico RMS-800.

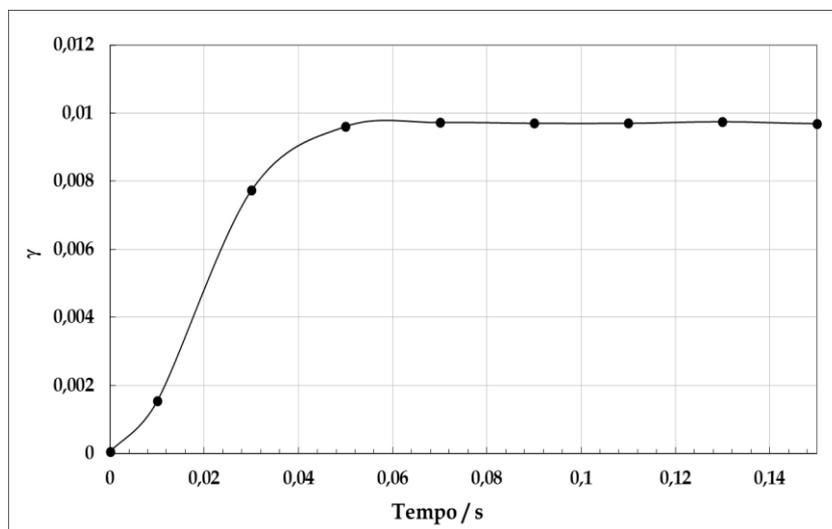


Figura 6.12: Degrau arredondado de deformação, de amplitude igual a 1%.

Na figura 6.13 representa-se um degrau rombo de deformação gerado no espectrómetro mecânico RMS-800 e a velocidade de deformação correspondente.

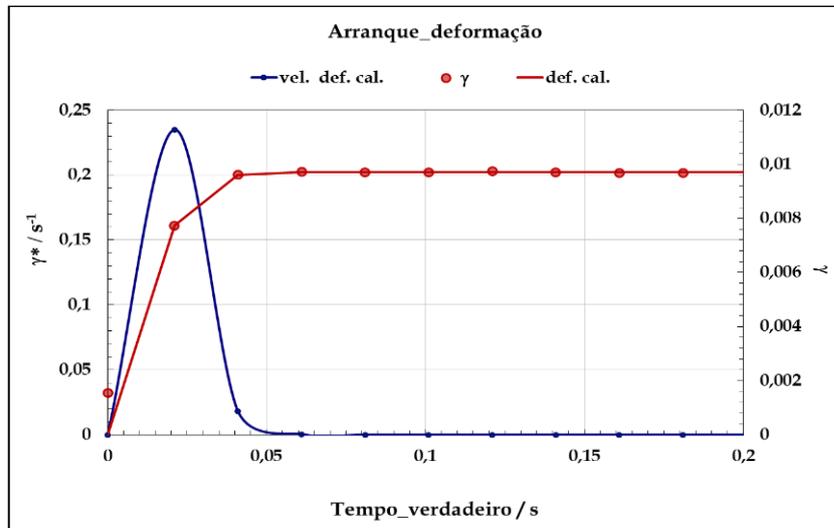


Figura 6.13: Dependência temporal da velocidade de deformação associada a um degrau arredondado de deformação.

Para extrair o módulo de relaxação da resposta a um degrau rombo de deformação é necessário efectuar a desconvolução do sinal da tensão. Existe uma grande variedade e abundância de métodos de desconvolução na literatura, consoante as necessidades de resolução de diferentes problemas em que a desconvolução é necessária.

Neste caso, foi desenvolvido no Laboratório de Reologia do IST (Diogo, 2013) um método de desconvolução baseado na seguinte sequência:

1. Ajuste de uma função analítica empírica aos valores experimentais da deformação.
2. Geração da curva da velocidade de deformação.
3. Desconvolução utilizando a expressão do princípio de sobreposição de Boltzmann e uma representação de  $G(t)$  no intervalo de tempo em que o sinal da tensão foi medido, por um processo de optimização usando o algoritmo de Davidon-Fletcher and Powell.

A partir dos valores calculados do módulo de relaxação é possível calcular uma outra função material, a viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$

$$\eta(t) = \frac{1}{\gamma_0} \cdot \int_0^t dt' \cdot \sigma(t') = \int_0^t dt' \cdot G(t') \quad (6.1)$$

A viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$  está relacionada com a resposta ao arranque de um escoamento.

A viscosidade limite  $\eta_0$  é dada por

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) \cdot dt \quad (6.2)$$

e pode calcular-se facilmente por integração numérica dos valores experimentais do módulo de relaxação. Em geral, o integral na equação (6.2) converge rapidamente para um valor constante.

Uma outra constante material que pode ser obtida a partir de uma experiência de relaxação é a susceptibilidade mecânica em regime estacionário  $J_e^0$ , dada pela seguinte expressão:

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \cdot \int_0^{\infty} dt \cdot t \cdot G(t) \quad (6.3)$$

Ao contrário do que acontece no caso do cálculo da viscosidade limite, o integral no 2º membro da equação (6.3) converge lentamente para um valor constante.

Acresce que, para tempos longos, o módulo de relaxação decresce rapidamente para valores abaixo do limiar de detecção do sensor de binário, medindo-se um valor constante que não é mais que o nível de ruído do sensor. Esse valor aproximadamente constante tem que ser eliminado da integração numérica [equação (6.3)]; caso contrário, o integral diverge com  $t$ .

**6.3.1. Ensaios de relaxação para amplitude de deformação  $\gamma_0 = 1\%$ .**

A figura 6.14 representa o módulo de relaxação  $G(t)$  das emulsões A-E/2013 medido numa experiência de relaxação de tensões, por aplicação de um degrau de deformação igual a 1%. O valor escolhido da amplitude do degrau de deformação assegura que os provetes apresentam comportamento viscoelástico linear.

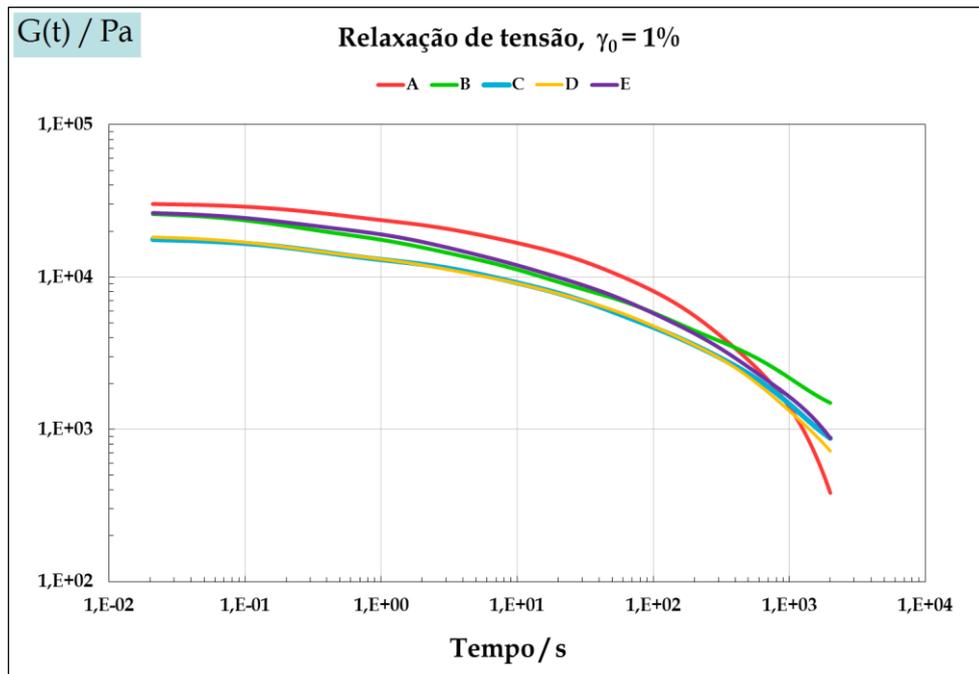


Figura 6.14: Emulsões A-E/2013: Módulo de relaxação  $G(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 1\%$ .

Todas as curvas do módulo de relaxação,  $G(t)$ , exibem um processo de relaxação com uma distribuição relativamente larga de tempos de relaxação: nenhuma das curvas de  $G(t)$  é ajustável satisfatoriamente com um único tempo de relaxação.

Dado que a forma das curvas de  $G(t)$  se assemelha a uma “exponencial estirada” de Kohlrausch, fez-se o ajuste das curvas experimentais a uma função do tipo “exponencial estirada”

$$G(t) = G_1 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (6.4)$$

Para  $\alpha = 0$ , obtém-se um processo de relaxação único, com tempo de relaxação  $\tau$ ; se o processo for cooperativo e envolver uma distribuição de tempos de relaxação, o valor de  $\alpha$  cresce à medida que a largura da distribuição de tempos de relaxação aumenta; para  $\alpha = 1$ , a cooperatividade é tão elevada que deixa de haver relaxação. Por estas razões, o parâmetro  $\alpha$  pode ser interpretado como um índice de cooperatividade, que mede o grau de cooperatividade do processo (Ngai, 2011).

A vantagem deste tipo de ajustes, mesmo que a qualidade do ajuste possa ser de natureza imperfeita, é o facto de providenciarem uma boa estimativa do tempo de relaxação característico do processo cooperativo e do grau de cooperatividade associado. Os resultados desta análise são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 6.1: Tempos de relaxação característicos e graus de cooperatividade das emulsões A-E/2013.

Emulsões (2013)	$\tau/s$	$\alpha$
A	47.0	0.62
B	17.3	0.77
C	38.7	0.72
D	33.0	0.71
E	21.5	0.73

Os valores do grau de cooperatividade são bastante elevados tal como os tempos característicos de relaxação, o que está de acordo com as expectativas face aos modelos conhecidos das emulsões inversas.

Embora uma função do tipo Kohlrausch [equação (6.4)] descreva de forma qualitativa e razoavelmente bem a variação temporal dos módulos de relaxação das emulsões A-E/2013, a utilização de uma expressão desse tipo para interpolações não é aconselhável, por diversas razões entre as quais o valor infinito do módulo instantâneo, e o problema do cálculo da transformada de Carson-Laplace.

Preferiu-se, nesse caso, descrever  $G(t)$  a partir de uma soma finita de exponenciais, o que reduz e uniformiza aceitavelmente os erros entre valores calculados e valores experimentais. Em termos técnicos, a utilização de uma soma de exponenciais para descrever  $G(t)$  corresponde à utilização do modelo de Maxwell generalizado.

A utilização do modelo de Maxwell generalizado para efeitos de ajuste, tem o inconveniente de fazer perder a possibilidade de atribuir algum significado físico aos parâmetros de ajuste, para além do significado numérico de simples parâmetros de ajuste. Por outro lado, é natural que surjam oscilações parasitas nos cálculos de funções materiais viscoelásticas, em particular, na resolução de problemas inversos, como é o caso da interconversão entre módulo de relaxação e susceptibilidade mecânica, problema esse considerado mais adiante.

Na figura 6.15 representa-se a viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$  para as mesmas emulsões, obtida por integração dos valores do módulo de relaxação usando a equação (6.1). A viscosidade dependente do tempo é a função material conveniente para descrever o arranque de um escoamento a velocidade de deformação constante.

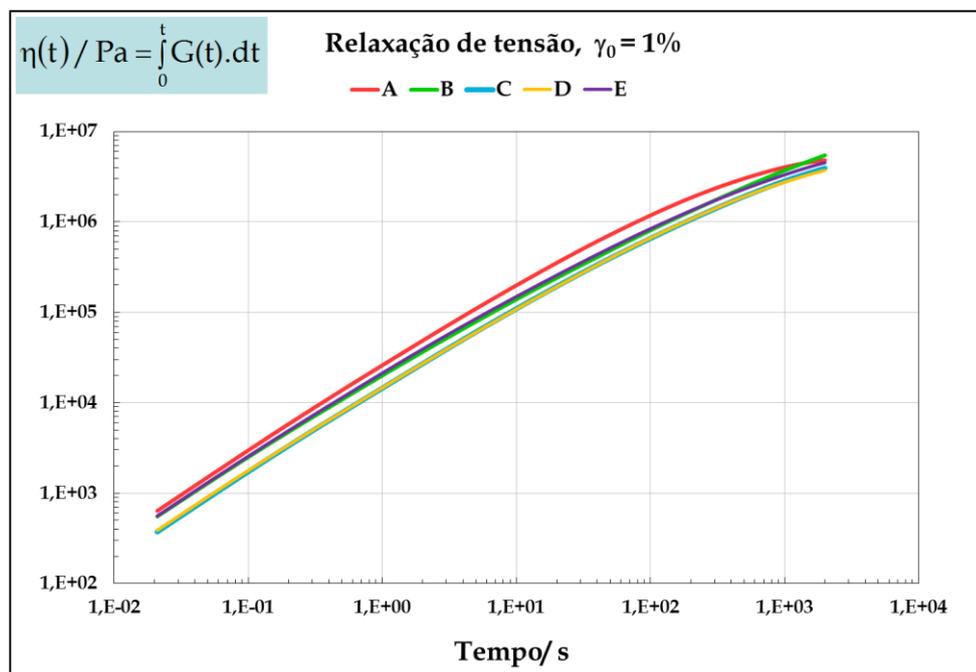


Figura 6.15: Emulsões A-E/2013: Viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 1\%$ .

A figura 6.15 exemplifica algo que já foi atrás referido: nem sempre o cálculo de constantes materiais utilizando regras de soma e dados experimentais é praticamente realizável. As curvas representadas na figura 6.15 mostram claramente uma tendência para um valor assintótico constante, a viscosidade limite  $\eta_0$ . No entanto, ao fim de

2000 s esse valor ainda não foi atingido; prolongar indefinidamente a recolha de valores experimentais também apresenta inconvenientes que devem ser tidos em conta. De qualquer modo, é possível obter limites inferiores para a viscosidade limite a partir das curvas representadas na figura 6.15.

### 6.3.2. Ensaio de relaxação para amplitude de deformação $\gamma_0 = 2\%$ .

As curvas experimentais do módulo de relaxação  $G(t)$  e da viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$ , para amplitude de deformação igual a 2%, referentes às emulsões A-E/2013 são apresentados nas figuras 6.16 e 6.17. Os correspondentes resultados para as emulsões A-E/2011 são apresentados nas figuras 6.18 e 6.19.

A comparação das figuras 6.16 e 6.18 com as figuras correspondentes para amplitude de deformação igual a 1% mostra diferenças bem visíveis: a resposta a um degrau de deformação de amplitude 2% já é não-linear.

Um problema que tem interesse averiguar é o da eventual separabilidade do módulo de relaxação não-linear  $G(t, \gamma)$ , no produto de uma função do tempo por uma função da deformação

$$G(t, \gamma) = G^0(t) \cdot h(\gamma) \quad (6.5)$$

Essa questão da separabilidade tempo/deformação será analisada no próximo parágrafo.

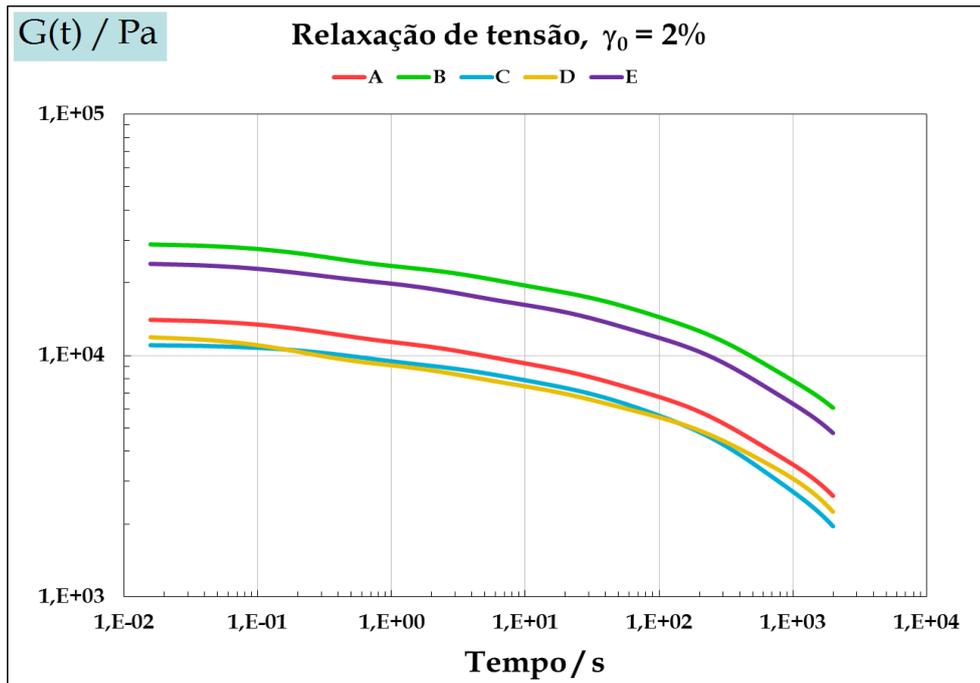


Figura 6.16: Emulsões A-E/2013: Módulo de relaxação  $G(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ .

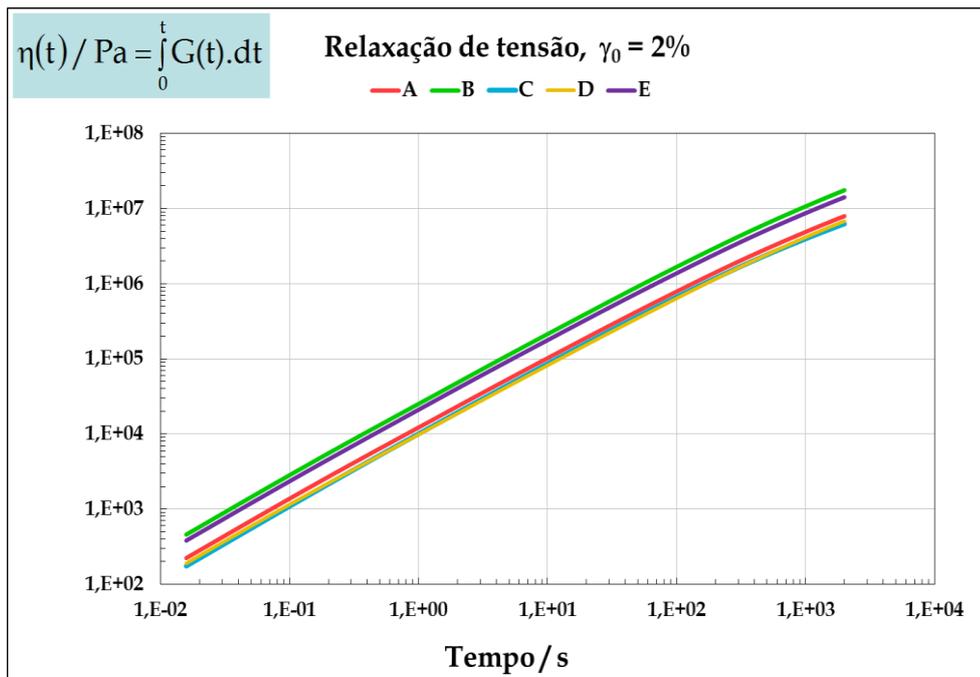


Figura 6.17: Emulsões A-E/2013: Viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ .

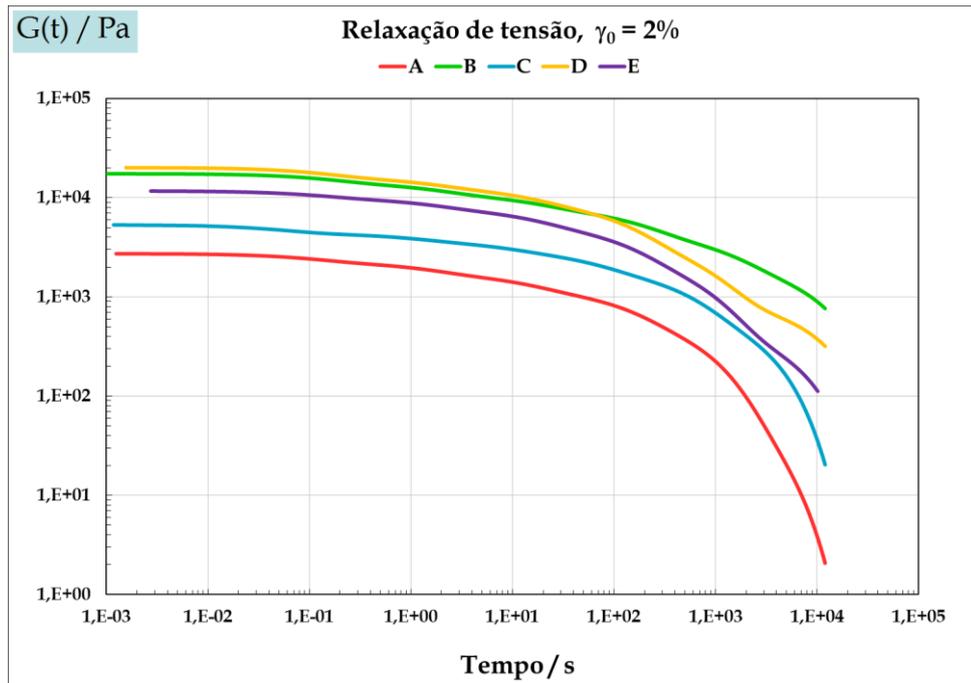


Figura 6.18: Emulsões A-E/2011: Módulo de relaxação  $G(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ .

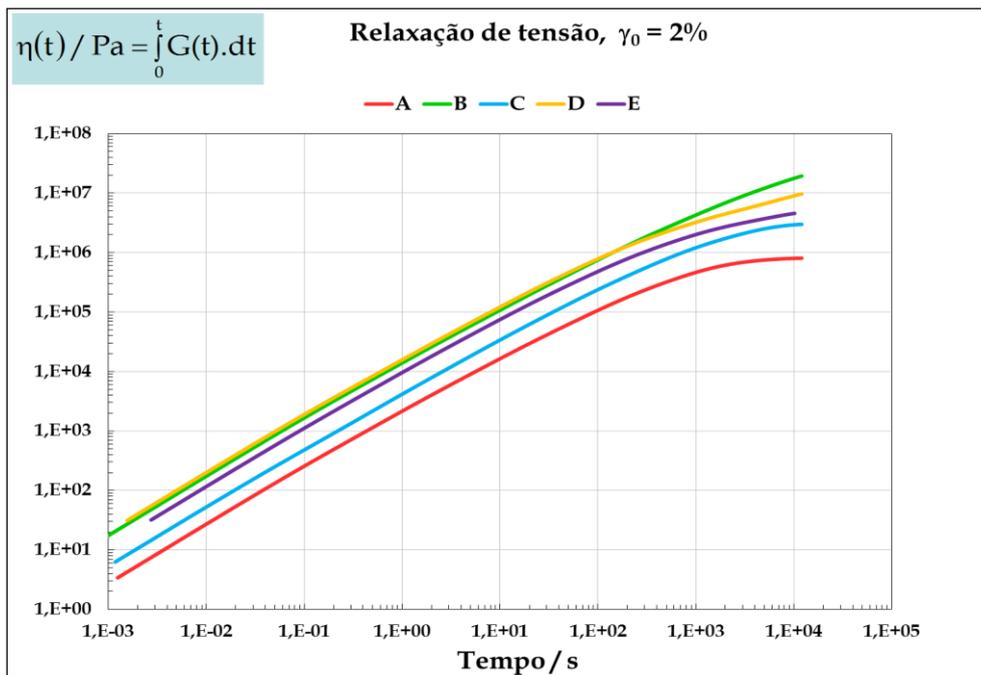


Figura 6.19: Emulsões A-E/2011: Viscosidade dependente do tempo  $\eta(t)$  para um degrau de deformação  $\gamma_0 = 2\%$ .

### 6.3.3. Ensaio de relaxação para três amplitudes de deformação.

Iremos em seguida analisar o problema da separabilidade ou não do módulo de relaxação não-linear destas emulsões inversas.

Consideremos novamente a equação (6.5)

$$G(t, \gamma) = G^0(t) \cdot h(\gamma) \quad (6.5)$$

Numa representação log-log de  $G(t, \gamma)$  em função do tempo, parametrizada por um conjunto de valores diferentes da deformação, obtém-se um conjunto de curvas sobreponíveis por translação ao longo do eixo  $G$ , se a equação (6.5) se verificar. Os valores do deslocamento efectuado para cada caso, apenas dependem da amplitude dos degraus de deformação: a função  $h(\gamma)$  mede os valores do deslocamento efectuado em função da amplitude da deformação.

Mackley *et al.* (1994) fizeram uma análise da resposta viscoelástica linear, resposta viscoelástica não-linear e comportamento em estado estacionário em emulsões óleo-em-água, tendo utilizado para tal o modelo de Wagner (Wagner & Schaeffer 1993).

O modelo de Wagner pode deduzir-se a partir de uma equação mais geral utilizada para descrever o comportamento de líquidos elásticos para deformações finitas, a equação K-BKZ (Larson, 1988), eliminando um dos termos.

O resultado é

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{dG(t-t')}{dt'} h(\gamma) \cdot \gamma(t, t') \cdot dt' \quad (6.6)$$

onde  $\sigma$  é a tensão, o 1º factor da integranda é a função memória

$$m^0(t-t') = \frac{dG^0(t-t')}{dt'} \quad (6.7)$$

$G^0(t-t')$  é o módulo de relaxação linear, e  $h(\gamma)$  foi apelidada função de amortecimento por Wagner. De acordo com a [equação (6.5)], tem-se:

$$h(\gamma) = \frac{G(t-t', \gamma)}{G^0(t-t')} \quad (6.8)$$

Foram propostas diversas expressões, de natureza empírica, para a função de amortecimento.

Gallegos *et al.* (1992) e Gallegos *et al.* (1995) utilizaram uma forma específica da função de amortecimento proposta por Soskey e Winter (1984), para descrever o comportamento de diferentes emulsões alimentares óleo-em-água comerciais; os resultados foram relativamente bons para baixas velocidades de deformação (pequeno afastamento da linearidade...). Bower *et al.* (1999) e Gallegos *et al.* (1995) verificaram que o modelo de Wagner não era aplicável a maioneses comerciais para amplitudes de deformação acima de 1%.

Experimentalmente, os valores do módulo de relaxação e da componente elástica do módulo complexo decrescem à medida que a deformação aumenta: o material “amolece” [Macierzanka *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2005; Ponton *et al.*, 2001].

A análise da eventual separabilidade tempo-deformação do módulo de relaxação pode ser efectuada a partir de ensaios de relaxação a três amplitudes de deformação: 1%, 2% e 5%.

Nas figuras 6.20 a 6.24 são apresentadas as curvas experimentais de  $G(t)$  para essas três amplitudes de deformação, referentes às cinco emulsões A-E/2013.

Da simples observação das figuras supracitadas é possível inferir que em nenhuma das cinco emulsões existe sobreponibilidade entre as curvas  $G(t, \gamma)$  exibidas, o que tem como consequência a impossibilidade de existir separabilidade entre tempo e deformação.

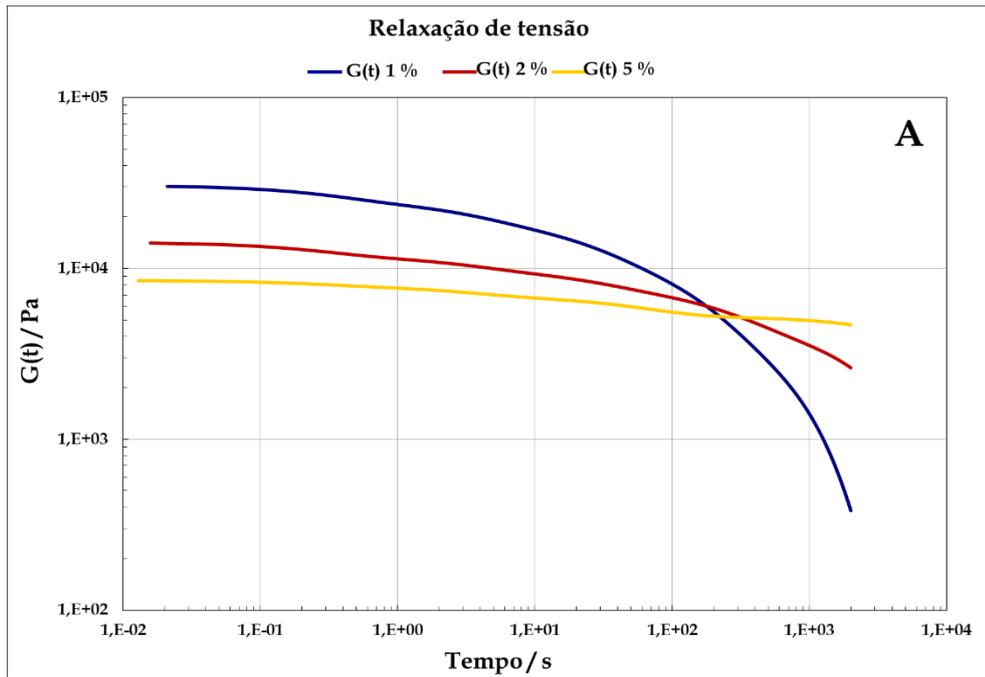


Figura 6.20: Módulo de relaxação  $G(t,\gamma)$  para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão A (2013).

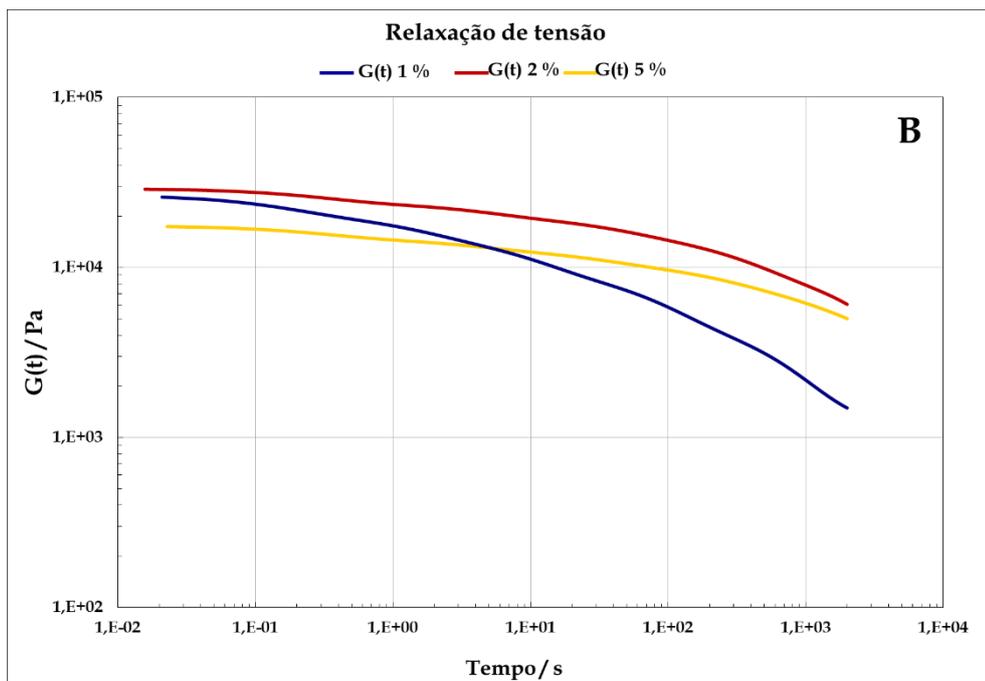


Figura 6.21: Módulo de relaxação  $G(t,\gamma)$  para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão B (2013).

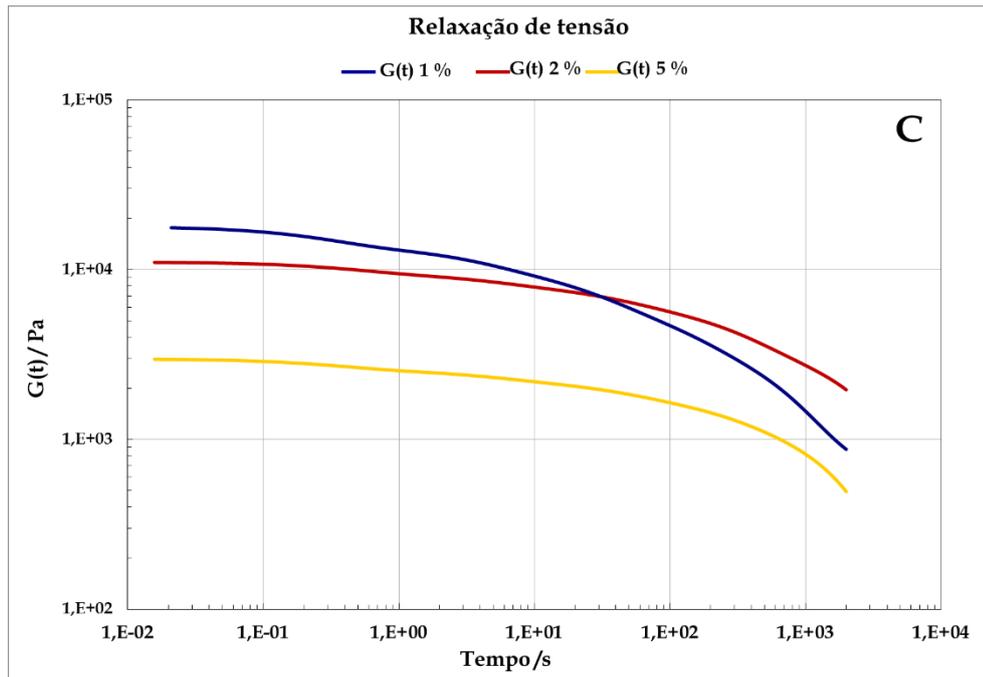


Figura 6.22: Módulo de relaxação  $G(t, \gamma)$  para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão C (2013).

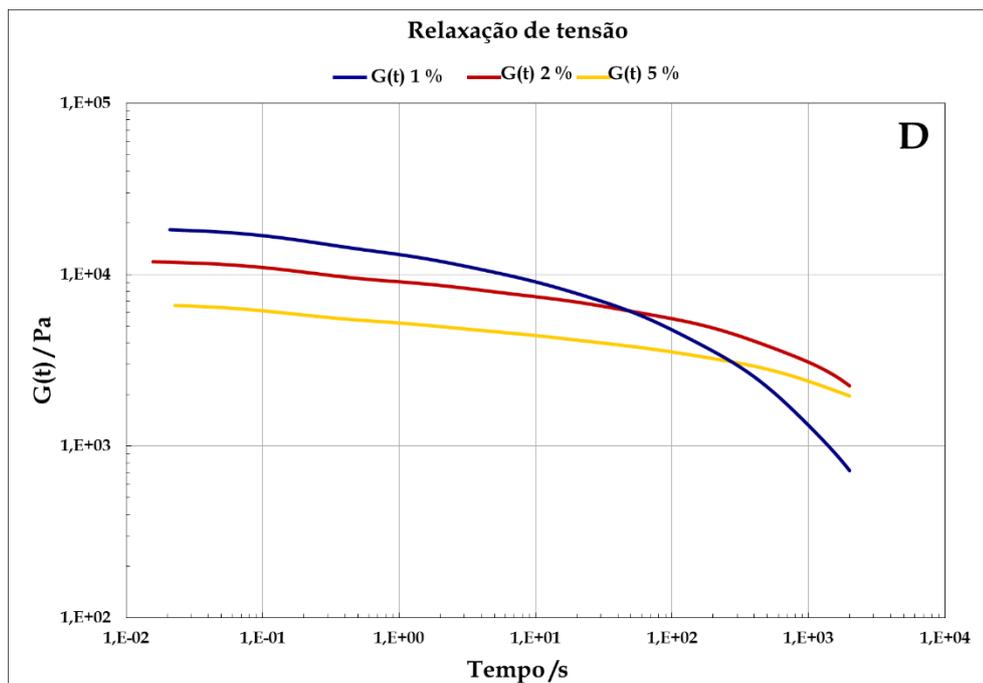


Figura 6.23: Módulo de relaxação  $G(t, \gamma)$  para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão D (2013).

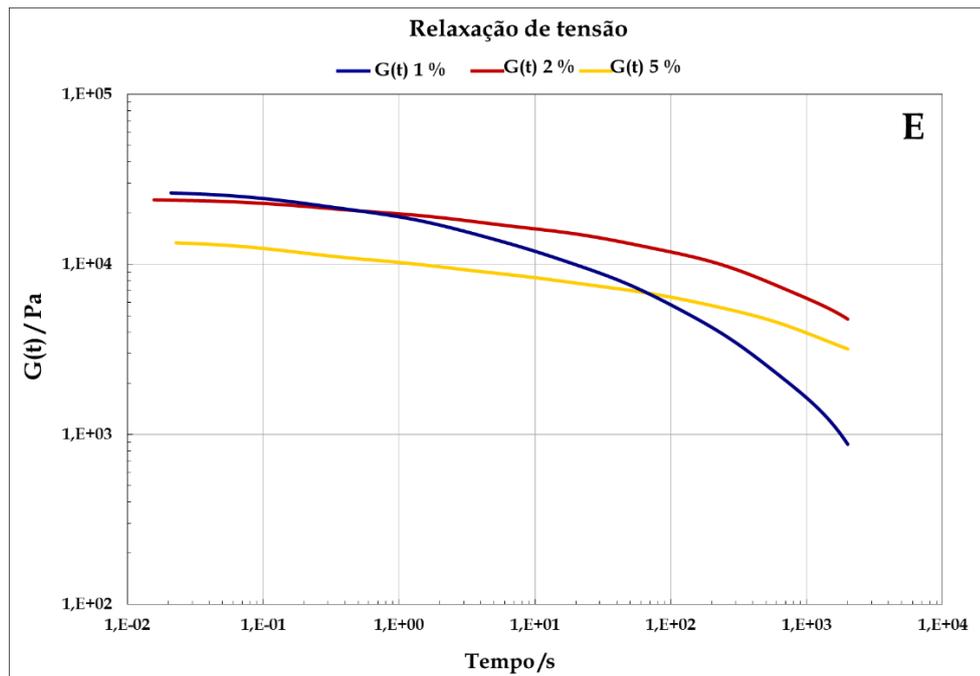


Figura 6.24: Módulo de relaxação  $G(t,\gamma)$  para as três amplitudes de deformação 1%, 2% e 5%, emulsão E (2013).

#### 6.4. INTERCONVERSÃO $G \rightarrow J$ : CÁLCULO DAS FUNÇÕES MATERIAIS E CONSTANTES MATERIAIS.

As funções materiais dos sólidos e líquidos viscoelásticos são determinadas experimentalmente através de ensaios reológicos. Normalmente consideram-se duas grandes classes de ensaios reológicos: ensaios com deformação controlada e ensaios com tensão controlada. Nos primeiros, controla-se a deformação e mede-se a tensão, tal como no ensaio de relaxação de tensões; a função material associada é o módulo de relaxação  $G(t)$ . Nos segundos, controla-se a tensão e mede-se a deformação; o ensaio de fluência é um exemplo de ensaio com tensão controlada; a função material associada é a susceptibilidade mecânica dependente do tempo  $J(t)$ .

Essas duas classes de ensaios são equivalentes: conhecendo exactamente as funções materiais associadas a uma delas, é possível calcular exactamente as funções materiais associadas à outra. Por exemplo, conhecendo exactamente  $G(t)$ , pode-se calcular  $J(t)$ .

O problema da interconversão  $G(t)$ - $J(t)$  é um problema inverso. Essas funções materiais são inversas uma da outra, no sentido em que

$$\int_0^t dt' .G(t-t') .J(t') = \int_0^t dt' .J(t-t') .G(t') = t \quad (6.9)$$

e

$$J(i\omega) = \frac{1}{G(i\omega)} \quad (6.10)$$

Na resolução dos problemas inversos, em geral, existem instabilidades inerentes à própria resolução que podem dificultar a obtenção da solução correcta. A razão é a seguinte: se conhecermos exactamente  $G(t)$  podemos calcular exactamente  $J(t)$ . Aqui, exactamente significa isso mesmo: conhecer o valor exacto em todos os pontos, desde zero até ao infinito. É contudo falsa a expectativa de um conhecimento quase-exacto de  $G(t)$  gerar uma determinação quase-exacta de  $J(t)$ : muito pequenos desvios em  $G(t)$  [nos parâmetros de  $G(t)$ ] podem causar muito grandes desvios em  $J(t)$  [nos parâmetros de  $J(t)$ ], e aí reside a instabilidade! Trata-se, neste caso, de um problema deficientemente ou incompletamente formulado (*ill-posed problem*). Veja-se, por exemplo, [Diogo (1995)].

Existem vários métodos de dominar essa instabilidade, com melhor ou pior êxito, através da imposição de condições adicionais sobre os parâmetros.

O método aqui utilizado para a interconversão G-J foi o seguinte:

1. Impõe-se um espectro de relaxação discreto a  $G(t)$ , o que equivale a ajustar os valores experimentais de  $G(t)$  com um modelo de Maxwell generalizado: obtém-se um conjunto de valores  $\{G_i, \tau_i\}$ .
2. O espectro  $\{G_i, \tau_i\}$  possibilita o cálculo directo do módulo dinâmico  $G^*(i\omega)$  e da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$ , bem como de constantes materiais como o módulo instantâneo  $G_0$  e a viscosidade limite  $\eta_0$  [cf. capítulo 3 as equações (3.56, 3.25, 3.28, 3.27, 3.60 e 3.61), respectivamente]. A comparação entre valores calculados e valores experimentais pode servir para apurar os valores do espectro de relaxação.
3. Calcula-se a transformada de Carson-Laplace de  $G(t)$ ,  $\tilde{G}(s)$ .
4. A determinação da transformada de Carson-Laplace da susceptibilidade mecânica,  $\tilde{J}(s)$ , a partir de  $\tilde{G}(s)$  é essencialmente o mesmo de uma decomposição em fracções parciais; como resultado obtém-se os valores dos parâmetros do espectro de retardação  $[\{\lambda_k, j_k\}, J_g, \eta]$ .
5. Calculam-se a susceptibilidade mecânica dependente do tempo  $J(t)$  e a susceptibilidade mecânica  $J^*(i\omega)$ , isto é, as funções materiais que caracterizam o comportamento sob fluência, no âmbito da viscoelasticidade linear.

Dolz *et al.* (2008) realizaram directamente ensaios de fluência em emulsões alimentares o/a com características semelhantes; os valores obtidos para constantes materiais tais como a susceptibilidade mecânica de equilíbrio, a susceptibilidade instantânea e a viscosidade limite são de ordem de grandeza semelhante aos aqui encontrados para emulsões inversas. Os módulos instantâneos calculados pelo método descrito acima, assim como para as constantes materiais,  $G_0$  e  $\eta_0$ .

#### 6.4.1. Ensaios transitórios: dependência explícita do tempo.

Nas tabelas 6.2 a 6.6 são apresentados os parâmetros dos espectros de relaxação e de retardação discretos  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  das emulsões A-E. Os valores do espectro de relaxação discreto foram obtidos por ajuste aos valores experimentais do módulo de relaxação. Os valores do espectro de retardação foram calculados de acordo com os procedimentos referidos no número anterior (§ 6.3), utilizando um programa desenvolvido no laboratório de Reologia do IST.

Nas figuras 6.25 a 6.29 estão representados graficamente os espectros de relaxação e de retardação dados nas tabelas anteriormente referidas.

Tabela 6.2:  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  - emulsão A (2013).

Espectro de relaxação discreto				Espectro de retardação discreto			
Módulo relaxação/Pa		Tempo relaxação/s		Susceptibilidade Mecânica/Pa <sup>-1</sup>		Tempo retardação /s	
$G_1 =$	2,432E+03	$\tau_1 =$	833,68				
$G_2 =$	2,975E+03	$\tau_2 =$	662,32	$J_{d1} =$	2,431E-06	$\lambda_1 =$	750,0
$G_3 =$	7,405E+03	$\tau_3 =$	127,97	$J_{d2} =$	4,852E-05	$\lambda_2 =$	253,15
$G_4 =$	6,834E+03	$\tau_4 =$	22,19	$J_{d3} =$	1,934E-05	$\lambda_3 =$	32,37
$G_5 =$	5,696E+03	$\tau_5 =$	3,19	$J_{d4} =$	9,894E-06	$\lambda_4 =$	4,06
$G_6 =$	5,292E+03	$\tau_6 =$	0,32	$J_{d5} =$	6,347E-06	$\lambda_5 =$	0,38

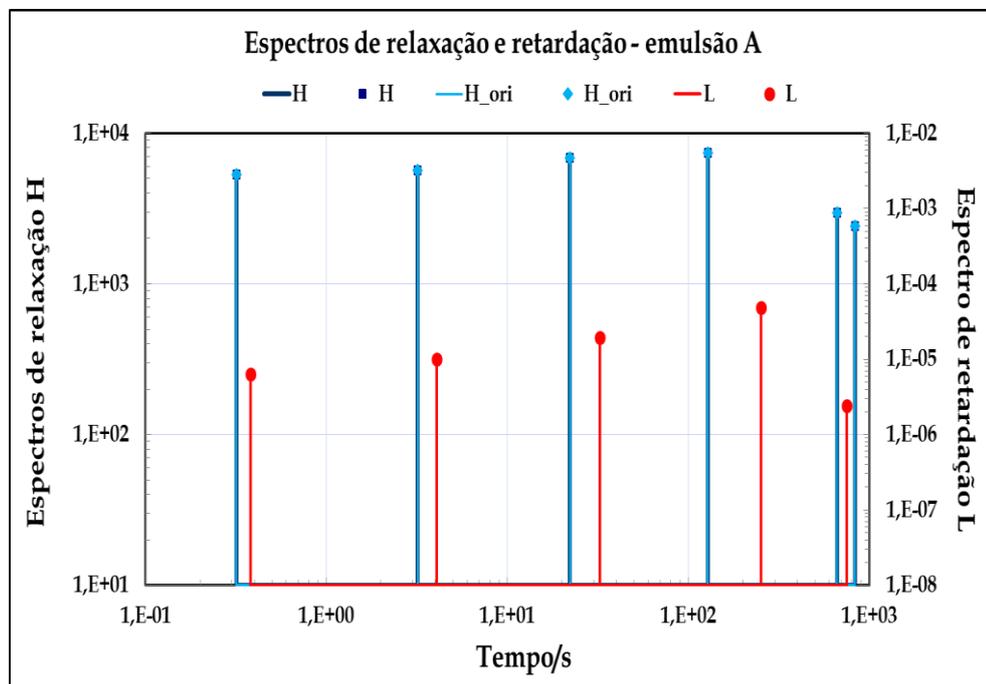


Figura 6.25: Espectros de relaxação e retardação - emulsão A (2013).

Tabela 6.3:  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  - emulsão B (2013).

Espectro de relaxação discreto				Espectro de retardação discreto			
Módulo relaxação/Pa		Tempo relaxação/s		Susceptibilidade Mecânica/Pa <sup>-1</sup>		Tempo retardação /s	
$G_1 =$	1,8858E+03	$\tau_1 =$	19760,11				
$G_2 =$	3,0744E+03	$\tau_2 =$	651,40	$J_{d1} =$	2,9819E-04	$\lambda_1 =$	1754,22
$G_3 =$	4,9516E+03	$\tau_3 =$	74,26	$J_{d2} =$	7,7921E-05	$\lambda_2 =$	142,55
$G_4 =$	5,9827E+03	$\tau_4 =$	8,88	$J_{d3} =$	3,2071E-05	$\lambda_3 =$	13,92
$G_5 =$	5,1305E+03	$\tau_5 =$	1,30	$J_{d4} =$	1,3374E-05	$\lambda_4 =$	1,70
$G_6 =$	5,7332E+03	$\tau_6 =$	0,15	$J_{d5} =$	9,2332E-06	$\lambda_5 =$	0,20

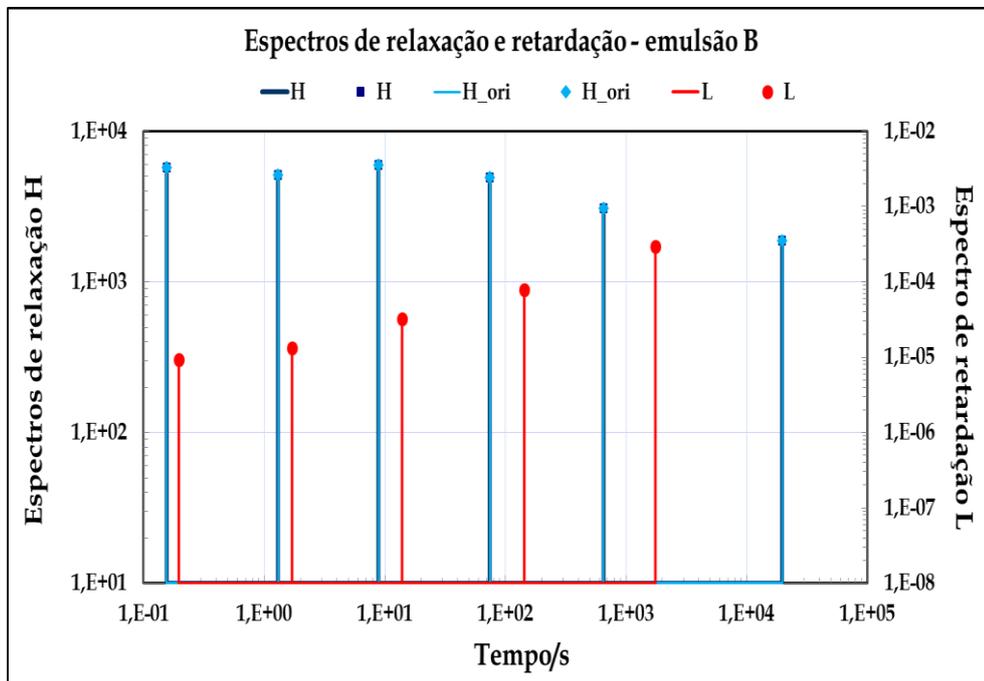


Figura 6.26: Espectros de relaxação e retardação - emulsão B (2013).

Tabela 6.4:  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  - emulsão C (2013).

Espectro de relaxação discreto				Espectro de retardação discreto			
Módulo relaxação/Pa		Tempo relaxação/s		Susceptibilidade Mecânica/Pa <sup>-1</sup>		Tempo retardação /s	
$G_1 =$	7,0546E+02	$\tau_1 =$	29474,36				
$G_2 =$	3,4020E+03	$\tau_2 =$	667,38	$J_{d1} =$	9,2170E-04	$\lambda_1 =$	3857,37
$G_3 =$	2,7203E+03	$\tau_3 =$	101,99	$J_{d2} =$	7,0055E-05	$\lambda_2 =$	163,45
$G_4 =$	3,7596E+03	$\tau_4 =$	23,08	$J_{d3} =$	3,6466E-05	$\lambda_3 =$	34,00
$G_5 =$	3,3186E+03	$\tau_5 =$	3,64	$J_{d4} =$	1,9029E-05	$\lambda_4 =$	4,70
$G_6 =$	4,0581E+03	$\tau_6 =$	0,28	$J_{d5} =$	1,5261E-05	$\lambda_5 =$	0,36

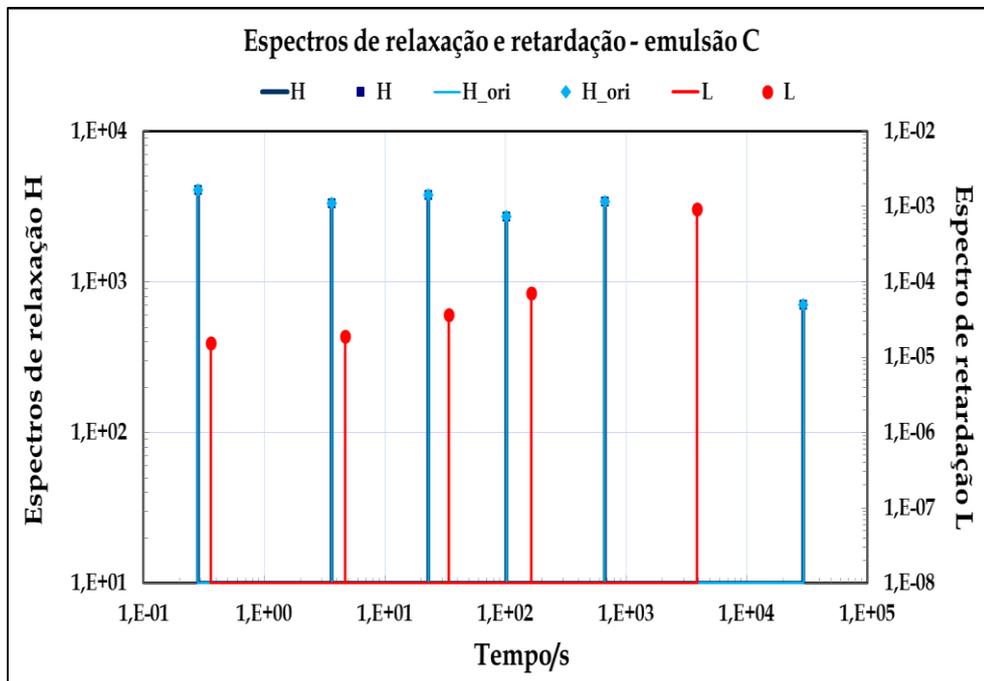


Figura 6.27: Espectros de relaxação e retardação - emulsão C (2013).

Tabela 6.5:  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  - emulsão D (2013).

Espectro de relaxação discreto				Espectro de retardação discreto			
Módulo relaxação/Pa		Tempo relaxação/s		Susceptibilidade Mecânica/Pa <sup>-1</sup>		Tempo retardação /s	
$G_1 =$	8,8033E+02	$\tau_1 =$	2585,79				
$G_2 =$	5,2637E+03	$\tau_2 =$	520,72	$J_{d1} =$	1,2294E-04	$\lambda_1 =$	1672,33
$G_3 =$	2,6968E+03	$\tau_3 =$	55,28	$J_{d2} =$	4,0739E-05	$\lambda_2 =$	77,77
$G_4 =$	3,2118E+03	$\tau_4 =$	8,63	$J_{d3} =$	2,6980E-05	$\lambda_3 =$	11,65
$G_5 =$	2,8977E+03	$\tau_5 =$	1,54	$J_{d4} =$	1,4342E-05	$\lambda_4 =$	1,89
$G_6 =$	3,8301E+03	$\tau_6 =$	0,18	$J_{d5} =$	1,2610E-05	$\lambda_5 =$	0,22

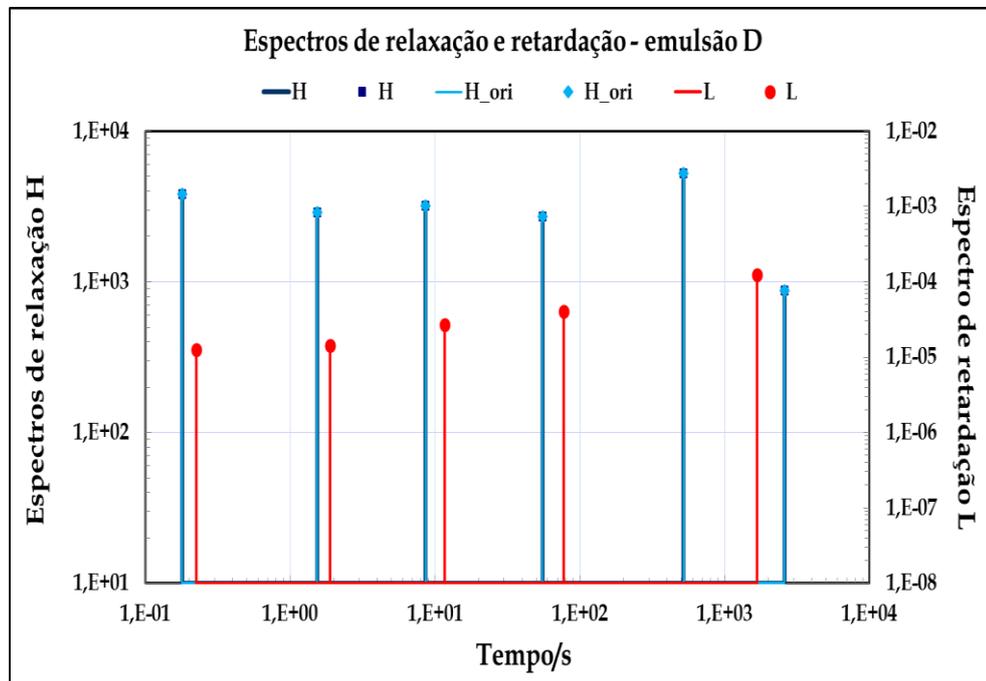


Figura 6.28: Espectros de relaxação e retardação - emulsão D (2013).

Tabela 6.6:  $\{G_i, \tau_i\}$  e  $\{J_i, \lambda_i\}$  - Emulsão E (2013).

Espectro de relaxação discreto				Espectro de retardação discreto			
Módulo relaxação/Pa		Tempo relaxação/s		Susceptibilidade Mecânica/Pa <sup>-1</sup>		Tempo retardação /s	
$G_1 =$	2,0230E+03	$\tau_1 =$	2138,22				
$G_2 =$	6,1169E+03	$\tau_2 =$	237,69	$J_{d1} =$	1,6316E-04	$\lambda_1 =$	750,00
$G_3 =$	3,7107E+03	$\tau_3 =$	41,09	$J_{d2} =$	2,7838E-05	$\lambda_2 =$	57,58
$G_4 =$	5,4364E+03	$\tau_4 =$	7,04	$J_{d3} =$	2,2964E-05	$\lambda_3 =$	10,13
$G_5 =$	5,0813E+03	$\tau_5 =$	1,53	$J_{d4} =$	1,0517E-05	$\lambda_4 =$	1,94
$G_6 =$	4,6551E+03	$\tau_6 =$	0,16	$J_{d5} =$	7,1174E-06	$\lambda_5 =$	0,19

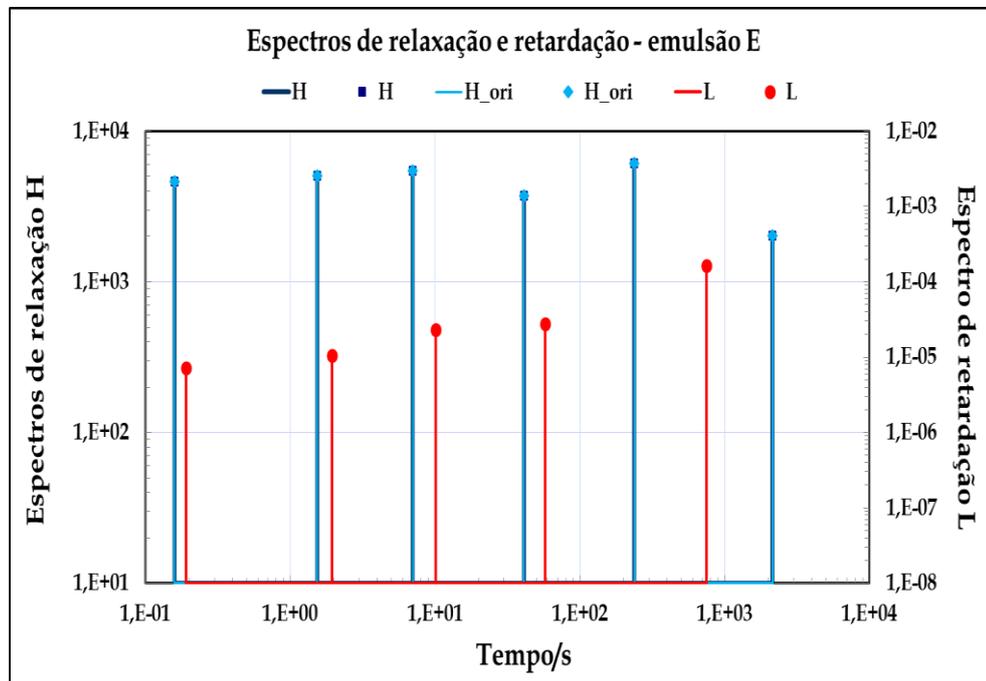


Figura 6.29: Espectros de relaxação e retardação - emulsão E (2013).

Nas figuras 6.30 a 6.32 são apresentados os resultados do cálculo de  $G(t)$ ,  $\eta(t)$  e  $J(t)$  referentes às cinco emulsões A-E/2013 a partir dos valores do espectro de relaxação (tempos de relaxação e respectivas amplitudes) e do espectro de retardação (tempos de retardação e respectivas amplitudes) apresentados nas tabelas 6.2 a 6.6.

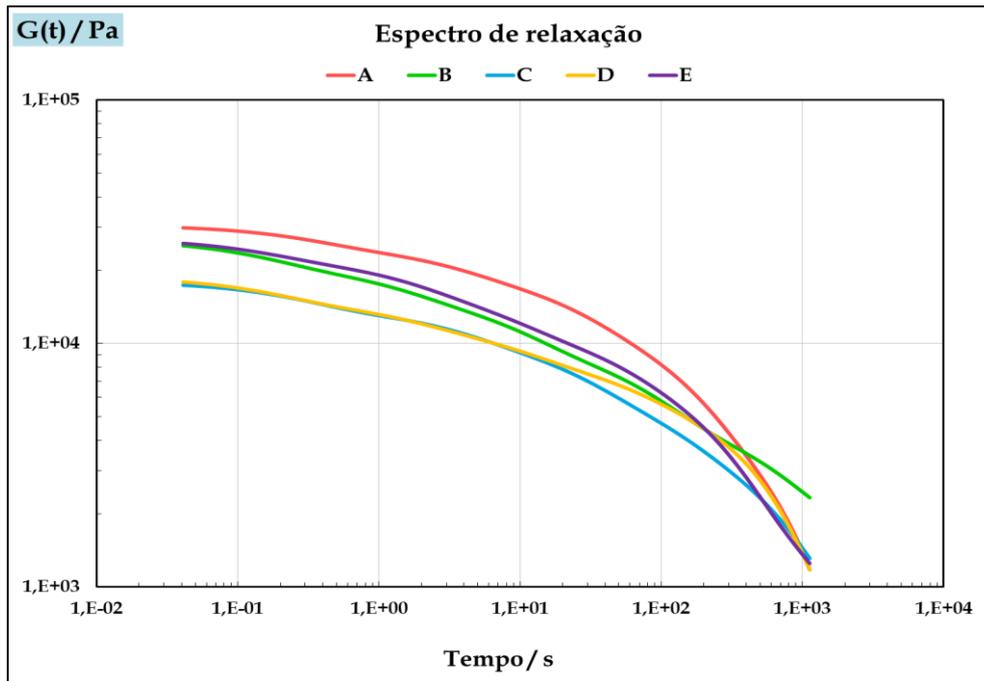


Figura 6.30: Espectro de relaxação - Módulo de relaxação,  $G(t)$ , das emulsões A-E/2013.

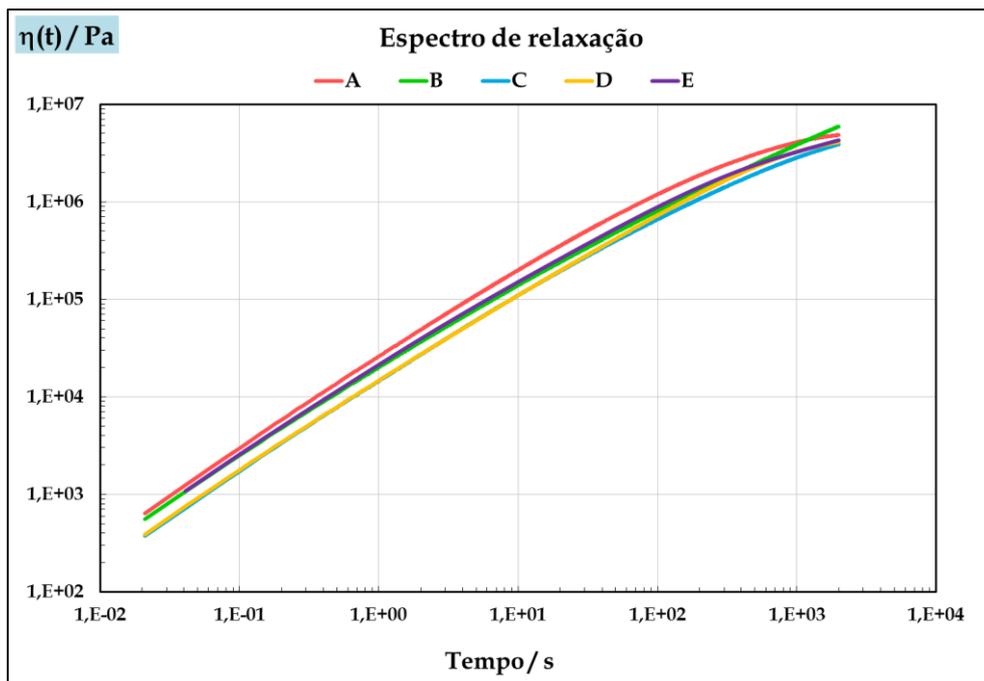


Figura 6.31: Espectro de relaxação - Viscosidade dependente do tempo,  $\eta(t)$ , das emulsões A-E/2013.

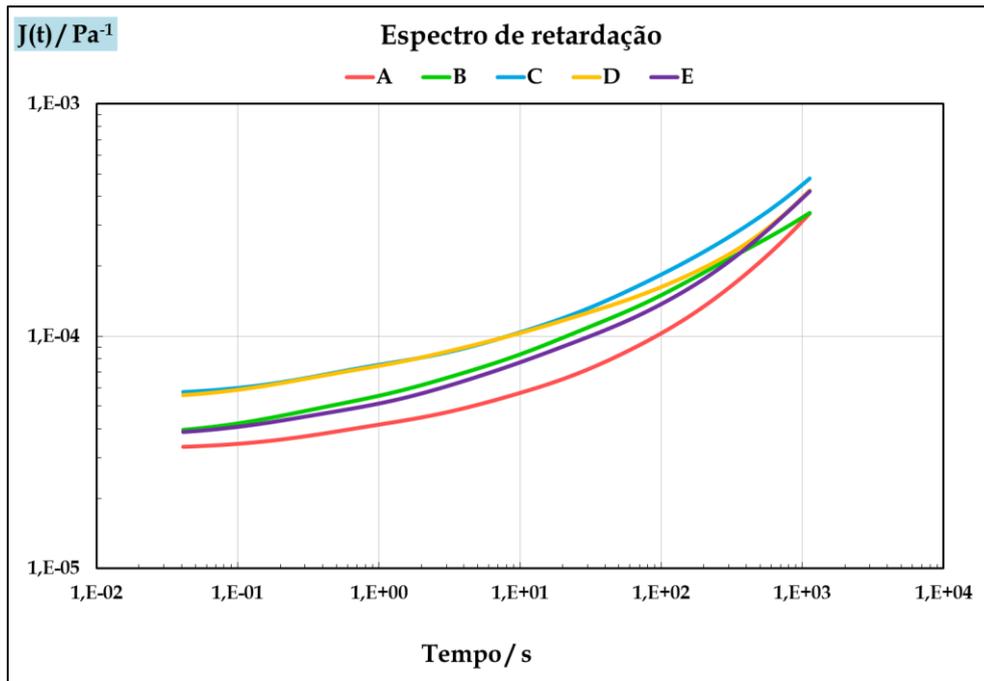


Figura 6.32: Espectro de retardação – Susceptibilidade mecânica dependente do tempo,  $J(t)$ , das emulsões A-E/2013.

Na tabela 6.7 são apresentados também, os valores constantes da susceptibilidade mecânica instantânea ( $J_g$ ) e da susceptibilidade mecânica em equilíbrio estacionário ( $J_e^0$ ), calculados a partir do espectro de retardação em ambos os casos.

Tabela 6.7: Susceptibilidade mecânica instantânea ( $J_g$ ) e susceptibilidade mecânica em equilíbrio estacionário ( $J_e^0$ ), das emulsões A-E/2013.

Emulsões/2013	$J_g / \text{Pa}^{-1}$	$J_e^0 / \text{Pa}^{-1}$
A	3,265E-05	1,192E-04
B	3,737E-05	4,682E-04
C	5,567E-05	1,118E-03
D	5,325E-05	2,709E-04
E	3,701E-05	2,686E-04

#### 6.4.2. Funções materiais em regime dinâmico.

Um teste que permite estimar a qualidade das aproximações feitas relativamente às funções analíticas seleccionadas para descrever  $G(t)$  é o cálculo das funções materiais dinâmicas,  $G^*(i\omega)$  ou  $|\eta^*(i\omega)|$ , directamente a partir do espectro de relaxação previamente determinado.

Nas figuras 6.33 a 6.37 é feita a comparação entre os valores de  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ , calculados directamente a partir do espectro de relaxação [ou do módulo de relaxação  $G(t)$ ] e os valores experimentais, sem qualquer ajuste posterior.

A simbologia utilizada foi a seguinte:

- ✓ Funções dinâmicas calculadas    —  $G'$  cal.    —  $G''$  cal.    —  $\eta^*$  cal.
- ✓ Funções dinâmicas experimentais    •  $G'$  exp.    •  $G''$  exp.    •  $\eta^*$  exp.

Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios. Existem também algumas discrepâncias que iremos analisar.

Em primeiro lugar, apesar do espectro de relaxação com 6 tempos mostrar um bom ajuste aos resultados experimentais, é evidente a menor qualidade do ajuste aos resultados experimentais dos valores de  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  calculados a partir do espectro de relaxação. Trata-se de uma consequência da formulação insuficiente do problema (*ill-posedness*). O aumento indiscriminado do número de tempos de relaxação nem sempre melhora a qualidade das previsões; é frequente o aparecimento de oscilações espúrias em  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ .

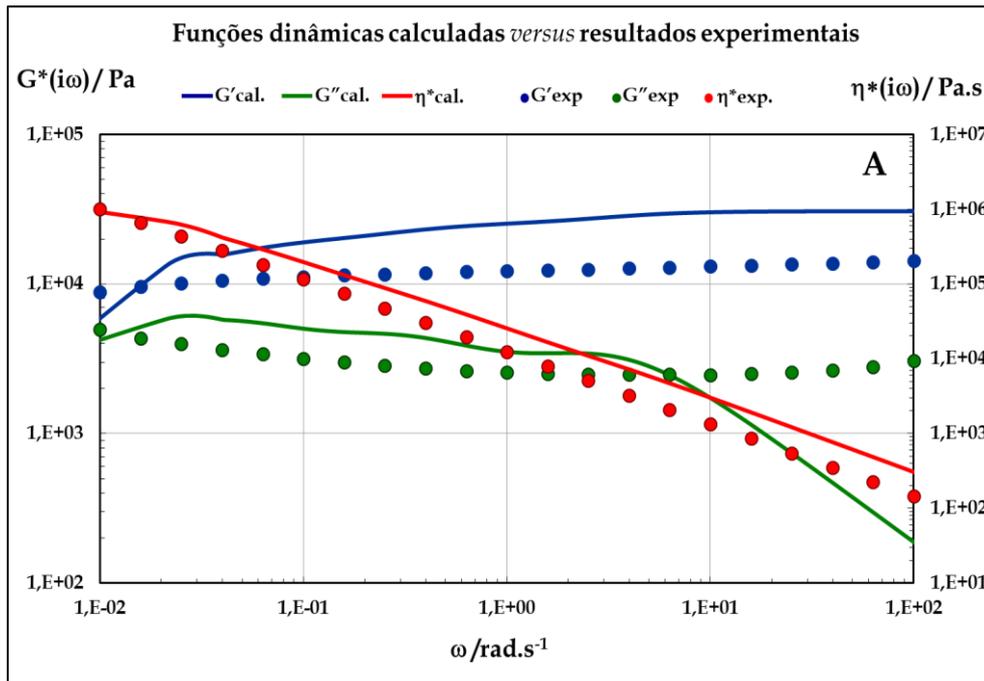


Figura 6.33: Funções dinâmicas calculadas *versus* resultados experimentais ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ) - emulsão A (2013).

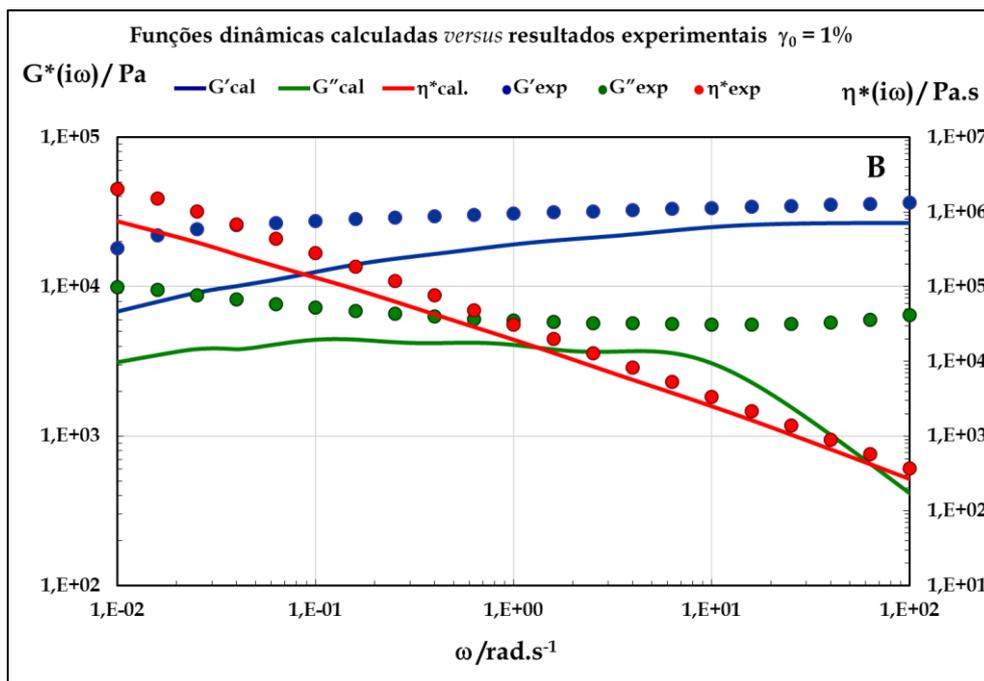


Figura 6.34: Funções dinâmicas calculadas *versus* resultados experimentais ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ) - emulsão B (2013).

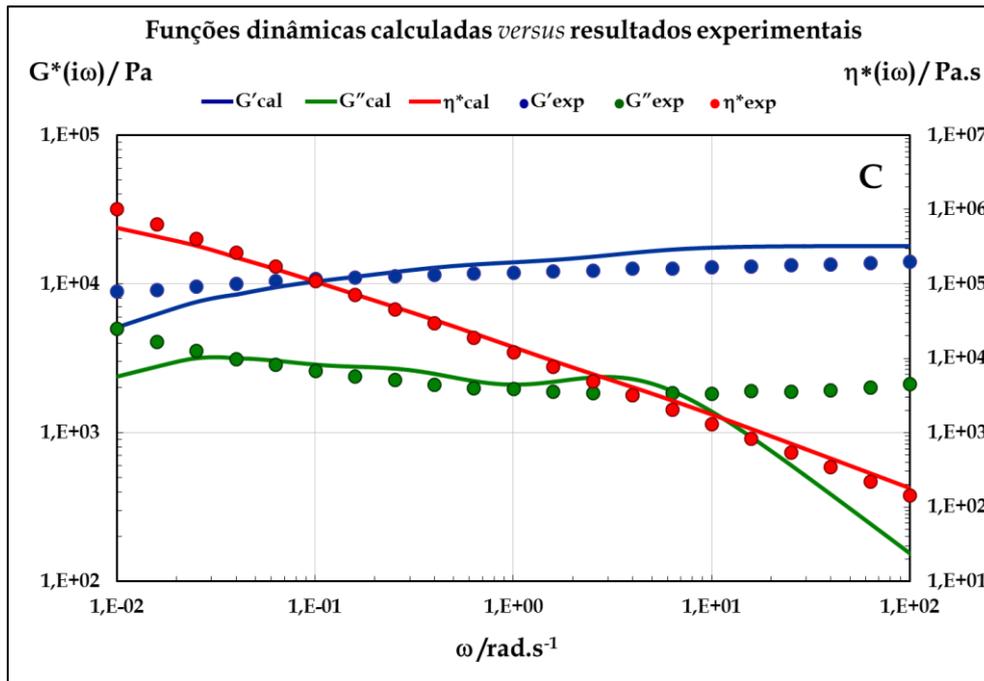


Figura 6.35: Funções dinâmicas calculadas *versus* resultados experimentais ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ) - emulsão C (2013).

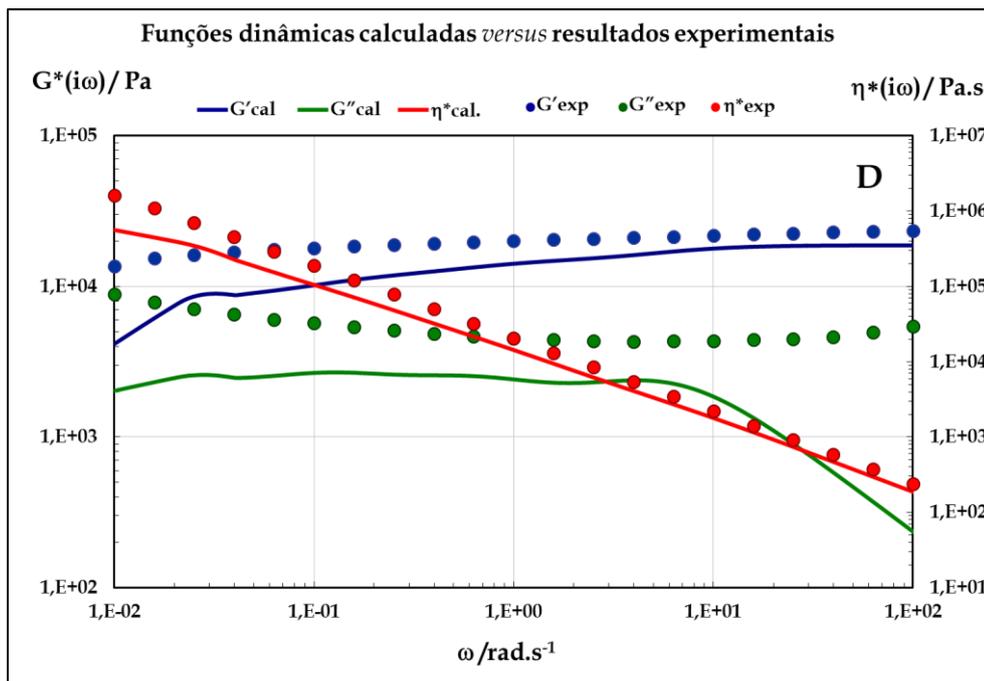


Figura 6.36: Funções dinâmicas calculadas *versus* resultados experimentais ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ) - emulsão D (2013).

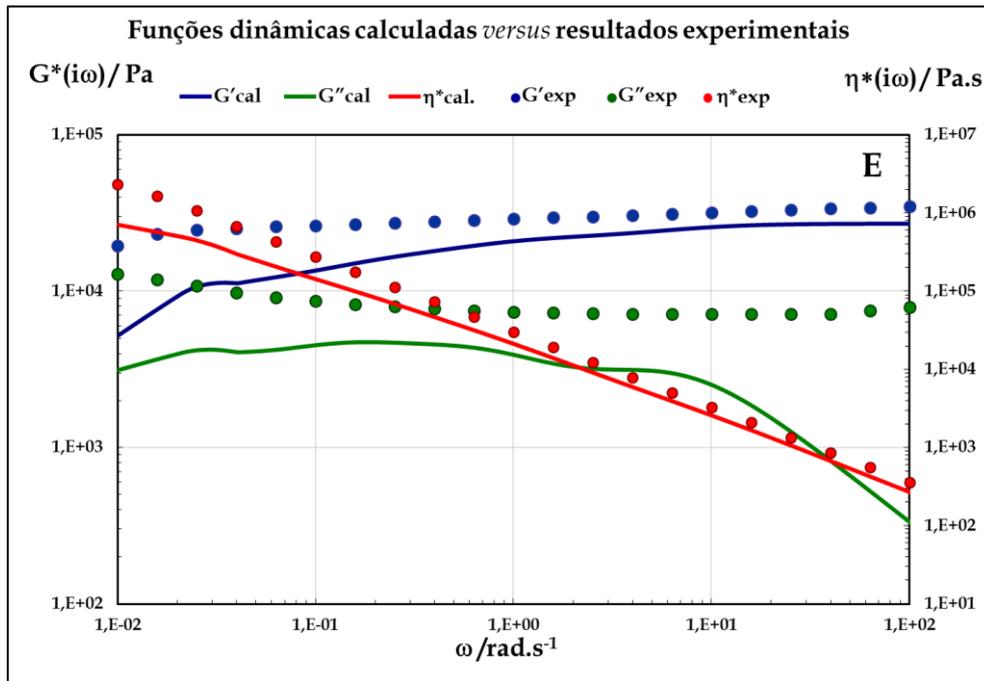


Figura 6.37: Funções dinâmicas calculadas *versus* resultados experimentais ( $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $|\eta^*(i\omega)|$ ) - emulsão E (2013).

Como consequência de o degrau de deformação ser rombo, os valores do módulo de relaxação podem ser afectados na região dos tempos curtos até 0,1s ou mesmo até 1s, apesar de a frequência de amostragem ser 200 Hz (um ponto cada 5 ms). De acordo com o teorema de Nyquist-Shannon, em condições ideais e para um degrau de Heaviside de deformação, a frequência de Nyquist é igual a 100 Hz, pelo que não será aceitável estimar  $G'(\omega)$  ou  $G''(\omega)$  acima de 100 Hz ou 625  $\text{rad.s}^{-1}$ ; para um degrau rombo de deformação com a forma característica gerada pelo espectrómetro RMS-800, esse valor deve ser dividido por 20, 60 ou mesmo 200, o que baixa o valor da frequência de Nyquist para 30  $\text{rad.s}^{-1}$ , 10  $\text{rad.s}^{-1}$  ou mesmo 3  $\text{rad.s}^{-1}$ .

Só existe uma maneira de melhorar os resultados neste caso: aumentar a frequência de amostragem. No caso presente verifica-se que a qualidade dos ajustes piora significativamente para frequências acima dos 10  $\text{rad.s}^{-1}$ : não é de excluir que se possa tratar de contribuições espúrias devidas à ultrapassagem da frequência de Nyquist.

### 6.4.3. Ensaios em escoamento Couette. Aplicabilidade da regra de Cox-Merz.

A razão da escolha e utilização do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  como função material importante para a caracterização destes materiais provém do seguinte. Em 1958 Cox e Merz verificaram que, em materiais poliméricos e em diversos sistemas complexos, a representação do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  em função da frequência e a representação da viscosidade em função do gradiente de velocidade  $\eta(\dot{\gamma})$ , eram praticamente coincidentes se  $\omega = \dot{\gamma}$  (Cox-Merz, 1958).

$$|\eta(i\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} = \omega} \quad (6.11)$$

As relações de Cox-Merz apesar de empíricas dão boas, ou muito boas estimativas quando funcionam, e normalmente funcionam em muitos casos. Não é suposto funcionarem em materiais que apresentam alterações significativas de morfologia ou textura em escoamento, por comparação com a morfologia em repouso ou para pequenas deformações.

Nas emulsões aqui consideradas, o módulo da viscosidade complexa exibe um comportamento em lei de potência relativamente à frequência, pelo menos no domínio de frequências considerado  $[10^{-1} - 10^2]$  rad.s<sup>-1</sup>. O que não é uma surpresa completa, se atendermos à discussão anterior no § 6.3.1. a propósito da função de Kohlrausch. Tendo presente a regra empírica de Cox-Merz, deduz-se que a viscosidade apresenta um comportamento não-newtoniano em lei de potência em função do gradiente de velocidade:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k_1 \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \Leftrightarrow |\eta^*(i\omega)| = k_2 \cdot \omega^{n-1} \quad (6.12)$$

Em representação log-log, qualquer das [equações (6.12)] gera uma recta.

Tem interesse verificar a qualidade da previsão de Cox-Merz aqui explicitada face aos resultados experimentais num escoamento estacionário de cada uma das emulsões inversas aqui estudadas.

Foram realizadas medidas da viscosidade das emulsões em estudo num viscosímetro rotacional ThermoHaake utilizando a geometria Couette (cilindros concêntricos).

O cilindro exterior é fixo, e é aquele onde se coloca a amostra. O cilindro interior (designado sensor MV1) é móvel pois o seu eixo está ligado ao motor. No eixo de ligação entre o motor e o sensor existe uma mola helicoidal, que é sensível aos efeitos do escoamento em Couette provocado no fluido, devido ao movimento de rotação do sensor, impelido pelo motor. As dimensões dos cilindros são as seguintes: cilindro externo fixo (*cup*) com 21 mm de raio interno; cilindro interno móvel (sensor MV1) com 20,04 mm de raio. No caso desta geometria o hiato é simples, com 0,96 mm de coroa circular.

As figuras 6.38 a 6.42 mostram a sobreposição dos resultados obtidos para a viscosidade em escoamento Couette (pontos a azul) e a previsão com base na regra Cox-Merz, para as emulsões A-E/2013.

A primeira observação a fazer é que, os valores medidos da viscosidade em escoamento estão cerca de três ordens de grandeza abaixo dos valores previstos através da relação de Cox-Merz.

A segunda observação é que o índice  $n$  da lei de potência se aproxima demasiado do valor  $n = 0$ , o que significa que a distribuição de velocidades no escoamento tem a forma característica do escoamento-pistão (*plug flow*). Tais valores também podem ser uma indicação da existência de escorregamento do fluido junto às paredes da célula de medida. A existência de escorregamento em escoamento capilar ou em escoamento Couette é conhecida, e sabe-se como provocá-lo.

Há assim uma forte probabilidade de ocorrência de escorregamento nas condições em que foi realizado o escoamento Couette. Este facto não é surpreendente, tendo presentes os resultados obtidos nos ensaios dinâmicos, onde se observou um comportamento de gel sólido. Seja por via da sinérese ou por disrupção da emulsão induzida pelo elevado valor do gradiente de velocidade na vizinhança da superfície do cilindro em rotação, a forte queda da viscosidade aparente (cerca de três décadas) e o valor próximo de zero do índice da lei de potência são um indício muito forte de que haja escorregamento nas paredes do cilindro móvel.

Um argumento forte a favor da disrupção da emulsão perante valores (relativamente) elevados do gradiente de velocidade pode ser encontrado nos resultados das observações de escoamentos em regime permanente na célula óptica de torção (cf. capítulo 5). Nas observações do escoamento torcional em regime permanente, os valores da deformação final foram obviamente elevados.

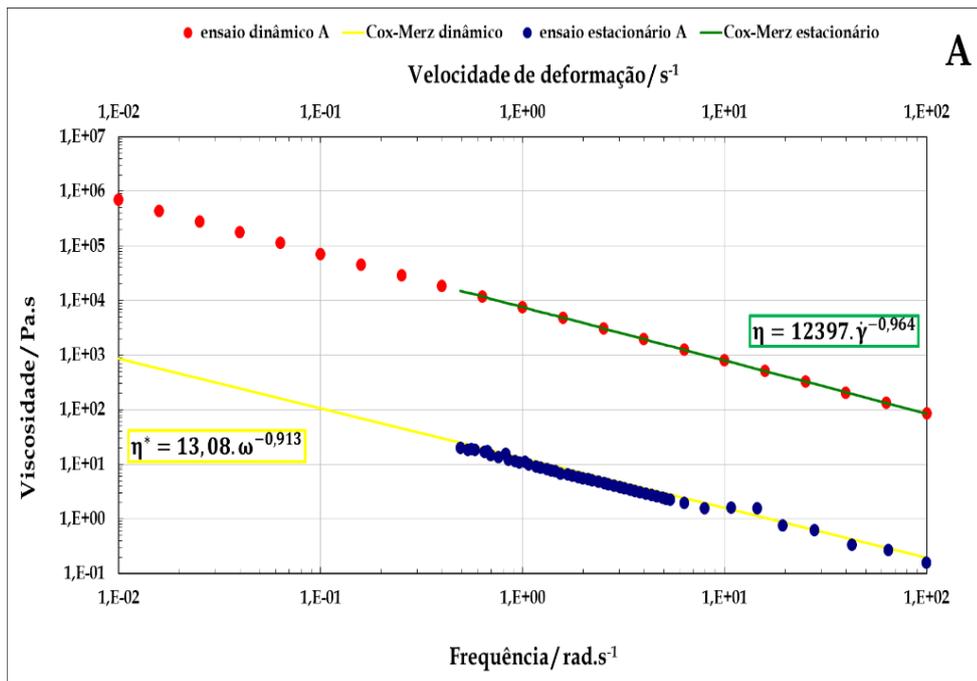


Figura 6.38: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos *versus* ensaios em regime estacionário, emulsão A (2013).

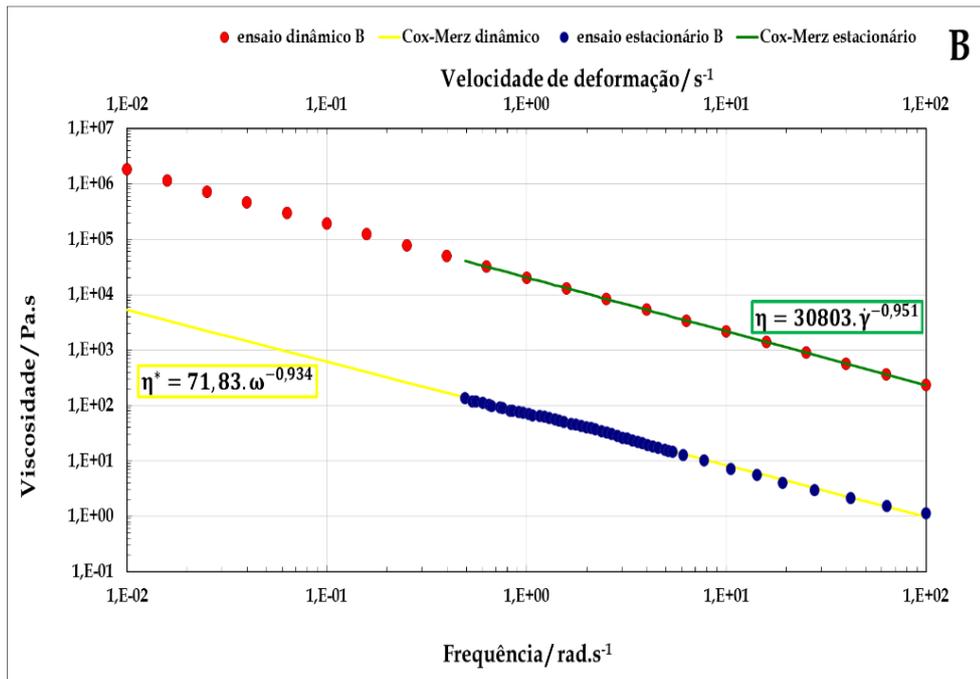


Figura 6.39: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos *versus* ensaios em regime estacionário, emulsão B (2013).

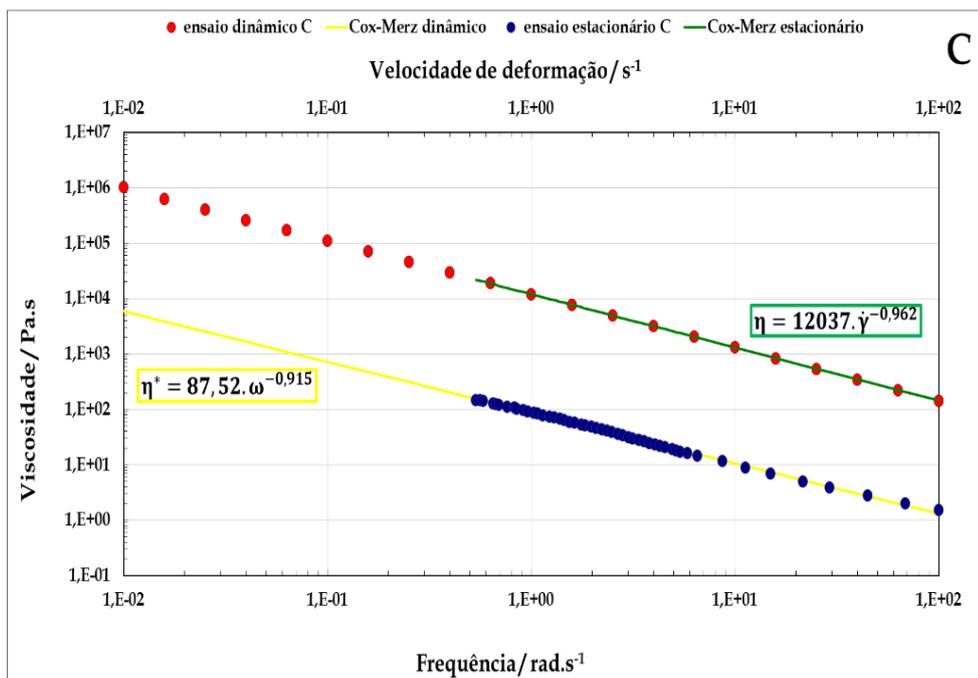


Figura 6.40: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos *versus* ensaios em regime estacionário, emulsão C (2013).

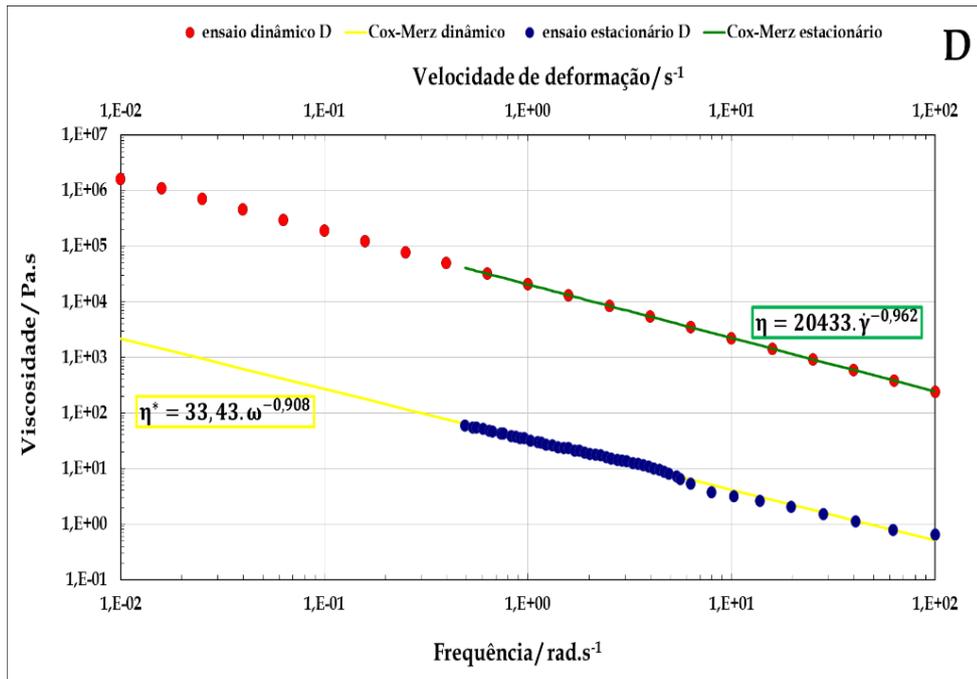


Figura 6.41: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos *versus* ensaios em regime estacionário, emulsão D (2013).

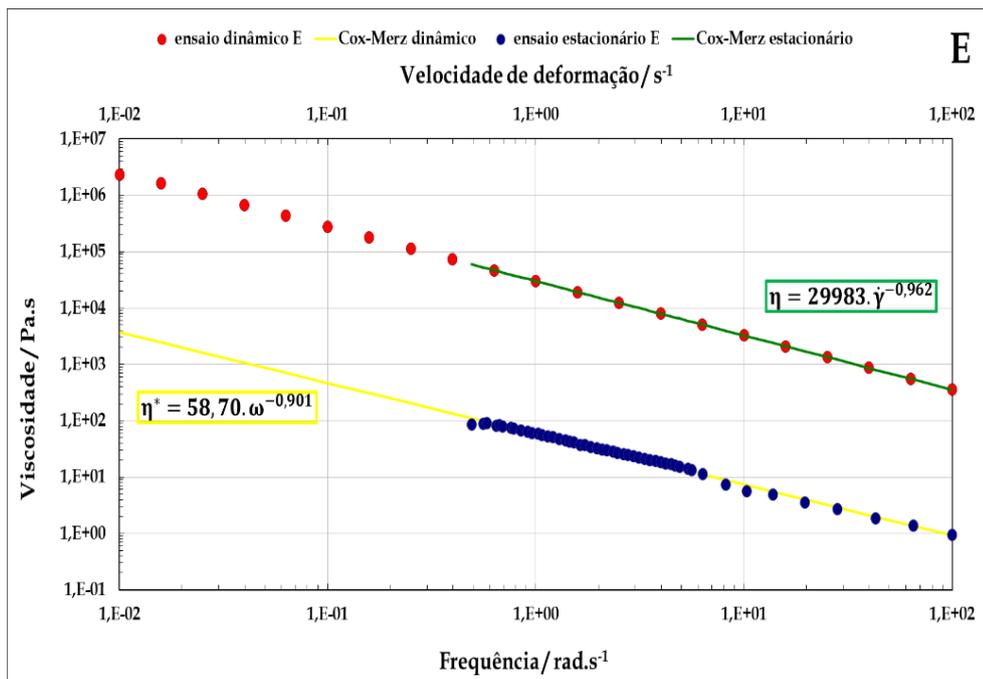


Figura 6.42: Regra de Cox-Merz: ensaios dinâmicos *versus* ensaios em regime estacionário, emulsão E (2013).

A observação das alterações de textura durante e após o escoamento mostrou haver grandes alterações da microestrutura, com o aparecimento de regiões onde ocorreu coalescência generalizada de gotas, sobretudo nas emulsões A, B e C. No caso das emulsões D e E também foram observadas as mesmas alterações de textura, embora de menor intensidade.

Tendo em conta que os valores do gradiente de velocidade na parede da célula Couette são bastante superiores àqueles utilizados nas observações em escoamento torcional, reforça-se a hipótese de escorregamento da célula Couette como explicação principal dos valores obtidos para a viscosidade de corte das emulsões A-E.

Finalmente, interessa referir que o mesmo tipo de comportamento reológico em escoamento Couette foi também observado para as emulsões A-E/2011. Os resultados obtidos são redundantes face aos aqui apresentados, pelo que se omitem.

#### **6.4.4. Comparações entre o espectro de relaxação discreto, funções e constantes materiais e lei da potência (Cox-Merz).**

Tem interesse comparar os resultados dos ensaios reológicos efectuados, para verificar a coerência entre os valores das mesmas constantes materiais ou funções materiais obtidos a partir de diferentes técnicas experimentais bem como avaliar a utilidade da metodologia seguida.

1. Os ensaios de relaxação (de tensões) permitiram obter valores experimentais do módulo de relaxação  $G(t)$ ; não foi possível obter uma medida directa da viscosidade limite por integração de  $G(t)$ , mas tão-só um limite inferior para a viscosidade limite  $\eta_0$ , por razões de natureza experimental.
2. Do ajuste efectuado aos valores experimentais de  $G(t)$  impondo um espectro discreto de tempos de relaxação, os valores obtidos para os tempos de relaxação e respectivas amplitudes possibilitam o cálculo do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$  bem como o cálculo da viscosidade limite  $\eta_0$  e do módulo instantâneo  $G_0$ ; a partir destes valores define-se um tempo de relaxação característico  $\tau_0 = \eta_0/G_0$ .

3. Os ensaios dinâmicos efectuados permitiram obter valores experimentais do módulo da viscosidade complexa  $|\eta^*(i\omega)|$ . Aos valores experimentais obtidos podem ser ajustada a equação da lei de potência. Admitindo a validade da relação de Cox-Merz e em condições de não-escorregamento nas paredes, esta equação também servirá para descrever  $\eta(\dot{\gamma})$ , isto é, a curva da viscosidade ou curva de escoamento.

Nas figuras 6.43 a 6.47 é possível confirmar que se verifica concordância entre os valores experimentais da viscosidade complexa medidos ou calculados a partir dos resultados experimentais de ensaios de relaxação e ensaios dinâmicos. O formalismo utilizado (modelo de Maxwell generalizado) mostrou-se útil para este tipo de análise, bem como para obter valores confiáveis do módulo instantâneo e da viscosidade limite. Em particular, convém realçar que o valor calculado do inverso do tempo característico de relaxação ( $1/\tau_0$ ) está localizado na zona de transição, pois marca claramente o fim do patamar newtoniano e o início de regime não-newtoniano, como seria de esperar.

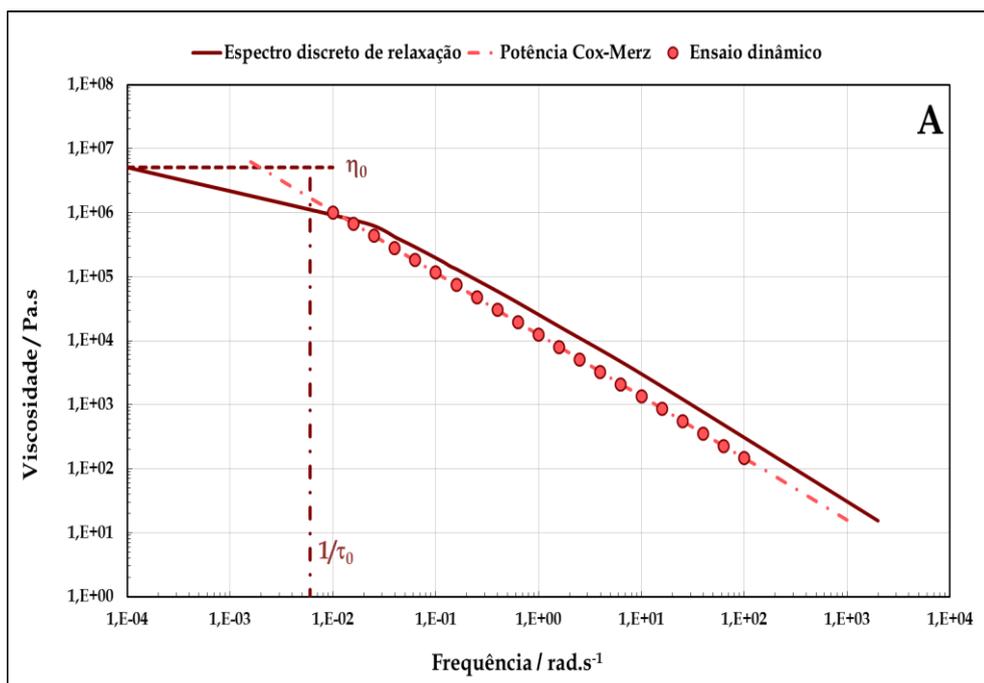


Figura 6.43: Viscosidade complexa medida *versus* viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão A (2013).

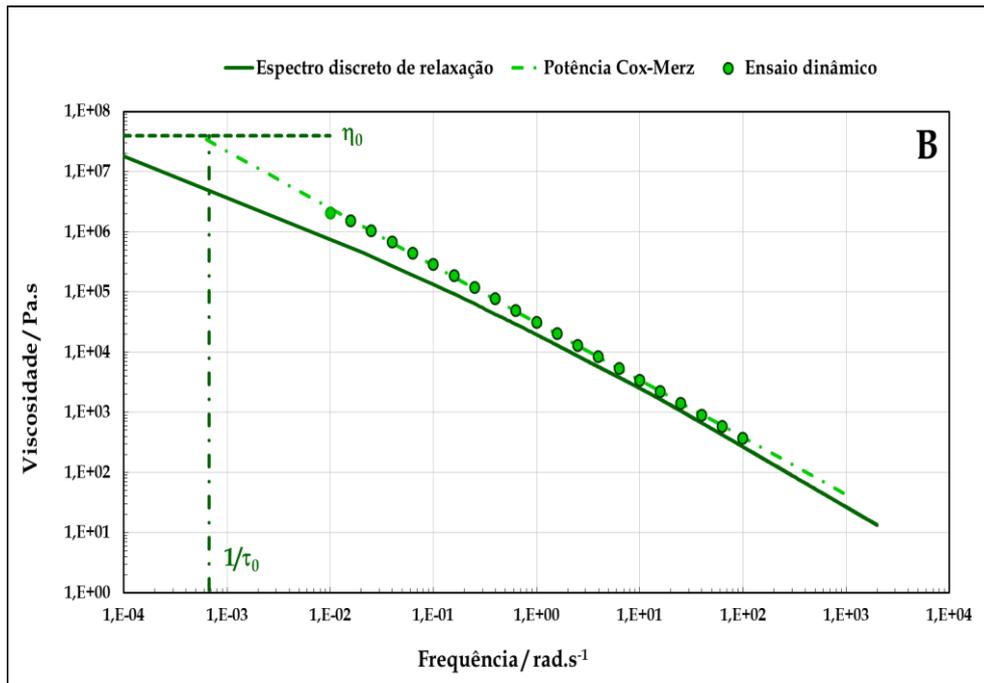


Figura 6.44: Viscosidade complexa medida *versus* viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão B (2013).

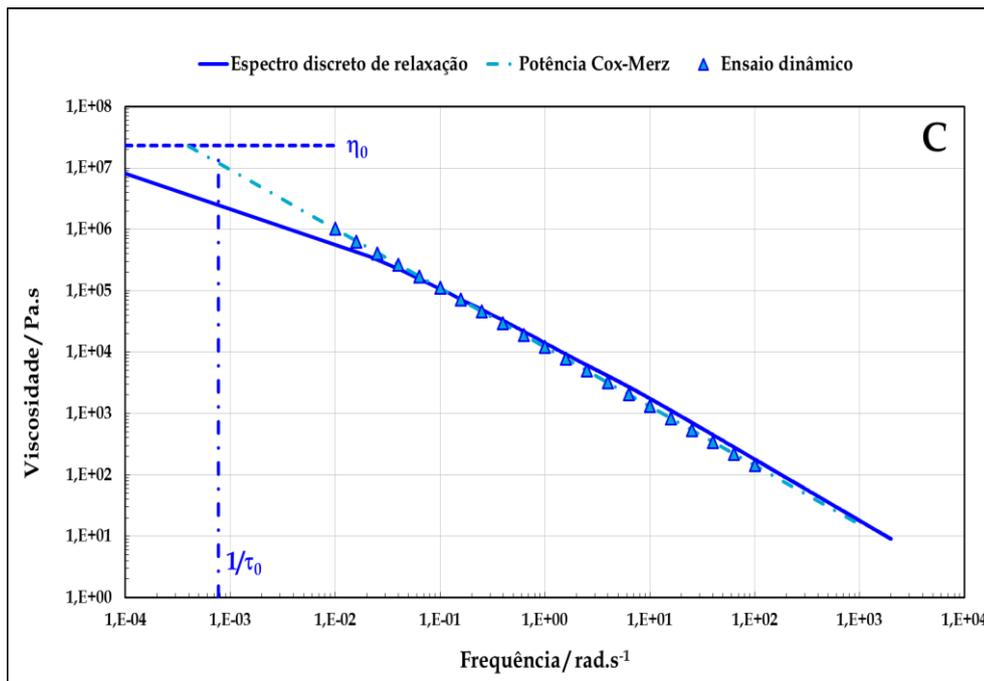


Figura 6.45: Viscosidade complexa medida *versus* viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão C (2013).

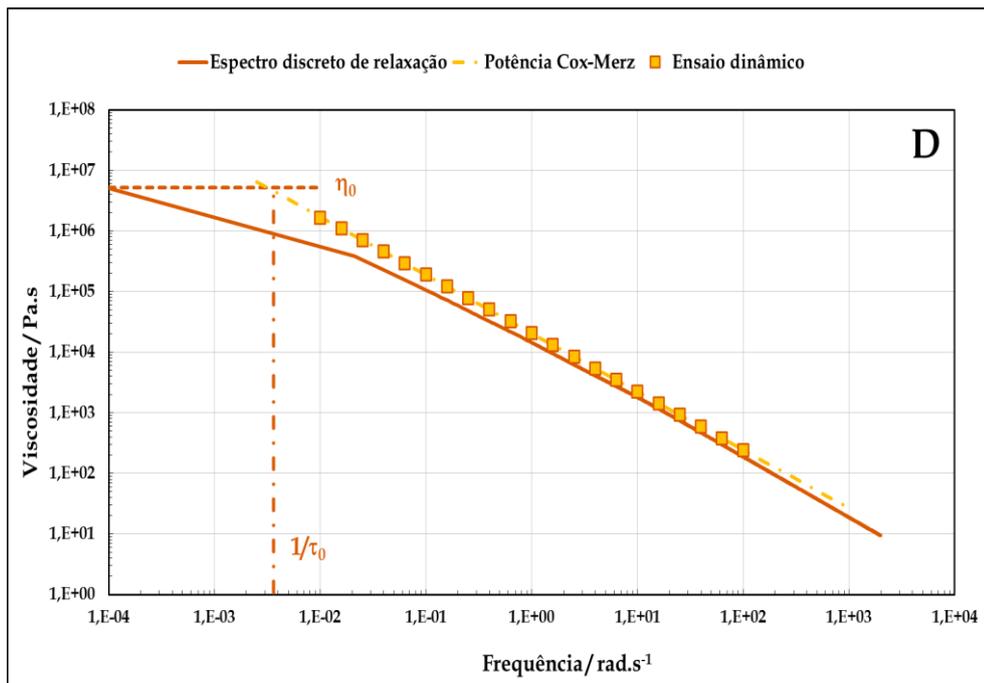


Figura 6.46: Viscosidade complexa medida *versus* viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão D (2013).

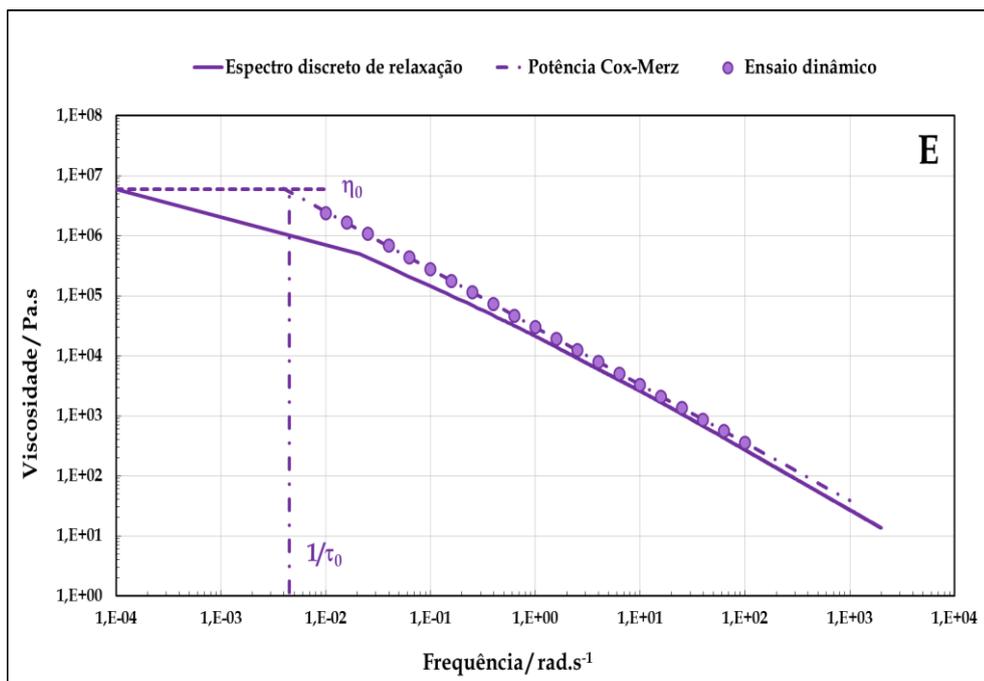


Figura 6.47: Viscosidade complexa medida *versus* viscosidade complexa calculada, lei da potência, e funções materiais - emulsão E (2013).

## 6.5 MODELO DE PALIERNE: CÁLCULO DAS FUNÇÕES MATERIAIS E COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Como foi referido anteriormente no capítulo 3, a dinâmica dos sistemas dispersos baseia-se no modelo de Palierne (1990) e seus desenvolvimentos. Um sistema disperso relativamente simples é constituído por uma matriz contínua (M), na qual existem inclusões dispersas (d), sólidas ou líquidas, e interfaces entre a matriz e inclusões. Poderá haver mais do que uma matriz contínua e mais do que um tipo de inclusão. As contribuições para o módulo dinâmico provêm da matriz contínua, das inclusões e das interfaces entre a matriz e as inclusões.

O modelo de Palierne pode ser considerado como uma generalização do modelo de Oldroyd [Oldroyd (1953, 1955)] desenvolvido nos anos 50 do século XX para emulsões simples constituídas por dois líquidos newtonianos imiscíveis.

No que se segue, utilizou-se uma versão do modelo de Palierne menos simplificada do que é habitual; em particular, foram tidos em conta as funções materiais viscoelásticas associadas às deformações de corte e de extensão das interfaces.

As interfaces desempenham um papel fundamental nestes sistemas lípido-água. Nas interfaces encontram-se tensioactivos (lecitinas), e espessantes (polissacáridos), cuja função é estabilizar a emulsão, assim como, emulsionantes (MAG e DAG) necessários para a cristalização lipídica. Porventura, a estabilização das emulsões a/o depende, essencialmente, de interacções estéreas, devido à baixa condutibilidade eléctrica da fase contínua, ao invés das emulsões o/a, que podem ser estabilizadas por repulsão electrostática e interacções estéreas.

O modelo de emulsão utilizado na equação de Palierne consiste numa fase lipídica contínua, e duas fases aquosas dispersas. O modelo de duas fases dispersas foi construído para dar conta do efeito dos cristais dispersos na emulsão, isto é da rede de cristais lipídicos. Admite-se que a presença de cristais lipídicos na interface têm influência dominante na alteração das propriedades reológicas causada pela formação dessa rede de cristais de gordura, a qual se vai sobrepor ao efeito dos cristais lipídicos na fase contínua.

A determinação das constantes materiais associadas ao cálculo do módulo dinâmico  $G^* = G'(\omega) + i.G''(\omega)$  foi efectuada por optimização simultânea de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , usando o algoritmo de Davidon-Fletcher-Powell.

À partida, o número de parâmetros livres é enorme:

- 1) Módulo de distorção ( $G_M$ ) e viscosidade ( $\eta_M$ ) da fase contínua.
- 2) Para a inclusão 1 (fase aquosa):
  - a) Fracção mássica e raio da gota;
  - b) Módulo de distorção e viscosidade;
  - c) Módulo interfacial de extensão dinâmico;
  - d) Módulo interfacial de distorção dinâmico.
- 3) Para a inclusão 2 (fase aquosa modificada pela rede de cristais lipídicos):
  - a) Fracção mássica e raio da gota;
  - b) Módulo de distorção e viscosidade;
  - c) Módulo interfacial de extensão dinâmico;
  - d) Módulo interfacial de distorção dinâmico.

A determinação de um número tão elevado de parâmetros para optimização só faz sentido se nessa optimização forem incluídas condições adicionais provenientes de informação complementar obtida por diversos meios. Por exemplo:

- a) A soma das fracções mássicas das inclusões (1) e (2) foi determinada experimentalmente;
- b) A viscosidade da fase aquosa está situada num intervalo de valores relativamente reduzido; a fase aquosa é expectável ter comportamento newtoniano;
- c) O raio da inclusão 1 foi medido experimentalmente;
- d) O número de parâmetros associados aos módulos interfaciais pode ser reduzido;
- e) Os valores da tensão interfacial estática são balizáveis, tal como a viscosidade e o módulo de distorção da fase contínua.

O número final de parâmetros independentes relevantes foi de 12.

Na tabela 6.8 apresenta-se a lista de parâmetros relevantes para as optimizações.

Tabela 6.8: Lista de parâmetros relevantes para a otimização.

Fase contínua	
Módulo de distorção	$G_M$
Viscosidade	$\eta_M$
Inclusão 1	
Fracção mássica	$\Phi_1$
Raio da gota	$R_1$
Tensão interfacial estática	$\alpha^0_1$
Viscosidade	$\eta_1$
Viscosidade interfacial extensional	$\zeta^I_1$
Inclusão 2	
Fracção mássica	$\Phi_2$
Raio da gota	$R_2$
Tensão interfacial estática	$\alpha^0_2$
Viscosidade	$\eta_2$
Módulo interfacial extensional	$\beta^I_2$
Viscosidade interfacial extensional	$\zeta^I_2$

### 6.5.1. Comparação entre os valores das funções materiais calculados pelo modelo de Palierne e valores experimentais.

Nas figuras 6.48 a 6.52 é feita a comparação entre os valores do módulo de distorção complexo e do módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne e os valores experimentais dessas mesmas quantidades.

A simbologia utilizada em todas estas figuras foi a seguinte:

- ✓ Funções dinâmicas calculadas (total) —  $G'$  total    —  $G''$  total    — visc. total.
- ✓ Funções dinâmicas experimentais    •  $G'$  exp.    •  $G''$  exp.    • visc. exp.

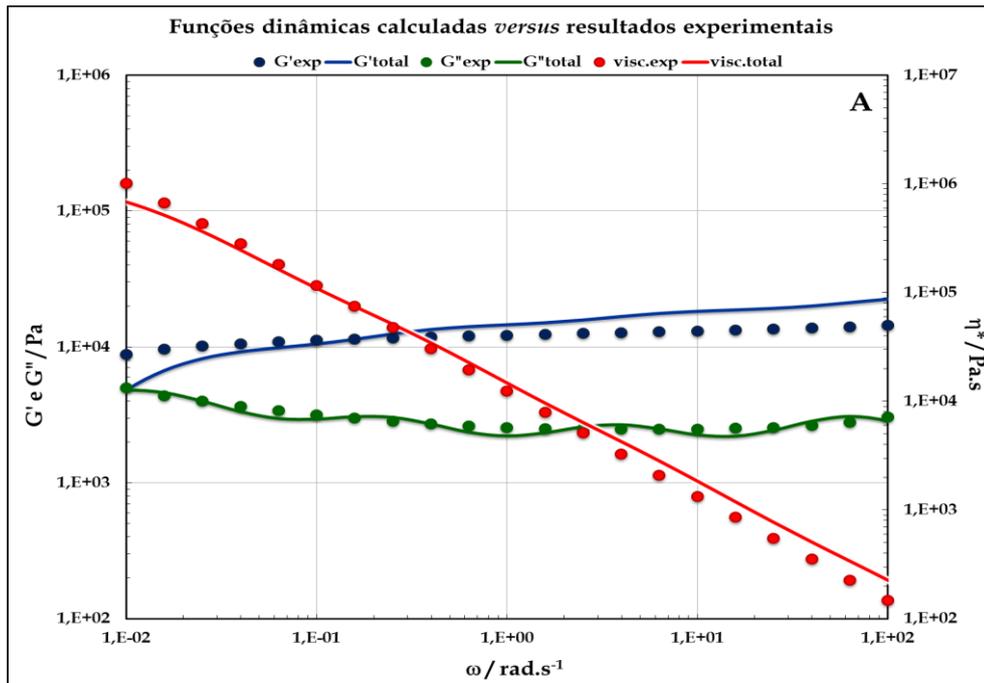


Figura 6.48: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne *versus* valores experimentais - emulsão A (2013).

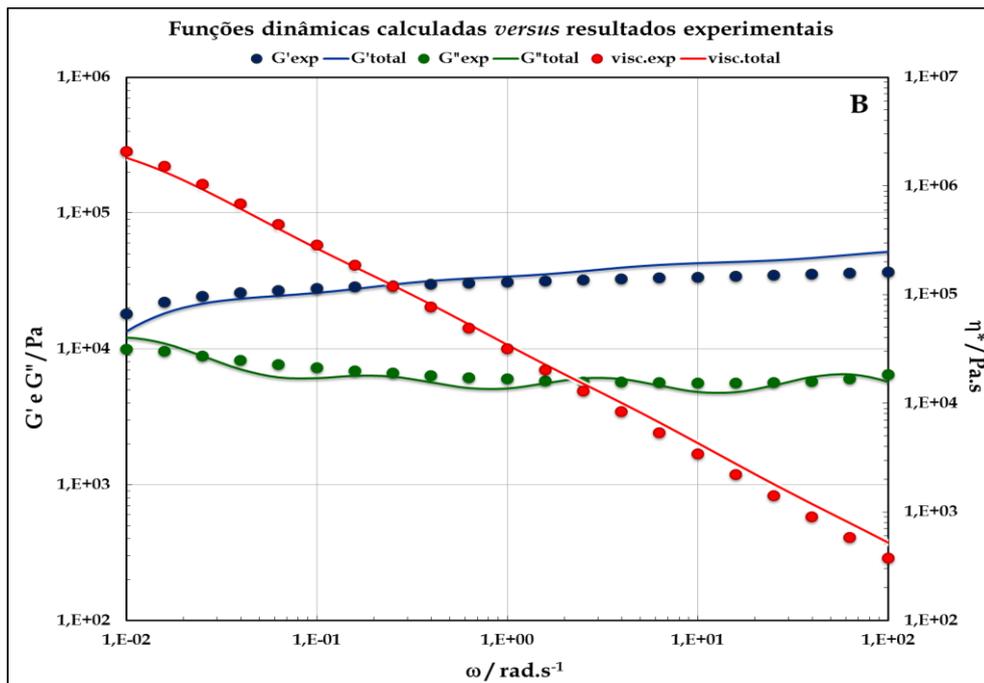


Figura 6.49: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne *versus* valores experimentais - emulsão B (2013).

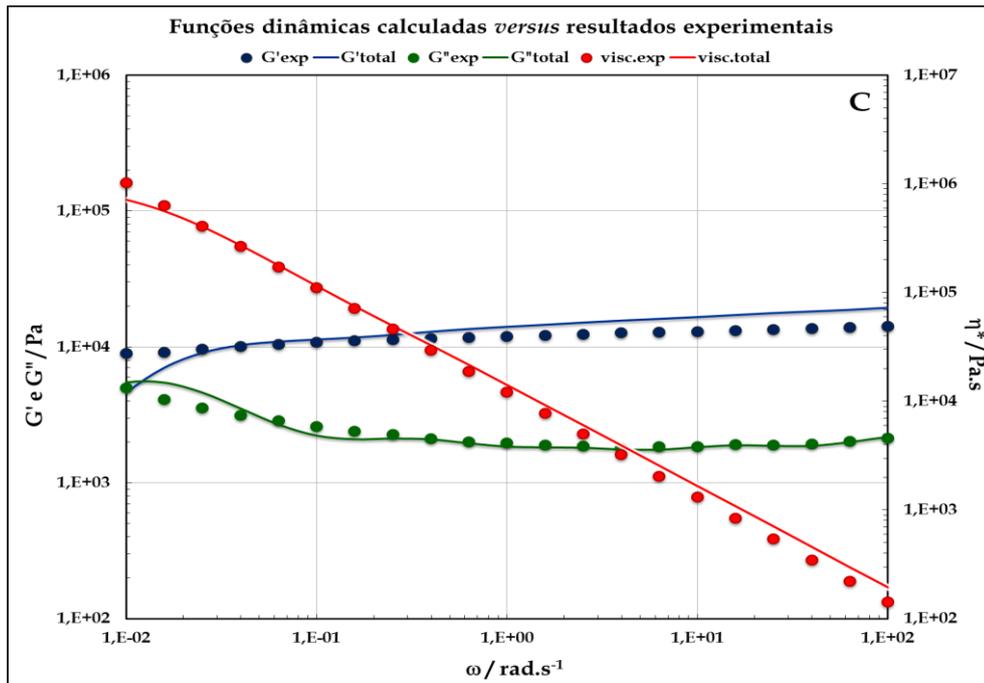


Figura 6.50: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne versus valores experimentais - emulsão C (2013).

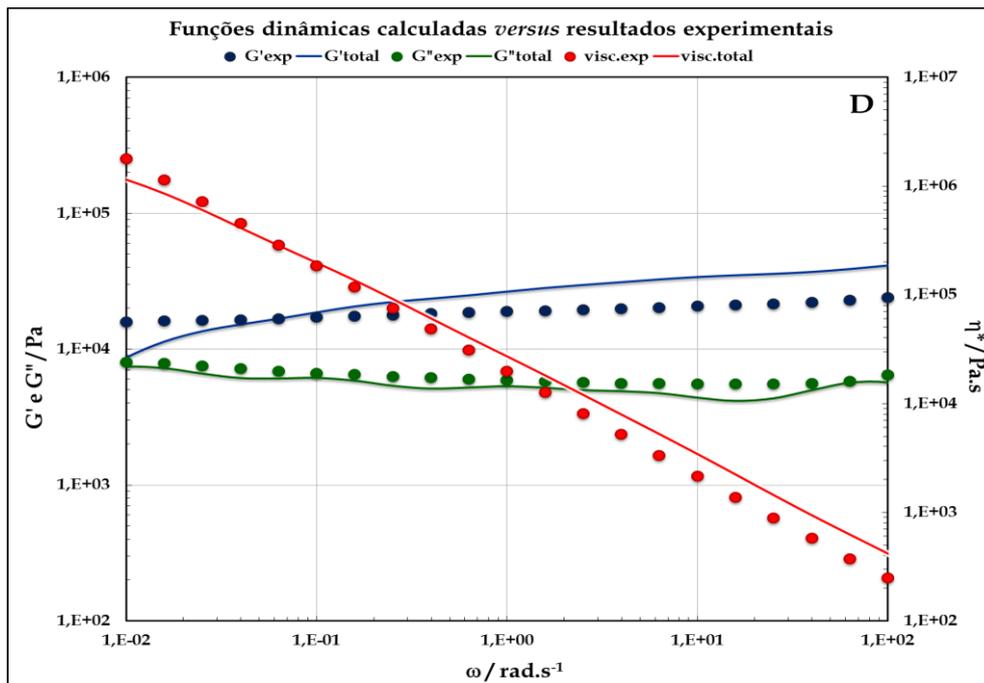


Figura 6.51: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne versus valores experimentais - emulsão D (2013).

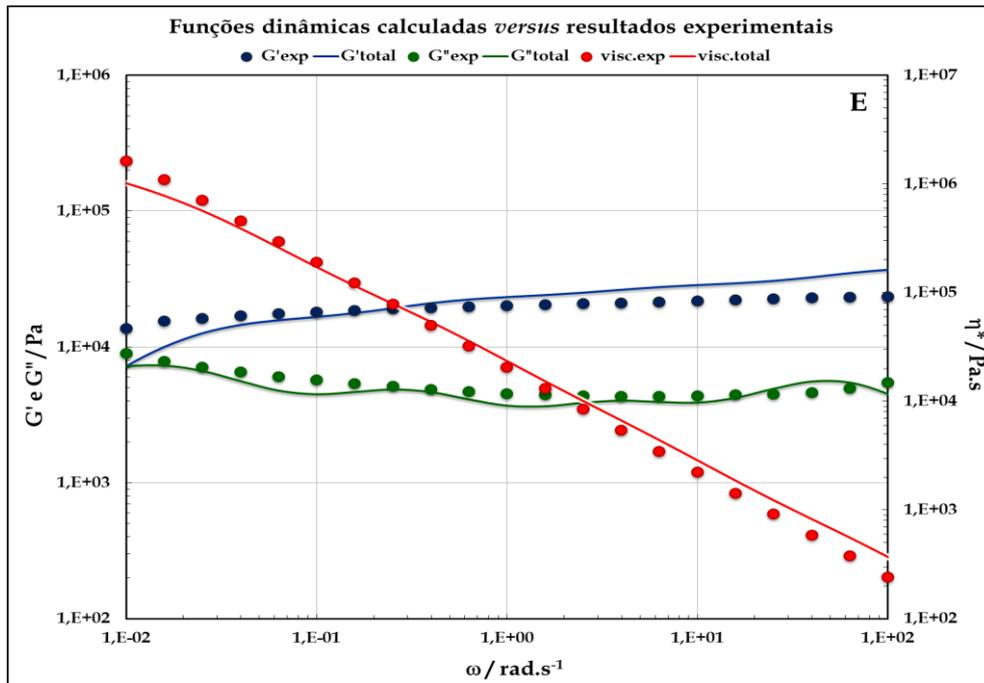


Figura 6.52: Módulo de distorção complexo e módulo da viscosidade complexa calculados pelo modelo de Palierne *versus* valores experimentais - emulsão E (2013).

O acordo entre os valores calculados e os valores experimentais é razoavelmente bom ou mesmo surpreendentemente bom, face a algumas das aproximações efectuadas. Por exemplo, foi admitido um diâmetro único para as gotas das fases dispersas quando é sabido que existe uma distribuição de tamanhos de gota.

Estes resultados mostram também a grande utilidade do modelo de Palierne para a modelização e no cálculo das funções viscoelásticas materiais de emulsões inversas. Com efeito, o modelo de Palierne teve bastante sucesso na sua aplicação a emulsões directas e a outros tipos de sistemas multifásicos, nomeadamente as ligas poliméricas e os copolímeros em blocos. Verifica-se agora que o modelo de Palierne pode ser utilizado para descrever adequadamente emulsões inversas o que constitui clara novidade.

Tem também interesse constatar que, no que respeita às propriedades viscoelásticas das interfaces, na interface inclusão-1/matriz contínua, o comportamento viscoelástico é controlado pela viscosidade interfacial extensional ( $\zeta_1$ ).

No caso da interface inclusão-2/matriz contínua, é o módulo complexo de extensão ( $\beta^I_2$ ) a função material que controla o comportamento viscoelástico dessa interface. Estes factos suportam claramente a hipótese aqui apresentada do modelo de emulsão inversa com duas inclusões em que a inclusão 2 dá conta dos efeitos da rede de cristais lipídicos. É importante referir que, nas optimizações efectuadas a sensibilidade aos parâmetros é bastante diversa: existe uma grande sensibilidade a pequenas alterações dos valores dos raios das gotas dispersas, e existe uma sensibilidade nula, ou quase nula, a quantidades expectavelmente irrelevantes como é o caso do módulo de distorção das gotas de água da fase dispersa.

Finalmente, convém referir também, que os valores das constantes materiais utilizados para os ajustes efectuados estão em concordância com os valores da literatura em sistemas semelhantes. Existe um *deficit* de valores experimentais quanto a propriedades interfaciais, pelo que uma comparação directa de valores não é ainda possível. Apenas se pode referir que estão todos numa ordem de grandeza expectável.

Na tabela 6.9 são apresentados os valores dos parâmetros relevantes calculados na optimização e das constantes materiais.

Tabela 6.9: Valores dos parâmetros relevantes calculados na otimização e constantes materiais.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
$G_{0(din)}/Pa$	2,430E+04	5,536E+04	2,200E+04	4,601E+04	3,914E+04
<b>Fase contínua (Matriz)</b>					
$G_M/Pa$	8,234E+03	1,187E+04	8,672E+03	1,862E+04	1,649E+04
$\eta_M/Pa.s$	5,699E+05	1,136E+06	5,302E+05	1,466E+06	9,183E+05
<b>Inclusão - 1</b>					
$\Phi_1$	0,2808	0,1921	0,4606	0,1485	0,1942
$R_1/m$	5,550E-07	5,325E-07	5,680E-07	4,995E-07	5,580E-07
$\alpha^0_1/N.m^{-1}$	2,678E-02	2,758E-02	9,262E-02	8,565E-03	1,102E-02
$G_1/Pa$	-	-	-	-	-
$\eta_1/Pa.s$	1,000E-03	1,888E-03	1,889E-03	1,888E-03	1,888E-03
$\beta_1/Pa$	-	-	-	-	-
$\zeta^I_1/Pa.s$	3,344E-02	2,330E-03	1,640E-02	1,069E-03	2,533E-03
$\beta^{II}_1/Pa$	-	-	-	-	-
$\zeta^{II}_1/Pa.s$	-	-	-	-	-
<b>Inclusão - 2</b>					
$\Phi_2$	0,1576	0,4116	0,1272	0,2314	0,1903
$R_2/m$	3,155E-07	2,770E-07	3,190E-07	6,152E-08	1,112E-08
$\alpha^0_2/N.m^{-1}$	4,633E-03	2,799E-04	5,329E-03	1,002E-03	2,173E-04
$G_2/Pa$	-	-	-	-	-
$\eta_2/Pa.s$	1,000E-03	1,890E-03	1,889E-03	1,889E-03	1,891E-03
$\beta_2/Pa$	5,970E+05	7,188E+05	7,291E+04	1,667E+09	9,576E+08
$\zeta^I_2/Pa.s$	2,399E-01	3,154E-02	9,851E-04	4,543E-03	4,666E-02
$\beta^{II}_2/Pa$	-	-	-	-	-
$\zeta^{II}_2/Pa.s$	-	-	-	-	-
<b>Constantes materiais - relaxação</b>					
$G_{0relax}/Pa$	3,063E+04	2,676E+04	1,796E+04	1,878E+04	2,702E+04
$\eta_0/Pa.s$	5,116E+06	3,969E+07	2,344E+07	5,199E+06	5,979E+06

NOTA: Os parâmetros que não são apresentados são irrelevantes para os cálculos: apresentam valores desprezáveis que não influenciam a otimização.

### 6.5.2. Comparação entre as constantes materiais e as funções materiais calculadas pelo modelo de Palierne.

Foi mencionado no capítulo 3 o facto de alguns autores considerarem que a interface poderia funcionar como uma membrana viscoelástica. Mas também, que se poderia observar o efeito de Gibbs-Marangoni [Pal, 2011; Derkach, 2009; Marangoni 2007].

O comportamento reológico das emulsões depende muito das características da rede de cristais lipídicos presentes na fase lipídica, da manipulação da estrutura, da concentração das fases, das interacções entre os cristais lipídicos e também dos complexos proteína/tensioactivo.

Segundo Derkach, (2009) as emulsões altamente concentradas podem ser tratadas como materiais elásticos "moles", com uma concentração dependente do módulo conservativo (elástico). Portanto, medições directas de propriedades elásticas de emulsões são de interesse primário, e estas propriedades foram medidas numa larga gama de frequências para diferentes sistemas. Como resultado das medições que foram efectuadas, observou-se que o módulo conservativo era constante numa larga gama de frequências abrangendo várias ordens de grandeza.

Segundo Pal (Pal, 2011), os aditivos, tais como os agentes tensioactivos, polímeros e partículas sólidas coloidais, são geralmente incluídas nas emulsões para estabilizar a interface água-óleo devido à coalescência. Quando esse aditivo está presente em quantidades mais do que a necessária para saturar a interface, ele permanece na fase contínua. A presença do aditivo na fase contínua da emulsão pode afectar o comportamento reológico da emulsão de duas formas: (a) alteração do comportamento reológico da fase contínua; e (b) pode induzir flocculação das gotas devido a mecanismos de esgotamento e ponte. Por isso, a adição de um polímero à fase contínua promove o comportamento não-newtoniano da mesma.

Como foi referido anteriormente, a estabilização pode ser efectuada por redes de cristais lipídicos e cristais de Pickering, ou ambos, e também com a predominância de um dos processos, relativamente ao outro. Tudo isso depende do emulsionante apropriado, líquido ou sólido, de forma a promover a nucleação interfacial heterogénea.

Nas figuras 6.53 e 6.54 são estabelecidas comparações entre as constantes materiais ( $G_{0relax}$  e  $\eta_0$ ) e os parâmetros calculados através do modelo de Palierne ( $G_M$ ,  $G_{0din}$  e  $\eta_M$ ). No que diz respeito às constantes materiais tipo módulo ( $G_{0relax}$ ,  $G_M$  e  $G_{0din}$ ) verifica-se uma concordância muito razoável para as cinco emulsões. É perfeitamente natural que  $G_{0relax} > G_M$  e  $G_{0din} > G_M$ , pois como é sabido,  $G_M$  só corresponde à matriz (fase contínua) da emulsão. Por outro lado, na definição do módulo instantâneo  $G_0$  estão consideradas as contribuições a alta frequência (tempos curtos), contribuições essas que não entram para o cálculo do módulo da matriz,  $G_M$  (cf. tabela 6.9).

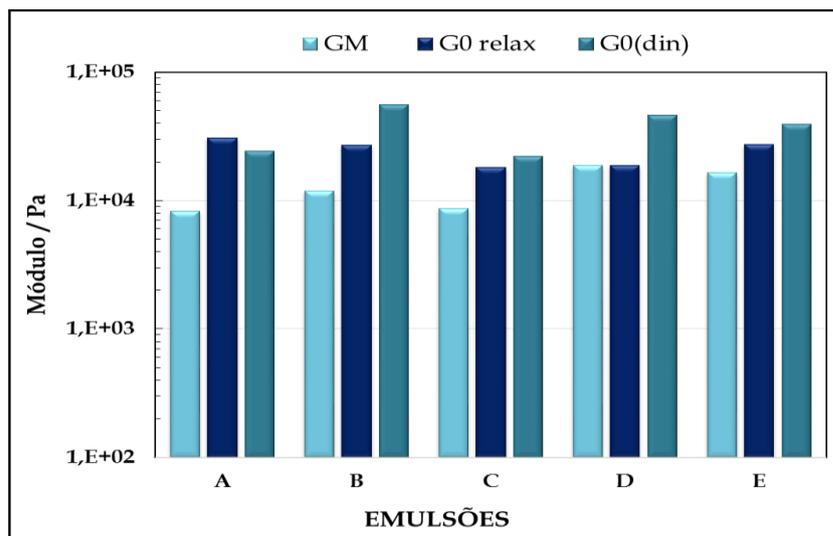


Figura 6.53: Módulo: (a) instantâneo ( $G_0$ ); (b) matriz ( $G_M$ ); (c) dinâmico ( $G_{0din}$ ).

Em relação às viscosidades limite e da matriz ( $\eta_0$  e  $\eta_M$  respectivamente) nota-se alguma diferença na ordem de grandeza dos valores. A constante material  $\eta_0$  é um valor limite para a velocidade de deformação nula e tem valores muito elevados.

Vem a propósito lembrar que um valor elevado da viscosidade limite  $\eta_0$  é necessário garantir uma boa “espalhabilidade” (parâmetro sensorial e de textura); este parâmetro é importante na avaliação das expectativas do consumidor (cf. tabela 6.9).

É interessante verificar que as emulsões cuja formulação contém polissacáridos apresentam os valores mais elevados da viscosidade limite,  $\eta_0$ , nomeadamente as emulsões B (com fitosteróis) e C (com teor em água mais elevado).

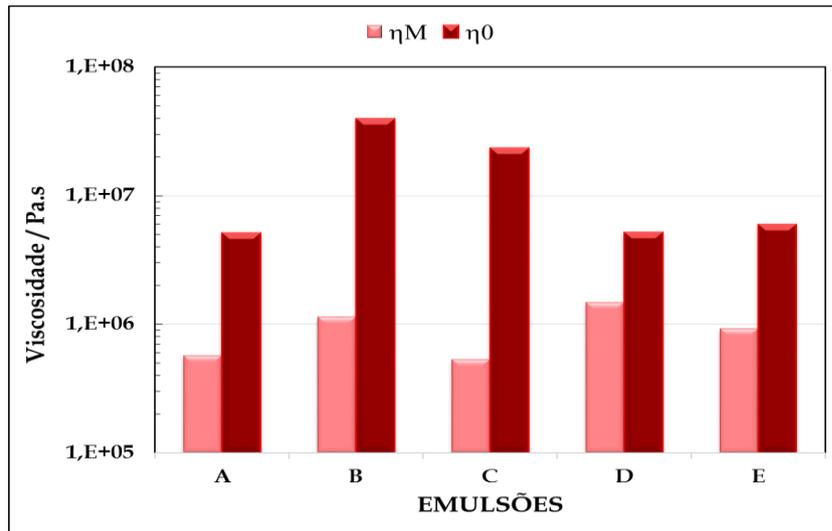


Figura 6.54: Viscosidade: (a) limite ( $\eta_0$ ); (b) matriz ( $\eta_M$ ).

No caso das fracções mássicas ( $\Phi$ ) considerou-se o seguinte:

- $\Phi_1$  : inclusão 1 - fase aquosa;
- $\Phi_2$  : inclusão 2 - fase aquosa modificada pela rede de cristais lipídicos.

O somatório das fracções mássicas ( $\Phi_1 + \Phi_2$ ) corresponde à composição da fase dispersa de cada uma das cinco emulsões, determinada experimentalmente.

Na figura 6.55 são apresentados os valores das fracções mássicas das duas inclusões (cf. tabela 6.9).

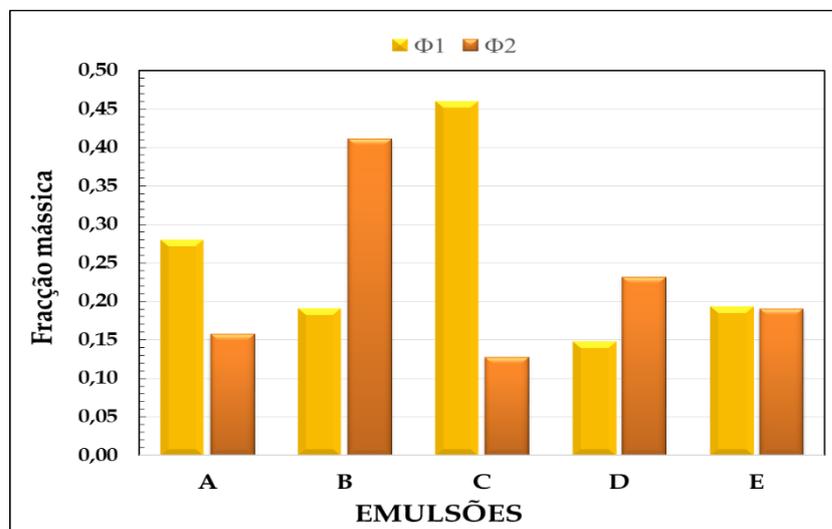


Figura 6.55: Fracção mássica: (a) inclusão 1 ( $\Phi_1$ ); (b) inclusão 2 ( $\Phi_2$ ).

Os tamanhos de gota da inclusão 1 ( $R_1$ ) correspondem à fase aquosa de cada uma das cinco emulsões, e foram determinados experimentalmente. Já foram largamente discutidos no capítulo 5.

Os valores dos raios de gota da inclusão 2 ( $R_2$ ) foram determinados na optimização das funções materiais viscoelásticas do modelo de Palierne. Esses valores são apresentados na figura 6.56 (cf. tabela 6.9). De acordo com a interpretação aqui proposta, correspondem à contribuição da fase aquosa modificada pela rede de cristais lipídicos (teor em sólidos), em cada uma das cinco emulsões. Tem interesse referir que, embora não existam valores associados a estas emulsões e medidos de modo independente, os valores obtidos estão em razoável acordo com os valores propostos por Marangoni [Marangoni e Wesdorp, 2013].

Segundo Rousseau (Rousseau, 2000) os cristais maiores não podem efectivamente adsorver na interface e floculam como cristais livres na fase contínua. Os cristais mais pequenos são susceptíveis de proporcionar uma cobertura melhor do que os cristais maiores. Por isso o ideal seria ter uma gordura que cristalizasse directamente na interface.

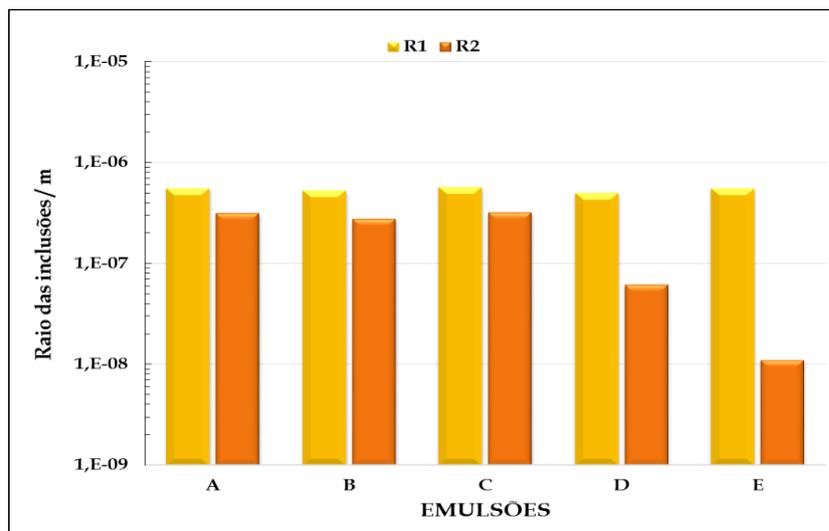


Figura 6.56: Raio: (a) inclusão 1 ( $R_1$ ); (b) inclusão 2 ( $R_2$ ).

Na figura 6.57 são apresentados os valores das viscosidades das duas inclusões  $\eta_1$  e  $\eta_2$ .

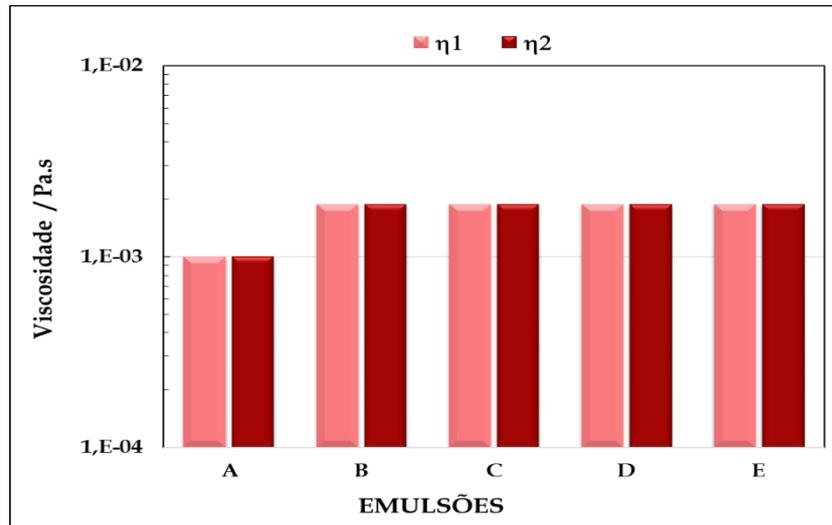


Figura 6.57: Viscosidade: (a) inclusão 1 ( $\eta_1$ ); (b) inclusão 2 ( $\eta_2$ ).

Os valores exibidos das viscosidades das inclusões são ligeiramente mais elevados do que a viscosidade da água (1mPa.s a 20 °C). Trata-se de fases aquosas com vários constituintes e não de água pura, excepto no caso da emulsão A (cf. tabela 6.9).

### 6.5.3. Parâmetros interfaciais.

A compreensão da reologia interfacial em emulsões reais é muito complicada. Como é do conhecimento geral, estão presentes na interface um grande número de diferentes componentes de superfície, tais como tensoactivos, substâncias poliméricas e cristais lipídicos, que exibem uma grande variedade de comportamentos reológicos. Por isso, existe uma grande dificuldade na interpretação da reologia de tais sistemas em termos das respectivas propriedades físico-químicas da interface.

A região interfacial pode conter uma mistura de componentes incluindo as proteínas, fosfolípidos, álcoois e partículas, componentes esses que podem adoptar várias conformações nas fases lipídica, aquosa ou na interface, e que dependem também de factores externos como temperatura e a agitação mecânica (Thakur *et al.*, 2007a).

O quadro geral da reologia interfacial foi estudado sistematicamente por vários autores como por exemplo: Joly (1964), Goodrich (1979), Lucassen (1981), Malhotra *et al.* (1988) e Edwards *et al.* (1991), entre outros.

Relativamente à reologia das emulsões alimentares as primeiras referências que surgiram foram: Lucassen-Reynders (1993) e Dickinson *et al.* (1996) entre outros.

Segundo Bousmina (1999b) na região de baixas frequências a reologia das emulsões é dominada pela dinâmica da interface.

Assumindo que uma interface é infinitamente fina, de modo que possa ser tratada como um plano bidimensional, então as suas características reológicas podem ser descritas utilizando os análogos bidimensionais das relações utilizadas para caracterizar outros materiais.

O modelo de Palierne prevê que uma emulsão de líquidos newtonianos se comporta essencialmente, como um líquido puramente viscoso, com um  $G'(\omega)$  que seja negligenciável (muito pequeno), comparado com o  $G''(\omega)$ .

Conforme foi referido anteriormente, a interface destas emulsões é constituída por duas inclusões: a inclusão 1 corresponde à fase aquosa, líquida; a inclusão 2 corresponde a uma estrutura mais rígida devido à presença dos cristais interfaciais.

Nestes sistemas, o comportamento viscoelástico (a susceptibilidade mecânica) deve ser dominado pela fase líquida (viscosidade); a eventual contribuição da susceptibilidade mecânica retardada deve ser completamente mascarada pelo termo viscoso. Os valores obtidos na otimização confirmam esta expectativa.

Por outro lado, no que respeita à viscoelasticidade de extensão, ambas as inclusões, tipos 1 e 2, apresentam uma viscosidade extensional finita; as inclusões de tipo 2 apresentam também uma contribuição substancial do termo elástico (módulo interfacial de extensão) devido à presença da rede de cristais lipídicos.

Examinou-se a sensibilidade do modelo de Palierne às principais características físicas da emulsão, como o tamanho de gota e os parâmetros de interacção. Os cálculos permitiram a diferenciação entre parâmetros relevantes e irrelevantes. Os parâmetros relevantes foram determinados de forma assertiva, os valores obtidos influenciam a otimização. Os valores dos parâmetros irrelevantes são negligenciáveis pois não influenciam a otimização.

Houve dificuldade na obtenção de valores de referência para os parâmetros interfaciais, até mesmo porque não é fácil a sua medição. Acresce que a maioria dos valores disponíveis refere-se sobretudo a emulsões o/a. Os valores da tensão interfacial de equilíbrio da inclusão 1 (fase aquosa)  $\alpha_1^0$ , obtidos nos cálculos efectuados são da mesma ordem de grandeza daqueles apresentados por: Dagréou *et al.* (2005) para emulsões o/a, e Ushikubo *et al.* (2014) para emulsões a/o líquidas.

Como se pode observar na figura 6.58 o valor de  $\alpha_1^0$  da emulsão C é o mais elevado, talvez porque tem um teor em água elevado, convirá corrigir a formulação no sentido do aumento da tensão interfacial para estabilizar o sistema (cf. tabela 6.9).

Os valores da tensão interfacial de equilíbrio da inclusão 2 (cristais lipídicos),  $\alpha_2^0$  obtidos pelos cálculos efectuados, são muito mais baixos do que no caso da inclusão 1, para todas as emulsões, como seria expectável, devido à sua constituição (MAG e DAG).

Os emulsionantes MAG e DAG têm actividade superficial e por consequência reduzem a tensão interfacial (Chen *et al.* 2014). Contudo, não foram encontrados quaisquer valores de referência. De qualquer forma, são apresentados na figura 6.58 os valores da

tensão interfacial da inclusão 2,  $\alpha_2^0$ , calculados por otimização utilizando o modelo de Palierne (cf. tabela 6.9).

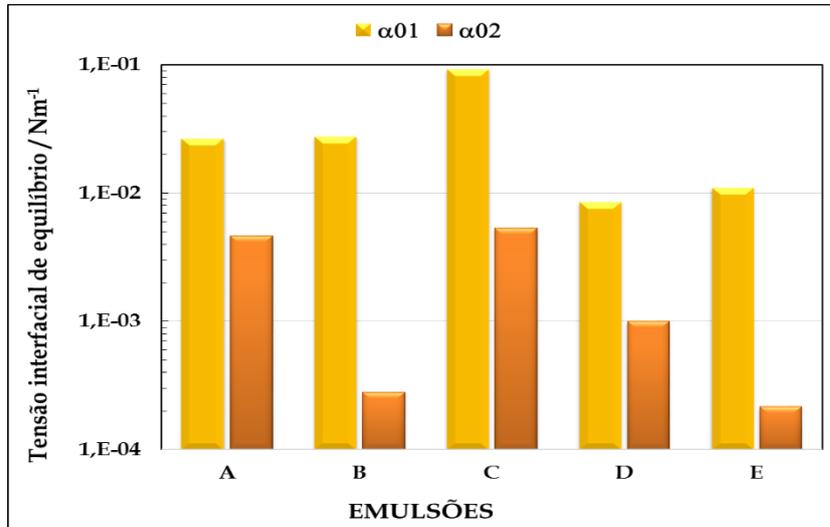


Figura 6.58: Tensão interfacial de equilíbrio: (a) inclusão 1 ( $\alpha_1^0$ ); (b) inclusão 2 ( $\alpha_2^0$ ).

Os valores do módulo interfacial extensional da inclusão 2 ( $\beta_2^I$ ), das emulsões A-E/2013 são apresentados na figura 6.59.

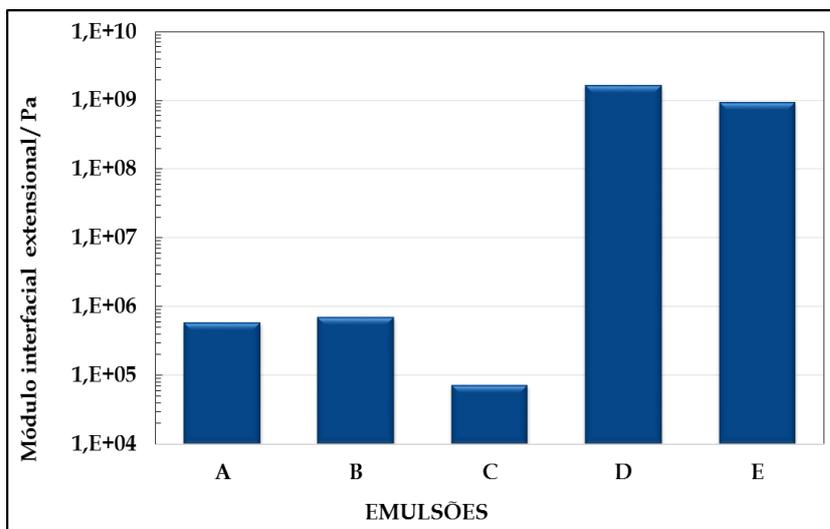


Figura 6.59: Módulo interfacial extensional da inclusão 2 ( $\beta_2^I$ ).

Os valores calculados da viscosidade extensional interfacial ( $\zeta^I$ ) são relevantes para as duas inclusões, consideremos: inclusão 1 ( $\zeta_1^I$ ); e inclusão 2 ( $\zeta_2^I$ ). Verificou-se coerência nos resultados obtidos para todas as emulsões, isto significa que  $\zeta_1^I < \zeta_2^I$ , exceptuando a emulsão C, em que  $\zeta_1^I > \zeta_2^I$ . Isto pode ser explicado, pelo facto dessa emulsão ter o teor lipídico baixo, e conseqüentemente, o valor de  $\zeta_2^I$  é baixo (cf. tabela 6.9).

Os valores das viscosidades extensionais interfaciais  $\zeta_1^I$  e  $\zeta_2^I$ , das emulsões A-E/2013 são apresentados na figura 6.60

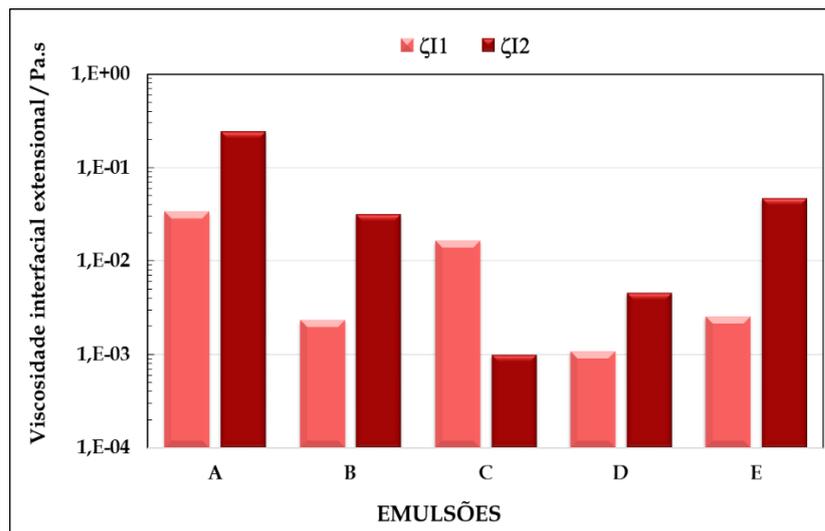


Figura 6.60: Viscosidade interfacial extensional: inclusão 1 ( $\zeta_1^I$ ) e inclusão 2 ( $\zeta_2^I$ ).

Segundo Dan *et al.* (2013) o escoamento (corte) de uma interface é exclusivamente uma mudança na forma de um elemento de superfície, na área constante e apenas as forças transversais entre as moléculas na interface são detectadas.

Estão disponíveis na literatura diversos trabalhos sobre as características reológicas de sistemas mistos proteína/tensioactivo [Nadin *et al.* 2014; Dan *et al.* 2013; Ghosh *et al.* 2011 e Kotsmar *et al.* 2009]. Em particular, a dependência da viscoelasticidade com a frequência. É possível observar mecanismos de relaxação entre a camada superficial e a fase contínua adjacente, e também no interior da camada de superficial. Esta informação é útil para uma melhor compreensão da composição interfacial da camada mista e a força da interacção entre as espécies adsorvidas.

As características de adsorção e reológicas de camadas de proteína adsorvida são fortemente influenciadas pelas condições do solvente (pH, força iónica, etc.) e do tipo de fase hidrófoba (gás ou líquido).

Um estudo apresentado por Kotsmar *et al.* (2009) mostrou que a reologia extensional é utilizada para caracterizar a diferença na composição da superfície, o que não pode ser previsto pelas medições de tensões interfaciais de equilíbrio ou dinâmicas. Segundo esses autores, a formação dos complexos de proteína/tensioactivo na fase dispersa é diferente da que ocorre na interface, à medida que a conformação da molécula da proteína se altera durante a adsorção.

Assim, as diferenças observadas podem não estar relacionadas diretamente com a composição e a sua correspondente resposta dinâmica a perturbações, mas com a força com que a proteína está ancorada na interface.

Segundo Dan *et al.* (2013) alguns estudos indicam comportamento manifestamente elástico quando o pH  $\approx 5$  (próximo do ponto isoelectrico) responsável por uma estrutura mais rígida, como resultado de interacções hidrófobas mais intensas devido à ausência de repulsão eletrostática. No entanto, a elasticidade dinâmica e a isoterma de elasticidade indicam, respectivamente, um tempo e uma concentração de transição conformacional dependente da gama do pH estudado; notar que as estruturas mais compactas formadas em torno do ponto isoelectrico também são capazes de passar por essa transição.

# **Capítulo 7**

**Resultados Experimentais:**

**Avaliação Sensorial e Instrumental.**

## 7.RESULTADOS EXPERIMENTAIS: AVALIAÇÃO SENSORIAL E INSTRUMENTAL.

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos através das avaliações sensorial e instrumental, de emulsões alimentares a/o, similares às produzidas na indústria alimentar.

Os resultados foram avaliados estatisticamente recorrendo ao programa Statistica versão 7.0 (Stat Soft Inc.). Procedeu-se à análise de variância (ANOVA) com um factor e efeitos fixos. Aplicou-se o teste de significância de Wilks para verificar a homogeneidade (cf. tabelas III.6 e III.8 no Anexo III). Para cada uma das variáveis dependentes foram calculados a média e o desvio-padrão (*LS Mean*) para cada emulsão, e utilizou-se o teste *post hoc* de comparação de médias LSD Fisher, para um nível de significância de 5%.

Para uma melhor interpretação dos resultados das várias metodologias utilizadas efectuou-se também, a Análise de Componentes Principais (ACP) de forma a correlacionar a avaliação sensorial, instrumental e as constantes materiais dos ensaios reológicos. Trata-se de uma técnica de análise exploratória multivariada, que transforma um conjunto de variáveis correlacionadas num conjunto menor de variáveis independentes, designadas por "componentes principais". Descrita desta forma é geralmente encarado como um método de redução dos dados mas, para além deste objectivo, permite resumir a informação de diversas variáveis correlacionadas em apenas uma, ou mais combinações lineares independentes, que representam a maior parte da informação presente nas variáveis originais (Marôco, 2007).

## 7.1. AVALIAÇÃO SENSORIAL.

Para a ficha descritiva quantitativa de análise sensorial foram considerados os atributos a partir de descritores anteriormente gerados pelo próprio painel de provadores (cf. Anexo II). Os atributos seleccionados consensualmente pelos provadores foram os que se seguem:

- ⌘ Cor, brilho e uniformidade (sobre a aparência).
- ⌘ Cheiro, sabor, salgado, ranço, doce e persistência (Olfacto-gustativos).
- ⌘ Firmeza na boca, solubilidade, microestrutura, humidade na boca, plasticidade (sobre a textura).

Foi ainda apresentado um item, que não pode ser considerado como atributo, mas sim uma avaliação global, e que engloba todos os atributos anteriores.

Foram considerados alguns dos descritores que são referidos por outros autores para o mesmo tipo de produtos, assim como o tratamento estatístico de resultados que efectuaram [Pascua *et al.*, 2013; González-Tomás *et al.*, 2008; Mallia *et al.*, 2008 e Frøst *et al.*, 2007].

Mallia *et al.* (2008) e Michicich *et al.* (1999) e muitos outros autores, também utilizaram este tipo de representação gráfica para ilustrar os resultados que obtiveram em análise sensorial.

Nas figuras 7.1 a 7.3 (cf. tabela III.7 no Anexo III) são apresentados os resultados obtidos para cada grupo de atributos.

No que concerne à cor das emulsões é de realçar que a emulsão E foi considerada pelo painel de provadores com uma cor menos intensa, a única com pontuação abaixo do valor médio (4,50) (cf. tabela III.7 do Anexo III). É bom lembrar que esta emulsão não é um creme de barrar, mas de cozinhar e por isso não é importante reproduzir a cor amarela da manteiga, aliás na sua formulação não consta  $\beta$ -caroteno (cf. tabela I.1 no Anexo I). Não há diferenças significativas entre as emulsões A e B, às quais foi atribuída uma pontuação mais elevada (6,89 e 7,35 respectivamente). As emulsões C e D exibem uma intensidade de coloração intermédia e não apresentam diferenças significativas entre si.

No que diz respeito ao brilho, não há diferenças significativas entre as emulsões A e D que foram consideradas as mais brilhantes pelo painel de provadores, as únicas com pontuação acima do valor médio (6,02 e 6,13 respectivamente). Seguindo-se as emulsões B e E, que são semelhantes entre si, com valores intermédios. Finalmente a emulsão C, considerada a menos brilhante, com uma pontuação abaixo do valor médio (2,18) (cf. tabela III.7 no Anexo III).

Relativamente à uniformidade, as emulsões melhor pontuadas pelo painel foram as emulsões A, D e E, que são semelhantes entre si. As emulsões B e C são significativamente diferentes das restantes emulsões. A emulsão B, tem uma pontuação ligeiramente mais baixa do que as três emulsões anteriores. A emulsão C é a única que exhibe pontuação abaixo do valor médio. Isto pode ser explicado devido à sua formulação, já que tem o teor em água mais elevado, sendo necessária a utilização de espessantes para lhe conferir as características adequadas para consumo (cf. tabela I.1 no Anexo I). Quando da abertura da embalagem a emulsão C exibiu uma superfície granulosa, nada lisa e pouco brilhante, ao contrário das restantes emulsões.

Apresentam-se na figura 7.1 os atributos da aparência das cinco emulsões confirmando a discussão feita anteriormente.

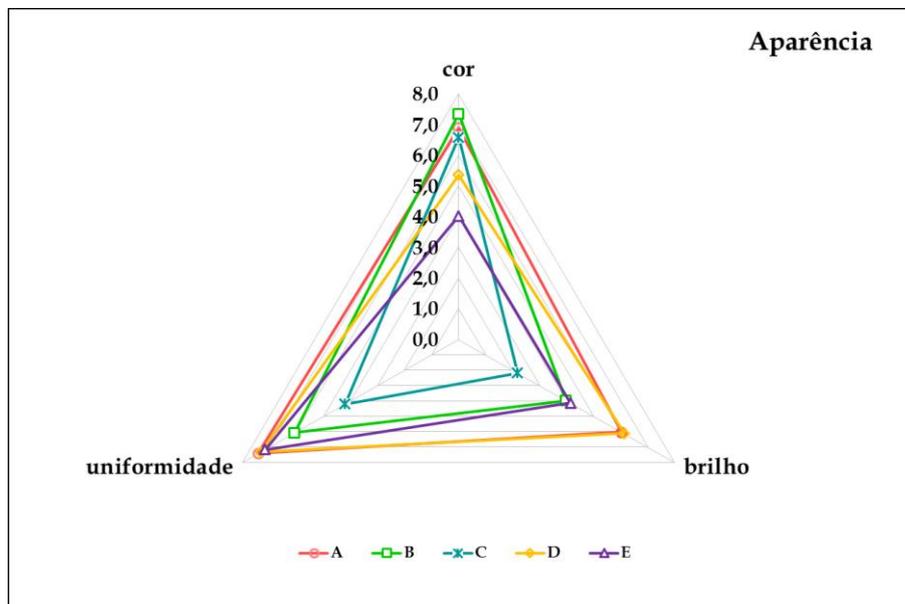


Figura 7.1: Atributos da aparência das emulsões (A a E).

No caso da avaliação olfacto-gustativa, para o atributo do cheiro, o painel de provadores atribuiu a pontuação mais elevada às emulsões A e E, as quais não apresentam diferenças significativas entre si. Quanto às emulsões B e D, o painel atribuiu a pontuação mais baixa, não havendo diferenças significativas entre si. Em relação ao sabor das emulsões, realçando a importância que este atributo tem na aceitação destes produtos, verifica-se mais uma vez que não há diferenças significativas entre as emulsões B e D, as quais apresentam os valores mais elevados de pontuação, acima do valor médio (5,35 e 5,53 respectivamente). Por fim a emulsão C foi classificada com a pontuação mais baixa (2,73) (cf. tabela III.7 no Anexo III).

Em relação ao atributo salgado, não há diferenças significativas entre as emulsões B e D, com a maior pontuação atribuída pelo painel de provadores (4,58 e 4,62 respectivamente). O valor mais elevado correspondeu à emulsão D, como seria expectável pelo facto do sal constar na sua formulação (cf. tabela I.1 no Anexo I). Contudo, a pontuação atribuída à emulsão B não foi corroborada pelos valores obtidos na determinação de cloretos (cf. figura IV.7 no Anexo IV). O facto da formulação desta emulsão incluir fitoesteróis pode ter dificultado a avaliação do atributo salgado por parte dos provadores.

No que diz respeito ao ranço, também se pode justificar a avaliação distinta da emulsão B em relação a este atributo, pela já referida inclusão de fitoesteróis. Em relação às restantes emulsões, não há diferenças significativas, os valores obtidos são inferiores a 1, resultado positivo pois é uma indicação de que as emulsões não se alteraram, ou seja, não se verificou oxidação lipídica.

Em relação à doçura, a pontuação atribuída pelo painel é muito baixa, como seria expectável, não havendo diferenças significativas entre todas as emulsões.

No que concerne à persistência, a emulsão C foi classificada pelo painel de provadores com a pontuação mais baixa (3,15) (cf. tabela III.7 no Anexo III). A emulsão B foi classificada com a pontuação mais elevada (5,40), acima do valor médio, seguida pelas emulsões D, E e A. Esta ordem de classificação é coincidente com o teor lipídico, o qual parece estar associado à persistência do sabor. A excepção é mais uma vez a emulsão B.

Apresentam-se na figura 7.2 os atributos olfacto-gustativos das cinco emulsões.

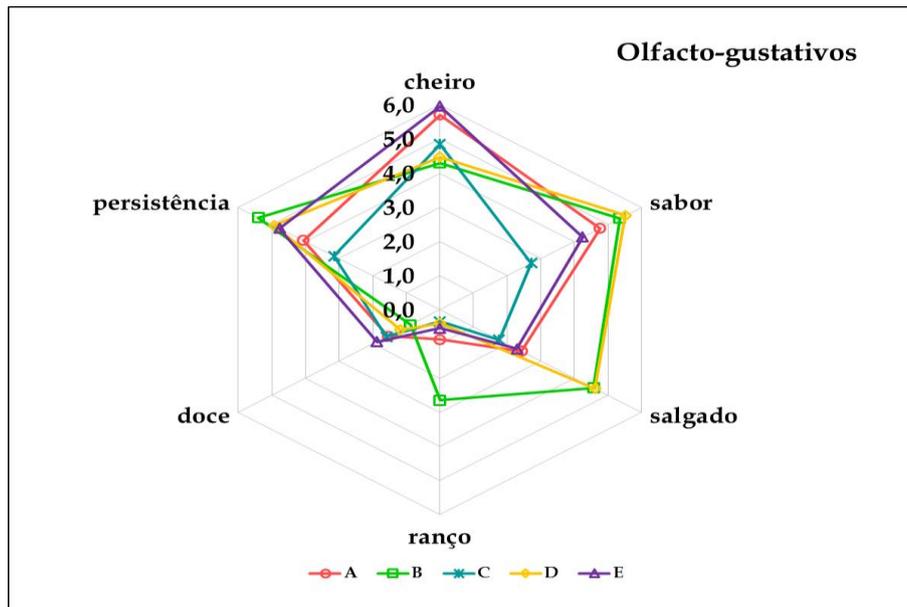


Figura 7.2: Atributos olfacto-gustativos das emulsões (A a E).

No caso do atributo firmeza na boca a emulsão B foi classificada pelo painel de provadores com a pontuação mais elevada (6,40) (cf. tabela III.7 no Anexo III). Por outro lado, as emulsões A e C apresentam as pontuações mais baixas (2,15 e 2,90 respectivamente).

Em relação aos outros atributos de textura destaca-se a emulsão A sempre com os valores mais elevados, nomeadamente em relação aos atributos microestrutura e plasticidade com pontuações muito elevadas (7,99 e 8,08 respectivamente) (cf. tabela III.7 no Anexo III). Em relação às emulsões D e E, as pontuações atribuídas pelo painel são superiores ao valor médio. Estes resultados podem estar relacionados com o teor lipídico elevado.

Como se verá mais adiante, os atributos de textura como a firmeza na boca e a plasticidade, incluídos numa análise de componentes principais revelaram haver concordância entre as pontuações dos atributos de textura e os valores das constantes materiais que foram determinadas ( $G_0$  e  $\eta_0$ ). Isto poderá ser um indicador do bom desempenho do painel de provadores.

Apresentam-se na figura 7.3 os atributos de textura das cinco emulsões.

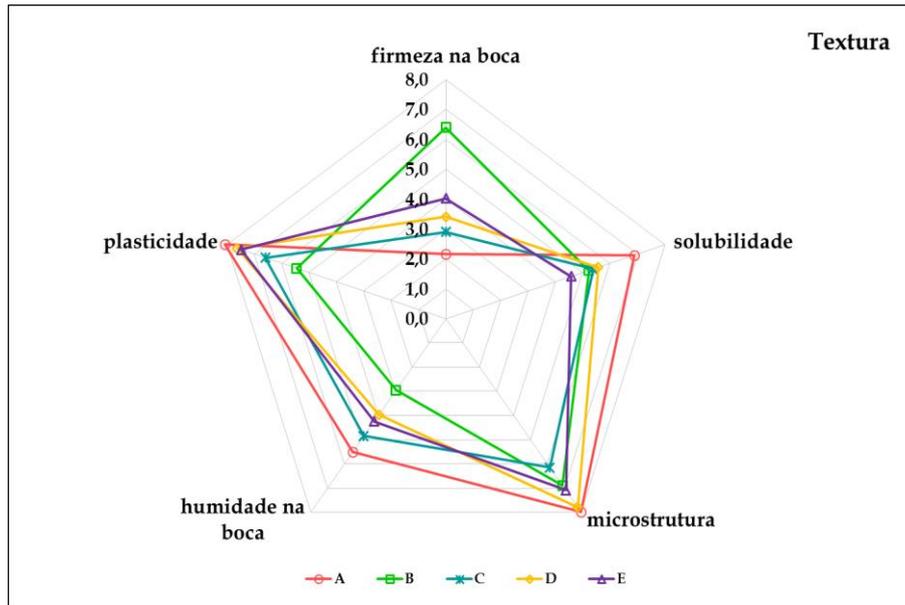


Figura 7.3: Atributos de textura das emulsões (A a E).

Stieger *et al.*, (2013) e Frøst *et al.*, (2007) fizeram observações muito semelhantes quando testaram a microestrutura e textura de produtos processados *light*.

Finalmente, no caso da apreciação global (figura 7.4) é interessante notar, que apenas a emulsão D apresentou um valor superior ao valor médio (5,05), sendo por isso a mais apreciada (cf. tabela III.7 no Anexo III). Isto pode indicar que a emulsão foi do agrado dos provadores, mas sem grande entusiasmo. Estes produtos de origem vegetal são utilizados como substitutos da manteiga, e a emulsão D é de facto a que se aproxima mais das características desse produto de origem animal porque, para além do teor lipídico mais elevado, também constam na sua formulação sal e aroma a manteiga (cf. tabela I.1 no Anexo I).

Seguem-se as emulsões A e E cujas pontuações estão próximos do valor médio (4,5). Não apresentam diferenças significativas entre si, o que é de certo modo inesperado, pois são emulsões com finalidades diferentes, sendo a emulsão A um creme de barrar, e a emulsão E para cozinhar. Em relação à emulsão B, que contém fitoesteróis na sua formulação, a apreciação global apresenta o segundo valor mais baixo, inferior ao valor médio (3,70). A emulsão C foi a menos apreciada (2,53). Pode-se afirmar que estas duas emulsões, com valores inferiores

ao valor médio carecem de alteração nas suas formulações, de modo a obterem melhor avaliação sensorial.

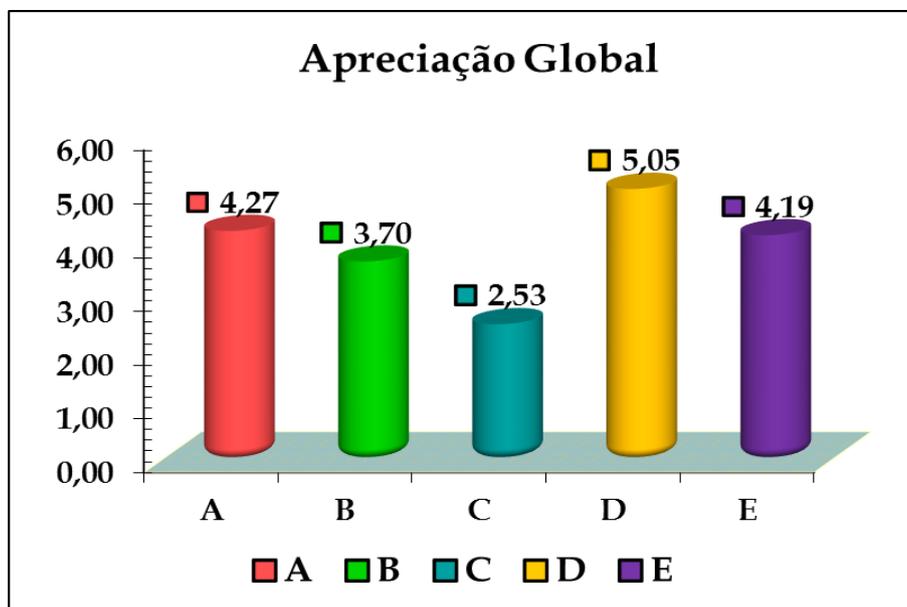


Figura 7.4: Apreciação global das emulsões (A a E).

## 7.2. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.

### 7.2.1. Coordenadas de Cor CIE L\* a\* b\*.

No que concerne à avaliação instrumental da cor das emulsões, usando as coordenadas de cor CIELab, aquelas que à partida parecem ser mais interessantes para correlacionar com os atributos sensoriais cor e brilho, são as coordenadas de cor b\* e H° para o atributo da cor, e a coordenada L\* para o atributo do brilho.

Em relação aos valores médios da coordenada de cromaticidade b\* há diferenças significativas entre todas as emulsões, excepto para as emulsões C e D que mostram semelhanças entre si. A coordenada b\* apresenta o valor médio mais elevado no caso da emulsão B (36,04), e o valor médio mais baixo, no caso da emulsão E (24,68) (cf. tabela 7.1).

A variação do valor da coordenada de cor H° entre 0° a 90° corresponde à variação de tonalidade de vermelho a amarelo, e entre 90° a 180° corresponde à variação de tonalidade de amarelo a verde. Verifica-se que o valor médio da coordenada H° da emulsão B é o que mais se aproxima da tonalidade amarela (91,74°). Sendo que o valor médio mais elevado desta coordenada H° corresponde à emulsão E (94,12°) com um desvio muito ligeiro para o amarelo esverdeado. É interessante notar que a discussão feita relativamente ao atributo da cor é concordante com os resultados obtidos para a coordenada H°, na análise instrumental (figura 7.1). Recorde-se que a pontuação mais elevada atribuída pelo painel de provadores ao atributo cor corresponde, precisamente, à emulsão B, e a pontuação mais baixa é atribuída à emulsão E (cf. tabela 7.1).

No caso da coordenada L\* há diferenças significativas entre a emulsão C, a mais clara, e as emulsões A e D, seguidas das emulsões B e E, estas últimas com valores médios mais baixos. Em relação ao brilho, tendo em consideração a discussão que foi feita anteriormente em relação a este atributo, parece haver alguma discrepância entre as respostas da avaliação sensorial e os valores médios da coordenada L\* (luminosidade). Pode-se colocar a hipótese do painel de provadores ter interpretado como emulsão mais baça, aquela que é mais clara (ver folha de prova no Anexo II). Por exemplo, no caso da emulsão C a pontuação

em relação ao brilho é a mais baixa, e o valor médio da coordenada L\* é o mais elevado, mostrando que é a emulsão mais clara. Tendo em consideração este aspecto, a sequência relativamente às outras emulsões em termos de avaliação sensorial *versus* avaliação instrumental é a mesma. Reafirma-se alguma imprecisão na terminologia utilizada para definir o atributo brilho (baço-brilhante) por um painel de provadores mesmo que treinados, sobretudo em situações como esta, em que as *nuances* são muito ténues. Sugere-se uma elucidação mais precisa sobre o vocabulário utilizado na folha de prova.

Na tabela 7.1 apresentam-se os valores médios e desvios-padrão para as coordenadas de cor das cinco emulsões, e também a representação da cor propriamente dita das emulsões, obtida através do programa SpectraMagic NX.

Tabela 7.1: Valores médios e desvio padrão para as coordenadas de cor.

Emulsão	A	B	C	D	E
L*	90,54 <sup>c</sup> ±1,82	92,26 <sup>b</sup> ±1,58	93,40 <sup>a</sup> ±1,65	90,94 <sup>c</sup> ±0,52	92,31 <sup>b</sup> ±0,72
a*	-1,56 <sup>c</sup> ±0,23	-1,09 <sup>d</sup> ±0,25	-1,92 <sup>b</sup> ±0,15	-2,10 <sup>a</sup> ±0,14	-1,78 <sup>b</sup> ±0,09
b*	34,05 <sup>b</sup> ±1,18	36,04 <sup>a</sup> ±3,26	32,94 <sup>c</sup> ±1,25	33,50 <sup>c</sup> ±1,32	24,68 <sup>d</sup> ±0,93
C*	32,35 <sup>c</sup> ±1,18	36,06 <sup>a</sup> ±3,26	32,69 <sup>c</sup> ±1,25	33,57 <sup>b</sup> ±1,32	24,74 <sup>d</sup> ±0,94
H°	92,62 <sup>c</sup> ±0,42	91,74 <sup>d</sup> ±0,39	93,34 <sup>b</sup> ±0,23	93,58 <sup>b</sup> ±0,13	94,12 <sup>a</sup> ±0,15
COR					

NOTA: Se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro e as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro e as letras são iguais.

Esta visualização da cor é uma abordagem muito prática e útil, de fácil utilização, considerando que o material em estudo são produtos alimentares. E, além disso, simula de forma muito aproximada a cor observada pelos provadores, e também pelos consumidores. O relevo que a avaliação da cor tem na escolha e aceitação dos alimentos confere grande importância à sua medição, quer instrumental quer

sensorial, nos estudos de desenvolvimento de novos produtos, alterações de formulações e mormente nos alimentos de substituição, como é o caso. Assim dedicou-se alguma atenção ao estudo simultâneo destas duas avaliações da cor, o que para além de permitir estudar as correlações facilita também, de forma acessória, informação sobre o desempenho do painel de provadores quanto a estes atributos.

Para persecução deste objectivo foi realizada uma ACP para os atributos da cor e brilho da avaliação sensorial, e as coordenadas de cor da avaliação instrumental. Verifica-se através da análise do modelo sumário da variância explicada (cf. tabela III.9 no Anexo III), que a primeira componente possui um valor próprio de 3,674 que corresponde a 52,49% da variância total, a segunda componente possui um valor próprio de 2,399 que corresponde a 34,23% da variância total, sendo a variância acumulada 86,72 %, as outras componentes apresentam valores próprios inferiores a 1. Na tabela III.10 do Anexo III apresentam-se as correlações de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Esta medida permite perceber qual, ou quais as variáveis que são determinantes para cada uma das componentes principais, considerando de acordo com Marôco (Marôco, 2007) os valores absolutos dos factores de correlação superiores a 0,50.

Na figura 7.5 apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram a tabela III.10, acima referida. As coordenadas de cor  $a^*$ ,  $b^*$  e  $C^*$  ( $b^*$  e  $C^*$  são coincidentes) e o atributo sensorial cor estão situados no lado dos valores negativos do 1º factor principal. Os parâmetros  $b^*$ ,  $C^*$  e a cor estão localizados no mesmo quadrante. Recorde-se que a questão colocada aos provadores foi no sentido da pontuação mais elevada ser atribuída à amostra mais amarela, já que é inerente a comparação com a cor característica da manteiga. Por isso a localização de  $b^*$  e cor sensorial no gráfico, bem como a proximidade da coordenada  $C^*$ , pode ser explicada pela importância da cor amarela na avaliação sensorial. No caso da coordenada  $H^\circ$  a correlação é inversa em relação ao atributo da cor. No 2º factor principal situa-se a coordenada  $L^*$  com valores negativos, e com valor positivo o brilho, significa que a sua correlação é inversa, pois quanto

mais elevado for o valor de  $L^*$ , mais clara é a emulsão, parecendo menos brilhante. A pergunta óbvia feita na folha de prova foi no sentido de se atribuir maior pontuação à emulsão mais brilhante. Estas observações vêm corroborar a discussão feita anteriormente, denotando alguma imprecisão nos termos utilizados para definir o atributo brilho (baço-brilhante), já apontada quando foram discutidos os resultados das coordenadas de cor e as suas comparações com o atributo da cor.

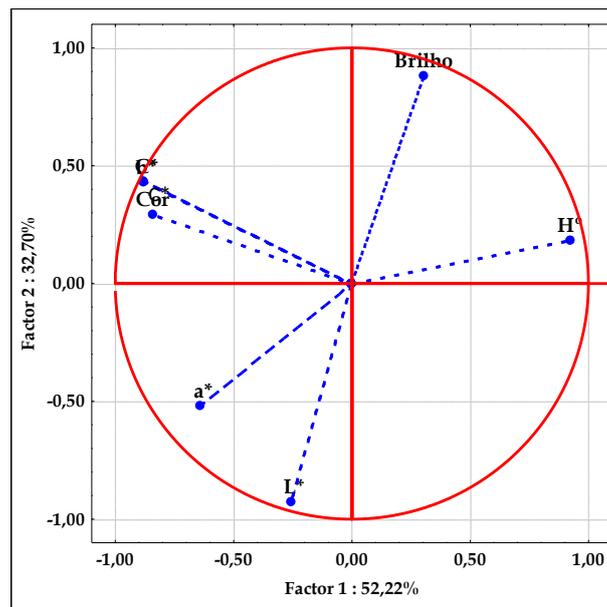


Figura 7.5: Projeção das variáveis no plano (1x2) para os parâmetros de cor.

A projecção dos casos no plano para as cinco emulsões apresentada na figura 7.6 confirma que as emulsões D e A estão situadas no mesmo quadrante e muito próximas, justificado pelo facto de serem as mais escuras (cf. valores da coordenada  $L^*$  tabela 7.1). O valor médio da coordenada  $L^*$  para a emulsão B é intermédio. As emulsões C e E estão situadas na posição oposta com algum distanciamento entre si. Estas emulsões são as mais claras e apresentam valores médios da coordenada  $L^*$  mais elevados e valores médios de tonalidade  $H^*$ , muito semelhantes.

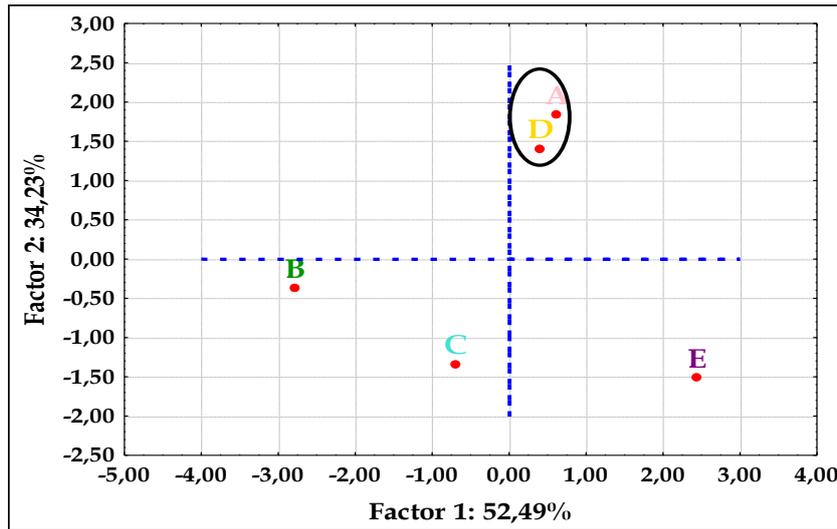


Figura 7.6: Projeção dos casos no plano das emulsões (A a E), parâmetros de cor.

### 7.2.2. Parâmetros de textura.

Só na última década foram aceites como adequadas as alterações inerentes à realização dos ensaios TPA, em produtos com as características reológicas das emulsões em estudo.

Na tabela 7.2 apresentam-se os valores médios e desvios-padrão para os parâmetros de textura. A comparação qualitativa dos resultados da avaliação sensorial e da avaliação instrumental, é sem dúvida uma das aptidões do TPA. No caso das firmezas dos dois ciclos de deformação (picos  $F_1$  e  $F_2$ ), nota-se que as emulsões apresentam a mesma ordem decrescente, que a verificada no painel de provadores para o atributo da firmeza, ou seja, B, D e E e depois A e C. Para além disso, a proximidade de valores médios entre os dois picos  $F_1$  e  $F_2$  são indicação, de comportamento viscoelástico, pois significa que o material consegue recuperar grande parte da sua forma inicial após o primeiro ciclo de deformação. O módulo aparente pode ser entendido como a rigidez do material (Bourne, 2002; Rosenthal, 1999). Os valores médios deste parâmetro de textura apresentam a mesma ordem crescente de valores, tal como se verificou com as pontuações atribuídas pelo painel de provadores para o atributo da plasticidade. Ou seja, a sequência por ordem crescente dos valores médios das emulsões é B, C, D, E, e com o valor mais elevado a emulsão A.

No que respeita à elasticidade, verifica-se que para todas as emulsões o valor é unitário, indicando que têm comportamento elástico.

Os valores da coesividade vêm reforçar essa interpretação. É interessante verificar que a emulsão C, cuja formulação contém espessantes, exibe o valor médio mais elevado. Em sequência decrescente surge a emulsão B também isolada, pois para além de fitoesteróis, também tem espessantes na sua formulação (cf. tabela I.1 do Anexo I). Finalmente, com valores médios ligeiramente mais baixos as outras emulsões, A, D e E, sendo que as duas últimas não apresentam diferenças significativas entre si.

No caso da adesividade, as emulsões D e E apresentam os valores médios mais elevados, sendo semelhantes entre si, o que se pode explicar pelo facto do seu teor lipídico ser o mais elevado. Em sequência por ordem decrescente de valores médios, temos as emulsões B, A e por fim a emulsão C, com o valor mais baixo, o que é expectável dado que tem o teor em água mais elevado, sendo que estas emulsões exibem diferenças significativas entre si.

Tabela 7.2 Valores médios e desvio padrão para os parâmetros de textura.

Emulsão	A	B	C	D	E
F1 (N)	0,40 <sup>c</sup> ±0,06	0,54 <sup>b</sup> ±0,03	0,23 <sup>d</sup> ±0,02	0,66 <sup>a</sup> ±0,09	0,65 <sup>a</sup> ±0,08
F2 (N)	0,36 <sup>c</sup> ±0,05	0,49 <sup>b</sup> ±0,03	0,23 <sup>d</sup> ±0,02	0,59 <sup>a</sup> ±0,10	0,59 <sup>a</sup> ±0,07
Módulo aparente (N.s)	1,18 <sup>a</sup> ±0,14	0,21 <sup>d</sup> ±0,04	0,51 <sup>c</sup> ±0,04	0,88 <sup>b</sup> ±0,16	0,89 <sup>b</sup> ±0,23
Coesividade	0,77 <sup>c</sup> ±0,03	0,82 <sup>b</sup> ±0,02	0,92 <sup>a</sup> ±0,04	0,69 <sup>d</sup> ±0,12	0,71 <sup>d</sup> ±0,02
Elasticidade	1,01 <sup>a</sup> ±0,01	1,01 <sup>a</sup> ±0,00	1,01 <sup>a</sup> ±0,01	1,01 <sup>a</sup> ±0,01	1,01 <sup>a</sup> ±0,00
Adesividade (N.s <sup>-1</sup> )	-3,56 <sup>c</sup> ±0,36	-3,96 <sup>b</sup> ±0,33	-2,21 <sup>d</sup> ±0,32	-4,45 <sup>a</sup> ±0,40	-4,38 <sup>a</sup> ±0,21

NOTA: Se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são iguais.

No seguimento da abordagem apresentada anteriormente para a avaliação de cor, também se estudam simultaneamente os parâmetros de textura (firmeza na boca e plasticidade) das avaliações sensorial e instrumental ( $F_1$ ,  $F_2$ , módulo aparente, coesividade e adesividade) através de uma ACP.

Na ACP para os parâmetros de textura verifica-se através da análise do modelo sumário, que a primeira componente possui um valor próprio de 4,091 que corresponde a 58,44% da variância total, a segunda componente possui um valor próprio de 2,828 que corresponde a 40,39% da variância total, sendo a variância acumulada 98,84%, as outras componentes apresentam valores próprios inferiores a 1 (cf. tabela III.11 no Anexo III).

Na tabela III.12 do Anexo III apresentam-se as correlações de cada uma das variáveis originais nas componentes principais.

Na figura 7.7 apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram a tabela acima referida. Verifica-se que estão posicionadas no 1º factor principal com valores negativos, a adesividade e coesividade. As firmezas  $F_1$  e  $F_2$  e a firmeza na boca estão situados no mesmo quadrante. Um creme de barrar é um produto que oferece resistência à deformação induzida, mas a ordem de grandeza dos valores é muito baixa, como é perfeitamente expectável, daí a utilização do termo “firmeza” em substituição de “dureza”. Como foi referido anteriormente,  $F_1$  e  $F_2$  têm valores muito semelhantes. Contudo a ordem de grandeza de valores é baixa. Assim estes últimos parâmetros referidos de avaliação quer sensorial (firmeza) quer instrumental ( $F_1$  e  $F_2$ ), parecem estar bem correlacionados. Outra ilação possível será que, o painel de provadores teve um bom desempenho no que diz respeito à avaliação da firmeza.

Estão situados no 2º factor principal com valores positivos, o módulo aparente e a plasticidade, ou seja, parece haver uma correlação directa entre a resposta do painel de provadores quanto à plasticidade e o módulo aparente (rigidez do material).

No caso da firmeza na boca, avaliada pelo painel, observa-se uma correlação inversa em relação ao módulo aparente e plasticidade. Isto pode ser explicado pelo facto da firmeza avaliar na realidade o escoamento do produto (entre a

língua e o palato), a uma temperatura próxima dos 33 °C (na cavidade bucal) e, nessas condições, os cristais lipídicos da microestrutura podem fundir, reduzindo a resistência que o material oferece ao escoamento.

Estas observações são concordantes com a discussão feita anteriormente, quando foram referidos os resultados dos parâmetros de textura e as suas comparações com os atributos de textura.

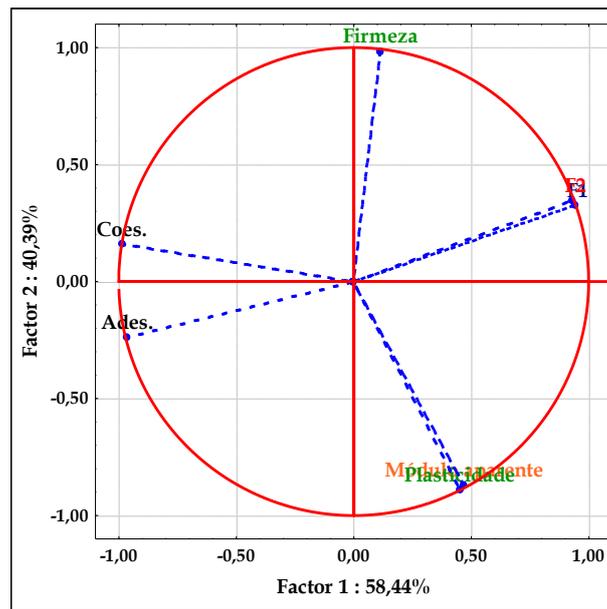


Figura 7.7: Projecção das variáveis no plano (1x2) para os parâmetros de textura.

Relativamente às emulsões, verifica-se na figura 7.8 que apenas as emulsões D e E estão situadas muito próximas pelo facto de terem firmeza, plasticidade e módulo aparente muito semelhante. A emulsão C está situada na posição oposta, associada à coesividade, e com valores de firmeza e plasticidade intermédios. A posição da emulsão B é coincidente com o parâmetro sensorial firmeza na boca. No lado oposto está situada a emulsão A, coincidente com o módulo aparente (rigidez) e a plasticidade.

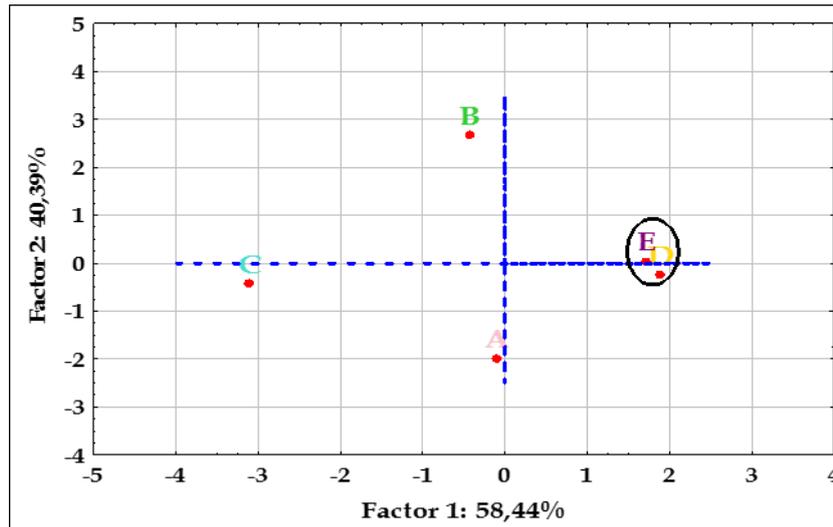


Figura 7.8: Projeção dos casos no plano das emulsões (A a E), parâmetros de textura.

Permitimo-nos tentar uma comparação entre os resultados dos ensaios de textura e os valores das constantes materiais  $G_0$  e  $\eta_0$ , obtidas nas condições descritas no capítulo 6. Esta comparação indica uma tendência semelhante entre aquelas constantes com a firmeza na boca e os valores das forças  $F_1$  e  $F_2$  (firmezas dos 1º e 2º picos).

Os valores obtidos para os dois valores de firmeza,  $F_1$  e  $F_2$ , são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Rodrigues *et al.*, (2004) para as emulsões que desenvolveu.

Joshi *et al.* (2004) realizaram ensaios TPA em queijos Cheddar e concluíram que o método instrumental de textura e a avaliação reológica apresentavam resultados muito convergentes, tendo estabelecido comparações entre os valores da dureza e o módulo dinâmico  $G^*(i\omega)$ .

Kealy (Kealy, 2006) também executou um ensaio de TPA em queijos creme, com o objectivo de relacionar a elasticidade deste produto com o módulo conservativo  $G'(\omega)$  no âmbito da viscoelasticidade linear, tendo obtido uma alguma concordância nos resultados.

Como corolário deste capítulo de discussão relativa à análise sensorial e instrumental apresenta-se o estudo conjunto pela ACP dos parâmetros de textura das avaliações sensorial e instrumental e constantes materiais reológicas  $G_0$  e  $\eta_0$ . Na análise do modelo sumário (cf. tabela III.13 do Anexo III), verifica-se que a primeira componente possui um valor próprio de 5,166 que corresponde a 57,40% da variância total, a segunda componente possui um valor próprio de 3,552 que corresponde a 39,47% da variância total, sendo a variância acumulada 96,87%. As outras componentes apresentam valores próprios inferiores a 1.

Na tabela III.14 do Anexo III apresentam-se as correlações de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Na figura 7.9 apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram a tabela III.14 acima referida.

A projecção das variáveis em estudo permite verificar que estão situados no 1º factor principal observa-se o seguinte: com valores positivos o  $G_0$ , e  $F_1$  e  $F_2$  (coincidentes); a adesividade e a coesividade estão situadas do lado dos valores negativos. No que concerne ao módulo instantâneo  $G_0$ , parece haver correlação directa com a avaliação instrumental da firmeza ( $F_1$  e  $F_2$ ), e uma correlação inversa destas variáveis com a adesividade e a coesividade.

No caso do 2º factor principal observa-se o seguinte: com valores positivos a firmeza na boca e  $\eta_0$ ; o módulo aparente e a plasticidade estão situados do lado dos valores negativos. Parece haver correlação entre o atributo sensorial da firmeza na boca e a viscosidade limite  $\eta_0$ , o que pode ser explicado pelo facto da firmeza na boca estar associada ao escoamento da emulsão na cavidade bucal. A resposta do painel de provadores quanto à plasticidade indica uma correlação directa com a rigidez do material (módulo aparente), e uma correlação inversa em relação às variáveis firmeza na boca e  $\eta_0$ .

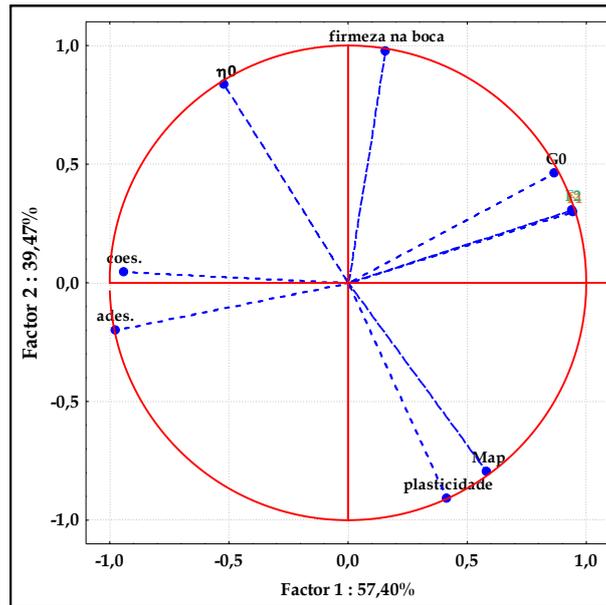


Figura 7.9: Projecção das variáveis no plano (1x2) para parâmetros de textura e sensoriais *versus* constantes materiais.

Relativamente às emulsões, verifica-se na figura 7.10 que apenas as emulsões D e E estão situadas no mesmo quadrante, pelo facto de terem firmeza, plasticidade e módulo aparente,  $F_1$  e  $F_2$  muito semelhantes, e  $G_0$  também mais elevados. A emulsão C está situada na posição oposta, coincidente com a coesividade e adesividade. A posição da emulsão B coincide com a firmeza na boca e a viscosidade limite  $\eta_0$ . A posição da emulsão A é coincidente com a plasticidade e o módulo aparente.

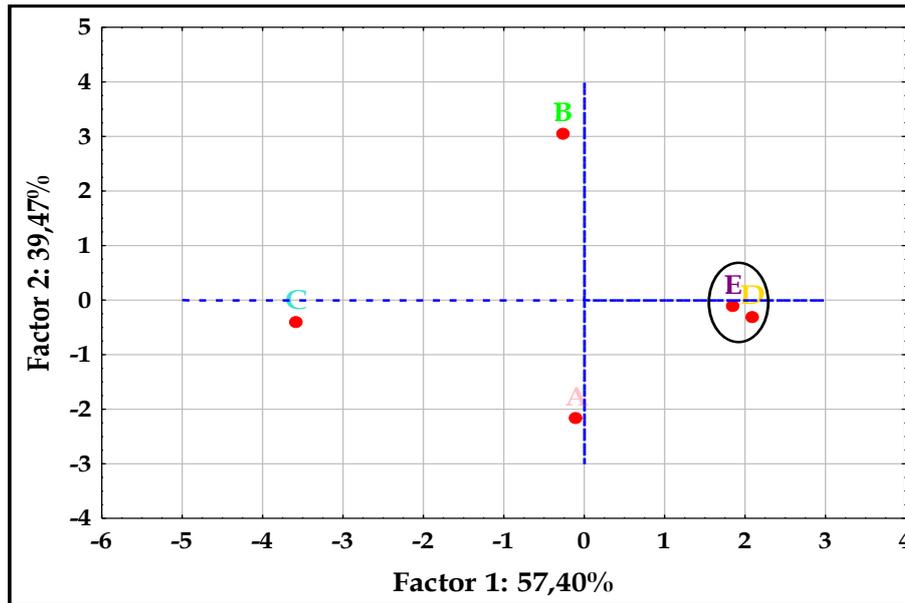


Figura 7.10: Projecção dos casos no plano das emulsões (A a E) para avaliação instrumental e sensorial *versus* constantes materiais.

O ACP mostrou que os resultados obtidos nas diversas metodologias usadas (avaliação instrumental, sensorial e os ensaios reológicos) para a avaliação das emulsões estão claramente relacionados. Contudo, é fundamental recorrer a ensaios reológicos e microscopia óptica para caracterizar a estrutura e o comportamento reológico destes sistemas multifásicos.

Laca *et al.*, (2010) e Benjamins *et al.*, (2009), também tentaram estabelecer correlações entre a avaliação sensorial, instrumental e ensaios reológicos noutra tipo de emulsões alimentares (o/a), com algum sucesso.

De qualquer forma tudo indica que os ensaios expeditos da avaliação instrumental e da avaliação sensorial são igualmente importantes, e neste caso, com resultados razoavelmente concordantes. Tal facto pode reforçar a legitimidade de utilizar métodos práticos de avaliação de textura e cor em situações reais de indústria, sobretudo no que concerne ao controlo de qualidade e conformidade destes produtos.

Saliente-se contudo que no desenvolvimento de novos produtos, os ensaios reológicos, as funções e constantes materiais, e os modelos que permitam determinar os parâmetros interfaciais são fundamentais para os caracterizar.

# Capítulo 8

**Considerações finais. Conclusões.**

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS. CONCLUSÕES.

Foi realizado um estudo sobre a caracterização microestrutural, reológica, sensorial e instrumental de emulsões alimentares inversas água/óleo, preparadas à escala industrial.

Presentemente, existe uma enorme quantidade de estudos de caracterização de emulsões alimentares de óleo/água [veja-se p. ex.: Gallegos *et al.* (1992); Boode *et al.* (1993); Bower *et al.* (1999); Chantrapornchai *et al.* (1999); Chantrapornchai *et al.* (2000); Dagréou *et al.* (2005); Moschakis *et al.* (2005); Knoth, *et al.* (2005b); Bengoechea *et al.* (2006); Dalgleish (2006); Macierzanka *et al.* (2006b); Fredrick *et al.* (2010) entre outros]. Esta abundância contrasta com a enorme escassez ou mesmo inexistência de estudos análogos sobre emulsões inversas [veja-se p. ex.: Macierzanka *et al.* (2006a), Macierzanka *et al.* (2009) e Ghosh *et al.* (2011), Bari *et al.* (2014) entre outros]. Acresce ainda o desconhecimento dos valores experimentais de um conjunto de propriedades características deste tipo de interfaces, que dificulta a validação de modelos teóricos do comportamento reológico das interfaces, como é o caso do modelo de Palierne e seus desenvolvimentos. Esta é provavelmente uma das razões porque não se encontram na literatura quaisquer estudos de caracterização reológica e microestrutural de emulsões inversas, alimentares ou não.

Estas condicionantes, inevitáveis em trabalhos pioneiros, como é o caso, influenciaram obviamente as opções e a estratégia de desenvolvimento deste trabalho. No caso presente, a partir da análise dos resultados dos ensaios reológicos em termos do modelo de Palierne numa versão bastante menos simplificada do que é habitual (o modelo com duas fases dispersas), foi possível efectuar previsões e estimativas dos valores de diversas constantes materiais e funções materiais características da interface e das fases lipídica e aquosa. Quando esses valores puderem ser medidos de modo independente será mais fácil avaliar a adequação ou não das previsões do modelo de Palierne com dois tipos de inclusões aqui utilizado quanto a este tipo de emulsões inversas e interfaces.

### 8.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.

A microestrutura e a composição, o tamanho de gota e a distribuição de tamanhos de gota das emulsões inversas de uso alimentar consideradas neste estudo, foram observadas por microscopia óptica e registadas para posterior análise de imagem. O tratamento de imagem (estática) possibilitou a caracterização qualitativa das texturas apresentadas e a análise quantitativa de diversos parâmetros microestruturais: função de distribuição de tamanhos de gota e respectivos valores médios característicos, bem como dados sobre a composição das emulsões.

Existem diferenças notórias entre as texturas exibidas pelas diferentes emulsões, à temperatura ambiente. Essas diferenças permitem a identificação do tipo de emulsão a um observador experimentado. Também foi possível observar a existência de cristais de Pickering na interface das gotas.

Existem alterações de composição (ex. formulação B), de composição e estabilidade (ex. formulação C) e de morfologia (ex. formulação D) entre as séries consideradas. Contudo, e de uma maneira geral, os tamanhos de gota observados são da mesma ordem de grandeza para as cinco emulsões, o que pressupõe algum ajuste das composições com esse objectivo.

Todas as emulsões inversas observadas eram polidispersas. A distribuição de tamanhos de gota é razoavelmente bem descrita pela distribuição log-normal. Como já foi referido, apesar das diferenças de composição, as funções de distribuição do tamanho de gota são bastante semelhantes. Exceptua-se a emulsão D/2013 cuja curva da distribuição de tamanho de gota mostrou ser mais estreita que as das restantes emulsões; esta alteração é reflectida também no comportamento reológico.

As alterações de textura causadas por acção de um degrau de deformação, por uma deformação sinusoidal ou no início de um escoamento de corte (torcional) em regime permanente foram observadas e registadas em tempo real, através da utilização de uma célula óptica de torção (Linkam) acoplada a um microscópio óptico. Não foram encontradas quaisquer referências na literatura quanto à

utilização desta técnica em emulsões água/óleo, e por isso é legítimo supor que estes resultados também sejam únicos.

Em todas as emulsões foi possível identificar uma matriz densa de gotas de água envoltas em cristais de gordura. Em escoamento torcional (pratos paralelos) e em regime permanente, observaram-se dois regimes de escoamento: para velocidades de deformação abaixo de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  observou-se que todas as gotas se moviam uniformemente. Para velocidades de deformação superiores a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , observou-se aumento da excentricidade da gota e coalescência de gotas: este fenômeno foi mais evidenciado na emulsão C. O fenômeno de coalescência provocou perda de nitidez nas imagens, irreversível. Foi igualmente possível comparar as alterações de textura provocadas por deformações ou escoamento e as correspondentes alterações nas funções materiais.

## 8.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.

Os ensaios dinâmicos com amplitude de deformação variável permitiram constatar que, o domínio de amplitudes para as quais o comportamento viscoelástico é manifestamente linear, é bastante reduzido. Os valores apresentados de  $G'(\gamma, \omega_0)$  e  $G''(\gamma, \omega_0)$  sugerem que a amplitude de deformação  $\gamma_0 = 1\%$  será um limiar aceitável de comportamento viscoelástico linear.

Os resultados experimentais mostraram que, todas as cinco emulsões estudadas apresentaram um valor praticamente constante do módulo conservativo  $G'(i\omega)$ , no domínio de frequências entre  $[10^{-1} - 10^2] \text{ rad.s}^{-1}$ ; este patamar é típico de géis e elastômeros. Como  $G'(i\omega) > G''(i\omega)$ , as emulsões são classificadas como emulsões “de tipo sólido”.

Em todas as emulsões verificou-se que o módulo da viscosidade complexa apresenta uma dependência da frequência em lei de potência. De acordo com as relações de Cox-Merz, esta curva mimetiza a curva da viscosidade em função da velocidade de deformação. Como o índice de lei de potência é próximo de zero, isso significa que a distribuição de velocidades em escoamento capilar se aproxima daquela do escoamento-pistão. Há assim uma forte probabilidade de ocorrência de escorregamento em escoamentos tais como o escoamento capilar e

o escoamento Couette, o qual foi verificado em ambos os escoamentos, conforme foi referido no capítulo 6.

É possível constatar que as formulações utilizadas e as alterações da formulação das emulsões influenciam de forma directa, o comportamento reológico das mesmas. Simulações a partir dos modelos utilizados para descrever o comportamento reológico das emulsões inversas mostram haver forte influência das propriedades da interface, prevalecendo estas sobre as alterações no tamanho de gota. Aliás, foi essa a principal razão pela qual a “versão” utilizada do modelo de Palierne foi mais completa e pormenorizada do que é usual (é normal que a maioria das constantes e funções materiais da interface sejam ignoradas): as estimativas obtidas para algumas das constantes materiais da interface (referentes a corte e extensão) foi o benefício colhido da utilização de uma versão mais sofisticada do referido modelo.

Como os modelos disponíveis para a caracterização viscoelástica destas emulsões apenas consideram comportamento viscoelástico linear, houve necessidade de encontrar um limiar aceitável da amplitude de deformação, que foi de 1%.

Os ensaios de relaxação de tensões no domínio não-linear mostram claramente que não há separabilidade entre as dependências do tempo e da deformação, isto é,  $G(t,\gamma)$  não é decomponível no produto de uma função do tempo por uma função da deformação:

$$G(t,\gamma) \neq G(t) \cdot h(\gamma)$$

Independentemente da utilização de um modelo específico para calcular o módulo de relaxação, é sempre possível considerar um espectro de relaxação discreto (equivalente a um modelo de Maxwell generalizado) ou um espectro de relaxação contínuo. O cálculo do espectro contínuo implica enfrentar as dificuldades inerentes ao problema inverso; a utilização de um espectro de relaxação discreto faz perder o significado físico de cada um dos tempos de relaxação e respectivas amplitudes  $[\tau_i, G_i]$ , mas permite estimar os valores de outras funções materiais, nomeadamente aquelas características do comportamento à fluência, como é o caso da susceptibilidade mecânica.

O cálculo da susceptibilidade mecânica dependente do tempo  $J(t)$  e da susceptibilidade mecânica dinâmica  $J^*(i\omega)$  é apresentado no capítulo 6. Há vantagem em considerar os valores de  $G(t)$  para a inversão  $G \rightarrow J$  (módulo para susceptibilidade mecânica). Normalmente um ensaio de relaxação de tensões produz dados no intervalo entre algumas décimas de segundo e tempo a partir do qual se atingiu o limiar de sensibilidade do sensor de binário. Através da técnica de desconvolução do sinal da tensão com os valores medidos da dependência temporal da deformação  $\gamma(t)$ , é possível ganhar uma, duas ou mais ordens de grandeza para  $G(t)$ , abaixo de 1s, com benefícios evidentes na estimativa de  $J(t)$  e  $J^*(i\omega)$ .

### 8.3. APLICAÇÃO DO MODELO DE PALIERNE.

O modelo de emulsão em que foi aplicada a equação de Palierne consistiu numa fase lipídica contínua, e duas fases aquosas dispersas. O modelo de duas fases dispersas foi construído para dar conta do efeito dos cristais dispersos na emulsão, isto é da rede de cristais lipídicos; umas das fases dispersas é suposta ser constituída por gotas da fase aquosa, a outra é constituída por fase aquosa mas inclui o efeito da rede de cristais lipídicos na interface. Admite-se que a presença de cristais lipídicos na interface têm influência dominante na alteração das propriedades reológicas causada pela formação dessa rede de cristais de gordura, a qual se vai sobrepor ao efeito dos cristais lipídicos na fase contínua. Como o número de parâmetros livres no modelo de duas fases dispersas é muito grande, foi necessário incluir condições adicionais provenientes de informação complementar (amplitude de valores dos parâmetros, parâmetros negligenciáveis, parâmetros cujos valores são conhecidos por outra via,...) para a optimização fazer sentido. O número final de parâmetros independentes relevantes foi de 12.

A determinação das constantes materiais associadas ao cálculo do módulo dinâmico  $G^* = G'(\omega) + iG''(\omega)$  foi efectuada por optimização simultânea de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , usando o algoritmo de Davidon-Fletcher-Powell.

Quando foram comparados os módulos ( $G_{0relax}$ ,  $G_M$  e  $G_{0din}$ ) para cada emulsão, verificou-se uma concordância muito razoável de valores ou de ordens de grandeza, consoante os casos, para as cinco emulsões. Note-se que não é expectável que os três valores referidos sejam iguais; a ordenação esperada é a seguinte:  $G_{0relax} > G_M$  e  $G_{0din} > G_M$ . Com efeito, no cálculo do módulo instantâneo  $G_0$  estão consideradas as contribuições a alta frequência (tempos curtos), contribuições essas que não entram para o cálculo do módulo da matriz lipídica contínua,  $G_M$ .

Relativamente aos valores obtidos para a viscosidade limite,  $\eta_0$  e a viscosidade da fase lipídica contínua,  $\eta_M$ , notou-se acentuada diferença na ordem de grandeza dos valores. Não é surpresa, uma vez que a constante material  $\eta_0$  é um valor limite da viscosidade para a velocidade de deformação nula e aí é expectável que a influência da microestrutura da emulsão seja máxima.

Foi também analisada a sensibilidade do modelo às principais características físicas da emulsão, como o tamanho de gota e os parâmetros de interacção. Foram determinados de forma assertiva os valores dos parâmetros relevantes. Da análise efectuada obtiveram-se as seguintes conclusões:

- Os valores obtidos para os parâmetros relevantes do modelo permitem inferir que a interface entre a fase contínua e a inclusão 1 apresenta fluidez apreciável (líquida). No caso da interface entre a fase contínua e a inclusão 2, esta apresenta menor fluidez, a avaliar pelos valores obtidos para o módulo interfacial de extensão.
- Os módulos de cada uma das inclusões ( $G_1$  e  $G_2$ ) apresentam valores irrelevantes e foram desprezados (considerados nulos); este resultado é expectável se as inclusões forem essencialmente constituídas por água, o que é o caso.
- As viscosidades das duas inclusões  $\eta_1$  e  $\eta_2$  são relevantes; dado ser constituídas por água e polissacáridos dissolvidos (diluído ou semi-diluído), as viscosidades de ambas as inclusões devem apresentar valores um pouco mais elevados do que a viscosidade da água a 20°C (1 mPa.s).

- Os valores da tensão interfacial estática da inclusão 1 ( $\alpha_1^0$ ) obtidos nos ajustes efectuados são superiores aos valores da tensão interfacial estática da inclusão 2 ( $\alpha_2^0$ ) como se esperava, dado que os cristais lipídicos têm actividade superficial e por consequência reduzem a tensão interfacial. Não foram encontrados valores de referência para  $\alpha_2^0$ .
- A deformação das gotas sob escoamento de corte é extremamente pequena e não contribui para a capacidade da emulsão para armazenar a energia elástica; tal acontece se o número capilar,  $Ca$  (que mede a razão entre as tensões induzidas por escoamento e a tensão superficial), for muito pequeno, o que significa que a influência da interface é dominada pela tensão interfacial estática ( $\alpha_1^0$  e  $\alpha_2^0$ ). Assim, não é de estranhar que os valores dos módulos interfaciais de distorção ( $\beta_{10}^{\text{II}}$  e  $\beta_{20}^{\text{II}}$ ), assim como as viscosidades interfaciais de distorção ( $\zeta_1^{\text{II}}$  e  $\zeta_2^{\text{II}}$ ) de ambas as inclusões sejam desprezáveis, pelo que não foram considerados.
- O módulo interfacial de extensão  $\beta_{20}^{\text{I}}$  da inclusão 2 foi considerado relevante ao passo que o módulo interfacial de distorção da inclusão 1 foi considerado irrelevante. Trata-se de uma consequência da formação de cristais na interface das inclusões 2.
- No caso das viscosidades interfaciais de extensão de ambas as inclusões ( $\zeta_{10}^{\text{I}}$  e  $\zeta_{20}^{\text{I}}$ ), verificou-se que normalmente ( $\zeta_{10}^{\text{I}} < \zeta_{20}^{\text{I}}$ ).
- Verificou-se um acordo razoavelmente bom entre os valores calculados e os valores experimentais, tendo em conta algumas das aproximações efectuadas. Por exemplo, o facto de ter sido admitido um diâmetro único para as gotas das fases dispersas quando é sabido que existe uma distribuição de tamanhos de gota.
- Demonstrou-se a utilidade do modelo de Palierne e da hipótese de dois tipos de inclusões para a modelização e o cálculo das funções viscoelásticas materiais de emulsões inversas.

#### 8.4. AVALIAÇÃO SENSORIAL *versus* AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL.

Para além desta abordagem, não deve ser descurada a contribuição da avaliação sensorial e da avaliação instrumental, para o conhecimento das emulsões alimentares. Verificou-se mesmo haver relação entre os resultados dos ensaios reológicos e da microscopia óptica. A metodologia estatística da ACP (Análise de Componentes Principais), também confirmou essa relação. Por outro lado, observou-se igualmente convergência entre os resultados obtidos na avaliação sensorial e na avaliação instrumental.

Foram relacionados separadamente, os atributos da cor e brilho com as coordenadas de cor, e os atributos de textura, firmeza e plasticidade com parâmetros de textura.

No caso do atributo *cor*, constatou-se que o painel de provadores identificou bem a cor amarela, havendo uma boa correlação com a coordenada  $b^*$ .

No que respeita ao atributo *brilho*, houve convergência entre as respostas da avaliação sensorial e a análise instrumental da coordenada cromática  $L^*$ , o que reflecte alguma imprecisão na terminologia. Parece que o painel de provadores interpretou como emulsão mais baça, a mais clara; isso foi evidente no caso da emulsão C, considerada a menos brilhante pelo painel, ao passo que o valor de  $L^*$  indicou que foi a mais clara.

No que diz respeito ao parâmetro de textura *elasticidade*, verificou-se que para todas as emulsões o valor foi unitário, indicando que têm comportamento viscoelástico; os valores da coesividade reforçaram essa interpretação.

No caso dos parâmetros de textura verificou-se que para a adesividade e coesividade, a correlação é inversa com  $F_1$  e  $F_2$ . A resposta do painel de provadores quanto à plasticidade pareceu indicar uma correlação directa em termos da rigidez do material.

## 8.5. TRABALHOS FUTUROS.

No futuro, seria interessante a realização de ensaios reológicos fazendo variar a temperatura, sobretudo a temperaturas abaixo da temperatura ambiente: 0°C, 5°C, 10°C, 15°C, por exemplo. Tecnicamente, esse tipo de ensaios envolve alguns problemas com a estabilização da temperatura. Nessas circunstâncias, faz todo o sentido efectuar também um conjunto de ensaios complementares na célula óptica de torção, às mesmas temperaturas.

A transposição dos resultados de ensaios reológicos com deformação controlada (relaxação) para ensaios reológicos com tensão controlada (fluência) é um exemplo de problema inverso incompletamente formulado, que necessita de condições adicionais (regularização) para dar bons resultados. Um ponto importante a considerar é a medida experimental directa da susceptibilidade mecânica dependente do tempo,  $J(t)$  e a comparação do valor medido com os valores calculados seguindo os métodos usados no capítulo 6.

Tem interesse estender o domínio das amplitudes de deformação aplicadas à região não-linear. Essa opção envolve riscos, uma vez que não há modelos teóricos disponíveis que possam ajudar e sustentar a interpretação dos dados experimentais.

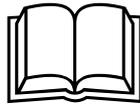
Do ponto de vista da modelização teórica, tem interesse óbvio a generalização do modelo de Palierne a sistemas polidispersos com uma distribuição conhecida de tamanhos de gota, o que obriga a alguma sofisticação na análise já que a generalização “brute force” se torna incomportável.

Por outro lado, foram observadas instabilidades no escoamento em regime estacionário cuja análise pode ser bastante interessante e tem contrapartida óbvia no parâmetro sensorial *espalhabilidade*, por exemplo.

Os resultados obtidos mostram que foi possível encontrar correlações entre os resultados da avaliação instrumental e os resultados da avaliação sensorial. Este assunto merece ser aprofundado do lado instrumental, nomeadamente considerando deformações finitas (comportamento não-linear), e aprofundado

do lado da avaliação sensorial através do uso de metodologias de análise de componentes principais.

Estas metodologias poderão ser uma boa fonte de informação para o melhoramento da formulação e das condições de processamento, de forma a ser possível a produção e comercialização de emulsões alimentares inversas água/óleo mais estáveis e com uma aceitabilidade mais elevada por parte dos consumidores.



## **Referências Bibliográficas.**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 📖 **Acevedo, N.; Peyronel, F. & Marangoni, A.,** (2011). *Nanoscale structure intercrystalline interactions in fat crystal networks*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**:374–383.
- 📖 **Ambrosone, L.; Mosca, M. & Ceglie, A.,** (2007). *Impact of edible surfactants on the oxidation of olive oil in water-in-oil emulsions*. Elsevier, *Food Hydrocolloids*, **21**:1163–1171.
- 📖 **Attard, P.; Antelmi, D. A. & Larson, I.,** (2000). *Comparison of the Zeta Potential with the Diffuse Layer Potential from Charge Titration*. *Langmuir*, **16**:1542-1552.
- 📖 **Bailey et al.,** *Bailey's industrial oil and fat products*. Editado por Fereidoon Shahidi, John Wiley & Sons, Inc. 6ª edição, vol. 6, 2005.
- 📖 **Bancroft, W. D.,** *Theory of emulsification*. *J. Phys. Chem.* (1913) **17**:501; (1915) **19**:275 in *Dictionary of colloid and surface science*. Editado por Paul Becher. New York: Marcel Decker, 1990.
- 📖 **Bari, V. di; Norton, J. E. & Norton, I. T.,** (2014). *Effect of processing on the microstructural properties of water-in-cocoa butter emulsions*. *Journal of Food Engineering* **122**:8–14.
- 📖 **Barnes, H. A.; Hutton, J. F. & Walters, K.,** *An Introduction to Rheology*. Elsevier Science Publishers, 1989.
- 📖 **Barnes, H. A.,** *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, 2000.
- 📖 **Barros, C. & Paulino, W. R.,** *O corpo humano*. São Paulo Editora Ática, 2000.
- 📖 **Bengoechea, C.; Cordobés, F. & Guerrero, A.,** (2006). *Rheology and microstructure of gluten and soya-based o/w emulsions*. *Rheologica Acta*, Springer-Verlag, **46**:13.
- 📖 **Benjamins, J.; Vingerhoeds, M. H.; Zoet, F. D.; Hoog, E. H. A. de, & van Aken, G. A.,** (2009). *Partial coalescence as a tool to control sensory perception of emulsions*. Elsevier, *Food Hydrocolloids* **23**:102–115.
- 📖 **Bergenståhl, B. A. & Claesson, P. M.,** (1997). *Surface forces in emulsions*. In Friberg, S. E. & Larsson, K., *Food emulsions*. (3ª edição). New York: Marcel Dekker.

- 
- 📖 **Bjerregaard, S.; Söderberg, I.; Vermehren, C. & Frokjaer, S.,** (1999). *Formulation and evaluation of release and swelling mechanism of a water-in-oil emulsion using factorial design*. International Journal of Pharmaceutics, **193**:1–11.
- 📖 **Bjerregaard, S.; Pedersen, H.; Vedstesen, H.; Vermehren, C.; Söderberg, I. & Frokjaer, S.,** (2001). *Parenteral water/oil emulsions containing hydrophilic compounds with enhanced in vivo retention: formulation, rheological characterisation and study of in vivo fat using whole body gamma-scintigraphy*. International Journal of Pharmaceutics, **215**:13–27.
- 📖 **Birdi, K. S. et al.,** *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 3ª edição, K. S. Birdi Editor, CMC Press 2009.
- 📖 **Borkovec, M. & Papastavrou, G.** (2008). *Interactions between solid surfaces with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge*. Elsevier, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **13**:429–437.
- 📖 **Boode, K., Walstra, P., & De Groot-Mostert, A. E. A.** (1993). *Partial coalescence of oil-in-water emulsions. 2. Influence of the properties of the fat*. Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects, **81**:139-151.
- 📖 **Bos, M.; Nylander, T.; Arnebrant, T. & Clark, D.,** (1997). *Protein/emulsifier interactions in Hasenhuettl, G. & Hartel, R. (Eds.) Food emulsifiers and their application*. New York: Chapman & Hall, 95–146.
- 📖 **Bosa, M. A. & Vlieta, T. van** (2001). *Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review*. Adv. Colloid Interf. Sci **91**:437-471.
- 📖 **Bourne, M.,** *Food Texture and Viscosity concept and measurements*. Academic Press. 2<sup>nd</sup> edition, 2002.
- 📖 **Bouzidi, L., & Narine, S. S.,** (2012). *Relationships between molecular structure and kinetic and thermodynamic controls in lipid systems Part III. Crystallization and phase behavior of 1-palmitoyl-2,3-stearoyl-sn-glycerol (PSS) and tristearoylglycerol (SSS) binary system*. Chemistry and Physics of Lipids **165**:105– 119.
- 📖 **Bousmina, M.** (1999a). *Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions*. Springer-Verlag. Rheological Acta **38**:73-83.
- 📖 **Bousmina, M.** (1999b). *Effect of interfacial tension on linear viscoelastic behavior of immiscible polymer blends*. Springer-Verlag. Rheological Acta **38**:251-254.
-

- 📖 **Bousmina, M.; Yu, W. & Zhou, C.** (2006). *Note on the morphology determination in emulsions via rheology*. Elsevier, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **133**:57–62.
- 📖 **Bower, C.; Mackley, M. R.; Smeulders, B. A. S.; Barker, D. & Hayes, J.** (1997). *The rheology, processing and microstructure of complex fluids*. In: Ottewill R. H. Colloid dispersions. Rennie A. R. edition Kluwer, Dordrecht. 279-289.
- 📖 **Bower, C.; Gallegos, C.; Mackley, M. R. & Madiedo, J. M.** (1999). *The rheological and microstructural characterisation of the non-linear behaviour of concentrated oil-in-water emulsions*. Springer-Verlag, Rheological Acta **38**:145-159.
- 📖 **Capron, I.; Costeux, S. & Djabourov, M.** (2001). *Water in water emulsions: phase separation and rheology of biopolymer solutions*. Rheol Acta **40**:441-456.
- 📖 **Cardello, A. V.** (1994). *Consumer expectations and their role in food acceptance*. In **Macfie, J. H. & d. M. H. Thomson** (eds.), *Measurement of Food Preferences* London, UK: Blackie Academic and Professional, 223–297.
- 📖 **Castro, A. G.; Covas, J. A.; Diogo, A. C.,** *A Reologia e suas Aplicações Industriais.*, Instituto Piaget, Ciência e Técnica, 2001.
- 📖 **Chantrapornchai, W., Clydesdale, F., & McClements, D. J.,** (1999). *Theoretical and experimental study of spectral reflectance and color of concentrated oilin- water emulsions*. Journal of colloid and interface science, **218**:324–330.
- 📖 **Chantrapornchai, W.; Clydesdale, F. M. & McClements, D. J.,** (2000). *Optical properties of oil-in-water emulsions containing titanium dioxide particles*. Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects, **166**:123–131.
- 📖 **Chen, B.; McClements, D. J. & Decker, E. A.,** (2014). *Impact of diacylglycerol and monoacylglycerol on the physical and chemical properties of stripped soybean oil*. Elsevier. Food Chemistry, **142**:365–372.
- 📖 **Chung, C. & McClements, D. J.,** (2013). *Structure–function relationships in food emulsions: Improving food quality and sensory perception*. Food structure, artigo em impressão, Elsevier, disponível on-line Science Direct.
- 📖 **Chrysan, M. M.** *Bailey's Industrial Oil and Fat Products – Chapter 2 Margarines and spreads*. John Wiley and Sons, Inc., 2005.

- 
- 📖 **Claesson, P. M.; Blomberg, E. & Poptoshev, E.** in **Friberg, S. E.; Larsson, K. & Sjoblom, J.**, (2003). *Surface forces and emulsion stability*. Food science and technology – food emulsions. New York: Marcel Dekker, vol. **132**:257–297.
- 📖 **Codex standard** for olive oils and olive pomace oils – Codex Stan 33-1981. nos lípidos
- 📖 **Cox, W. P. & Merz, E. H.** (1958). *Correlation of dynamic and steady-flow viscosities*. Journal of Polymer Science, **28**:619–622.
- 📖 **Cui, S.; Liu, C.; Wang, Z.; Zhang, X.; Strandman, S. & Tenhu, H.**, (2004). *Single molecule force spectroscopy on polyelectrolytes: effect of space on adhesion force and linear charge density on rigidity*. Macromolecules, **37**:946–53.
- 📖 **Cummings, B.** *The human body: The sense organs*. Pearson education Inc. 2004.
- 📖 **Dagréou, S.; Mendiboure, B.; Allal, A.; Marin, G.; Lachaise, J.; Marchal, P. & Choplin, L.**, (2005). *Modeling of the linear viscoelastic properties of oil-in-water emulsions*. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, **282**:202–211.
- 📖 **Darling, D. F.**, (1982). *Recent advances in the destabilization of dairy emulsions*. Journal of Dairy Research, **49**:695-712.
- 📖 **Dalgleish, D. G.**, (1996). *Food emulsions and emulsion stability*. New York: Marcel Dekker.
- 📖 **Dalgleish, D. G.**, (2006). *Food emulsions – their structures-forming properties*. Elsevier, Food Hydrocolloids, **20**:415-422.
- 📖 **Dan, A.; Georgi, G.; Krägel, J.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B. & Miller, R.**, (2013). *Interfacial rheology of mixed layers of food proteins and surfactants*. Elsevier, Current Opinion in Colloid & Interface Science **18**:302–310.
- 📖 **Davies, J. T.** *A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent*. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London, 1957.
- 📖 **Davies, J. T. & Rideal, E. K.** *Interfacial Phenomena*. Academic Press, London, pp. 56--107, 1963.
- 📖 **Decreto-Lei n.º 192/89** de 8 de Junho.
-

- 📖 **Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V. e Muller, V. M.** *Surface Forces - Chapter 8: The Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids.* Springer-Verlag US. 293-310, 1987.
- 📖 **Derkach, S. R.; Levachov, S. M.; Kukushkina, A. N.; Novosyolova, N. V.; Kharlov, A. E. & Matveenko, V. N.,** (2007). *Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of nonionic surfactant.* Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **298**:235-234.
- 📖 **Derkach, S. R.,** (2009). *Rheology of emulsions.* Elsevier, Advances in Colloid and Interface Science, **151**:1-23.
- 📖 **De Smet, Y.; Deriemaeker, L. & Finsy, R.,** (1999). *Ostwald ripening of alkane emulsions in the presence of surfactant micelles.* Langmuir **15-20**:6745.
- 📖 **De Wijk, R. A.; van Gemert, L. J.; Terpstra, M. E. J. & Wilkinson, C. L.,** (2003). *Texture of semi-solids: Sensory and instrumental measurements on vanilla custard desserts.* Food Quality and Preference, **14**: 305-317.
- 📖 **Dickinson, E.,** *An Introduction to Food Colloids.* Oxford: Oxford Science Publishers, 1992.
- 📖 **Dickinson, E., & McClements, D. J.,** *Advances in Food Colloids.* Food Science & Technology, Chapman & Hall, 1ª edição, 1996.
- 📖 **Dickinson, E.,** (2003). *Hydrocolloids at interfaces and the influence on thermoproperties of dispersed systems.* Food Hydrocolloids, v.**17**:25-39.
- 📖 **Dickinson, E.,** (2012). *Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets.* Food Hydrocolloids, **28**:224-241.
- 📖 **Diogo, A. C.,** (1995). *Getting spectra from experimental data.* in “Rheological Fundamentals of Polymer Processing” (ed. JA Covas, J-F Agassant, AC Diogo, J Vlachopoulos, K Walters), NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 302, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Netherlands (1995), p. 161-170]
- 📖 **Diogo, A. C.,** *Viscoelasticidade & comportamento não-newtoniano.* Tecnologia dos materiais poliméricos, Departamento de Engenharia Química, IST, 2012a.
- 📖 **Diogo, A. C.,** *Viscoelasticidade linear modelos de Maxwell-Voigt.* Tecnologia dos materiais poliméricos, Departamento de Engenharia Química, IST, 2012b.

- 
- 📖 **Diogo, A. C.**, *Viscoelasticidade e ensaios reológicos*. Departamento de Engenharia Química, IST, 2013.
- 📖 **Directiva Comunitária n.º 89/107/CEE**, de 21 de Dezembro de 1988 Jornal Oficial das Comunidades Europeias.
- 📖 **Directiva Comunitária 2001/50/CE** 3 de Julho de 2001, Jornal Oficial das Comunidades Europeias de 7 Julho de 2001.
- 📖 **Directiva Comunitária 2008/84/CE** de 27 de Agosto de 2008, Jornal Oficial das Comunidades Europeias de 20 de Setembro de 2008.
- 📖 **Dolz, M.; Hernández, M. J. & Delegido, J.**, (2008). *Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions*. Elsevier, *Food Hydrocolloids*, **22**:421–427.
- 📖 **Edwards, D. A; Brenner, H & Wasan, D. T.** *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1991.
- 📖 **Fillery-Travis, A.; Mills, E. & Wilde, P.**, (2000). *Protein–lipid interactions at interfaces*. *Grasas y Aceites*, **51**:50–55.
- 📖 **Foedingen, E. A.; Daubet, C. R.; Drake, M. A.; Essick, G.; Trulsson, M.; Vinyard, C. J. & Van de Velde, F.**, (2011). *A comprehensive approach to understanding textural properties of semi and soft-solid foods*. *Journal of Textural Studies* **42**(2):103–129.
- 📖 **Formari, M.** *Aditivos e Ingredientes*, Revista Brasil Alimentos – n.º 28 Jul/Ago, 2004.
- 📖 **Fredrick, E.; Walstra, P.; Dewettinck, K.**, (2010). *Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions*. *Advances in Colloid Interface Science*, **153**:30–42.
- 📖 **Friberg, S.; Larsson, K. & Sjöblom, J.**, (2003). *Surface forces and emulsion stability*. *Food science and technology – food emulsions*. New York: Marcel Dekker, vol. **132**:257–297.
- 📖 **Frøst, M. B.; Dijksterhuis, G. B. & Martens, M.**, (2001). *Sensory perception of fat in milk*. *Food Quality and Preference*, **12**:327–336.
- 📖 **Frøst, M. B. & Janhøj, T.** (2007). *Understanding creaminess*. Elsevier. *International Dairy Journal*, **17**:1298–1311.
- 📖 **Fukushima, J.; Tatsuta, H.; Ishii, N.; Chen, J.; Nishiumi, T. & Aoki, K.**, (2009). *Possibility of coalescence of water droplets in w/o emulsions by means of surface processes*.
-

Elsevier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **333**:53–58.

📖 **Gallegos, C.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J. & Flores, V.,** (1992). *Transient flow of mayonnaise described by a non-linear viscoelasticity model*. *Journal of Texture Studies*. **23**:153-168.

📖 **Gallegos, C. & Franco, J. M.,** (1995). *Linear and non-linear viscoelasticity food emulsions containing a mixture of two emulsifiers*. *Cah. Rheology* **14**:107-116.

📖 **Gamboa, D. & Gioielli, L.,** (2006). *Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe*. *Química Nova*, v. 29, n. 4, 646-653.

📖 **Garti, N.; Yano, J. in Sato, K.,** editors. *Crystallization processes in fat and lipid systems*. New York: Marcel Dekker, 2001.

📖 **Ghosh, S. & Rousseau, D.,** (2011). *Fat crystals and water-in-oil emulsion stability*. Elsevier. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **16**:421–431.

📖 **Ghotra, B. S.; Dyal, S. D. & Narine, S. S.,** (2002). *Lipid shortenings: a review*. *Food Research International* **35**:1015–1048.

📖 **Gidley, M. J.,** (2013). *Hydrocolloids in the digestive tract and related health implications*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **18**:371–378.

📖 **González-Tomás, L.; Bayarria, S.; Taylor, A. J. & Costell, E.,** (2008). *Rheology, flavour release and perception of low-fat dairy desserts*. Elsevier, *International Dairy Journal*, **18**:858–866.

📖 **Goodrich, F. C. In:** KL Mittal, ed. *Solution Chemistry of Surfactants*. Vol 2. New York: Plenum Press, 733–748, 1979.

📖 **Griffin, W. C.,** *Classification of surface active agents by HLB*. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1**: 311, 1949; **5**: 249, 1954. in *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Editada por Johan Sjöblom Statoil Trondheim, Norway. Marcel Dekker, Inc., 2001.

📖 **Gunstone, F. D. & Padley, F.B. (ed).** *Lipid Technologies and Applications*. Marcel Dekker Inc, New York, 834, 1997.

📖 **Gunstone, F. D.** *Vegetable Oils in Food Technology. Composition, properties and uses*. John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2011.

- 📖 **Graebing, D.; Muller, R. & Palierne, J. F.,** (1993). *Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids.* *Macromolecules*, **26**: 320-329.
- 📖 **Han, L. J.; Li, L.; Zhao, L.; Li, B.; Liu, G.-Q.; Liu, X.-Q. & Wang, X.-D.,** (2013). *Rheological properties of organogels developed by sitosterol and lecithin.* Elsevier, *Food Research International*, **53**:42-48.
- 📖 **Hasenhuettl, G. L. & Hartel, R. W.** *Food emulsifiers and their application.* Springer 2<sup>nd</sup> edition, 2008.
- 📖 **Heertje, I.; Roijers, E. C. & Hendrickx, H. A. C. M.,** (1998). *Liquid Crystalline Phases in the Structuring of Food Products.* *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, **31**:387-396.
- 📖 **Herrera, M. et al.,** (1998). *Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: 1. Nucleation.* *Journal American of Oil Chemists Society*, v. 75, n. 10, 1273-1280.
- 📖 **Herrera, M.,** *Cristalização de triglicéridos em aceites vegetais hidrogenados.* In: editors. *Libro 15° Aniversario A & G tomo II.* 1<sup>a</sup> ed. Buenos Aires: ASAGA; 607-612, 2005.
- 📖 **Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R.** *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* 3<sup>rd</sup> Ed., Marcel Dekker, Inc, 1997.
- 📖 **Higaki, K.; Koyano, T.; Hachiya, I. & Sato, K.** In situ (2004). *Optical observation of microstructure of b-fat gel made of binary mixtures of high-melting and low-melting fats.* Elsevier *Food Research International* **37**:2-10.
- 📖 **Himawan, C.; Starov, V. & Stapley, A.,** (2006). *Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization.* *Advances Colloid Interface Science*, v. 122, n. 1-3, 3-33.
- 📖 **Hildebrand, J. & Scott, R.** *Solubility of Nonelectrolytes,* Reinhold, New York, 1949.
- 📖 **Hoenselaar, R.** (2012). *Saturated fat and cardiovascular disease: The discrepancy between the scientific literature and dietary advice.* *Nutrition*, **28**:118-123.
- 📖 **Hui, Y. H. et al.,** *Handbook of Food science technology and engineering,* Food Science and Technology, CRC Press Taylor & Francis, volume 1, 2006.
- 📖 **IFT's - Classified Guide to Food Industry Services,** Institute of Food Technologists, 1981.

- 📖 **ISO 3972:1991 (E)** - Sensory analysis - Methodology - Method of investigating of taste.
- 📖 **ISO 4120:2004 (E)** - Sensory analysis - Methodology - Triangular test.
- 📖 **ISO 4121:2003 (E)** - Sensory analysis - Methodology - Evaluation of food products by methods using scales.
- 📖 **ISO 4258:1993 (E)** - Sensory analysis. General guidance for the design of test rooms.
- 📖 **ISO 5492:2008 (E/F)** - Sensory analysis - Vocabulary.
- 📖 **ISO 6658:2005 (E)** - Sensory analysis - Methodology - General guidance.
- 📖 **ISO 8586-1:2001 (E)** - Sensory analysis - Methodology - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - part 1 : selected assessors.
- 📖 **ISO 8586-2:2008** Sensory analysis. Methodology. General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. - Part 2: Experts.
- 📖 **ISO 11035:1994 (E)** - Sensory analysis - Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach.
- 📖 **ISO 11036:1994 (E)** - Sensory analysis - Methodology - Texture profile.
- 📖 **ISO 13299:2003** - Sensory analysis - Methodology - General guidance for establishing a sensory profile.
- 📖 **ISO 22935-1:2009** - Milk and milk products -- Sensory analysis -- Part 1: General guidance for the recruitment, selection, training and monitoring of assessors.
- 📖 **ISO 22935-2:2009** - Milk and milk products -- Sensory analysis -- Part 2: Recommended methods for sensory evaluation.
- 📖 **ISO 22935-3:2009** - Milk and milk products -- Sensory analysis -- Part 3: Guidance on a method for evaluation of compliance with product specifications for sensory properties by scoring.
- 📖 **IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry. Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos. LIDEL, Setembro de 2002.
- 📖 **Johansson, D.; Bergenstahl, B. & Lundgren, E., (1995).** *Wetting of fat crystals by triglyceride oil and water. 1. The effect of additives.* JAOCS - Journal of the American Oil Chemists Society, **72**:921-931.

- 
- 📖 **Joly, M.** *Surface Viscosity in Recent Progress in Surface Science*, Danielli, J.F.; Pankhurst, K.G.A.; Riddiford, A.C. (Eds.), Academic Press, New York, 1–50, 1964.
- 📖 **Jowitt, R.**, (1974). *The terminology of food texture*. *Journal of Texture Studies*, **5**:351–358.
- 📖 **Kabalnov, A. S.**, (2001). *Can Micelles Mediate a Mass Transfer between Oil Droplets?* ACS Publications, *Langmuir*, **10**:680–684.
- 📖 **Kashchiev, D.; Kaneko, N. & Sato, K.** (1998). *Kinetics of Crystallization in Polydisperse Emulsions*. *Journal of Colloid and Interface Science* **208**:167–177.
- 📖 **Kealy, T.**, (2006). *Application of liquid and solid rheological technologies to the textural characterisation of semi-solid foods*. Elsevier, *Food Research International*, **39**:265–276.
- 📖 **Kerner, E. H.**, (1956). *Proceedings of the Royal Society*. B69:808.
- 📖 **Kirkmeyer, S. V. & Tepper, B. J.** (2003). *Understanding creaminess perception of dairy products using free-choice profiling and genetic responsivity to 6-n-propylthiouracil*. *Chemical Senses*, **28**:527–536.
- 📖 **Kotsmar, C.; Krägel, J.; Kovalchuk, V. I.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B. & Miller, R.**, (2009). *Dilation and shear rheology of mixed BCS/surfactant adsorption layers*. *J Phys Chem B*. **113**:103–13.
- 📖 **Knoth, A.; Scherze, I. & Muschiolik, G.**, (2005a). *Stability of water-in-oil-emulsions containing phosphatidylcholine-depleted lecithin*. *Food Hydrocolloids*, Elsevier, **19**:635–640.
- 📖 **Knoth, A.; Scherze, I. & Muschiolik, G.**, (2005b). *Effect of lipid type on water-in-oil-emulsions stabilized by phosphatidylcholine-depleted lecithin and polyglycerol polyricinoleate*. *European Journal of Lipid Science Technology*. **107**:857–863.
- 📖 **Kokini, J. L.; Kadane, J. B. & Cussler, E. L.**, (1977). *Liquid texture perceived in mouth*. *Journal of Texture Studies*, **8**:195–218.
- 📖 **Koroleva, M. & Yurtov, E.**, (2006). *Water mass transfer in w/o emulsions*. Elsevier, *Journal of Colloid and Interface Science* **297**:778–784.
- 📖 **Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D. e Denkov, N. D.**, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 3<sup>rd</sup> Ed., 2008.
-

- 
- 📖 **Krog, N.**, *Food emulsifiers and their chemical and physical properties*. In **Friberg, S. E. & Larsson, K.**; *Food emulsions*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1997.
- 📖 **Kroy, K.; Capron, I. & Djabourov, M.**, (1999) *On the Viscosity of Emulsions*. Cornell University Library, Fluid Dynamics, submitted manuscript, ESPCI, **30**, Dec.
- 📖 **Laca, A.; Sáenz, M. C.; Paredes, B. & Díaz, M.**, (2010). *Rheological properties, stability and sensory evaluation of low-cholesterol*. *Journal of Food Engineering*, **97**:243–252.
- 📖 **Landau, L. D. & Lifshitz, E. M.** *Fluid Mechanics*. Pergamon Press 2<sup>nd</sup> edition, 1987.
- 📖 **Larson, R. G.**, (1988). *Constitutive equations for polymer melts and solutions*. Butterworth, Boston.
- 📖 **Lawless, H. T. & Heymann, H.**, *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices: Principles and practice*. Chapman & Hall, New York, 1998.
- 📖 **Lawson, L.**, *Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition* Chapman & Hall, 1995.
- 📖 **Lehnert, S.; Tarabishi, H. & Leuenberger, H.**, (1994). *Investigation of thermal phase inversion in emulsions*, Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **91**:227-235.
- 📖 **Liang, B. et al.**, (2006). *Approach to quantification of microstructure for model lipid systems*. *Journal American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 5, 389-399.
- 📖 **Lida, A. & Ali, A.**, (1998). *Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads*. *Journal of American Oil Chemists' Society - JAOCS*. Champaign, v.75, n.11, 1625-1631.
- 📖 **Lopez, C. et al.**, (2005). *Thermal and structural behaviour of anhydrous milk fat. 3. Influence of cooling rate*. *Journal Dairy Science*, v. 88, n. 2, 511-526.
- 📖 **Louro, L. & Nunes, J. C.** *Análise sensorial em alimentos*. Lisboa. LNETI. Departamento de Tecnologia das Indústrias Alimentares, 1988.
- 📖 **Lucassen, J.** In: **Lucassen-Reynders, E. H.** ed. *Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action*. New York: Marcel Dekker, 217 – 265, 1981.
- 📖 **Lucassen-Reynders, E. H.** (1993) *Food Structure* **12**:1 – 12.
-

- 
- 📖 **Lupi, F. R.; Gabriele, D.; Cindio, B. de; Sánchez, M. C. & Gallegos, C.,** (2011). *A rheological analysis of structured water-in-olive oil emulsions*. *Journal of Food Engineering*, **107**:296–303.
- 📖 **Lyssant, K.,** *Emulsions and Emulsions Technology*; Surfactant Science Series, volume 6, caps. 1, 2 e 13, New York, 1974.
- 📖 **Ma, G.; Gong, F.; Hu, G.; Hao, D.; Liu, R. & Wang, R.,** (2005). *Multi-Scale Structures In Emulsion and Microsphere Complex Systems*. *China Particuology* Vol. 3, **6**:296-303.
- 📖 **Macierzanka, A. & Szeląg, H.,** *Phase transition dissimilarities of the emulsions prepared with acylglycerols/zinc stearate and acylpropyleneglycols/zinc stearate emulsifiers*. Proceedings of the 26th World Congress and Exhibition of the International Society for Fat Research (ISF); Modern Aspects of Fats and Oils. Prague, Czech Republic, 2005.
- 📖 **Macierzanka, A. & Szeląg, H.,** (2006a). *Microstructural behavior of water-in-oil emulsions stabilized by fatty acid esters of propylene glycol and zinc fatty acid salts*. Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **281**:125–137.
- 📖 **Macierzanka, A.; Szeląg, H.; Moschakis, T. & Murray, B.,** (2006b). *Phase transitions and microstructure of emulsion systems prepared with acylglycerols/zinc stearate emulsifier*, *Langmuir* **22**:2487–2497.
- 📖 **Macierzanka, A., Szeląg, H., Szumala, P., Pawłowicz, R., Mackie, A. & Ridout, M.,** (2009). *Effect of crystalline emulsifier composition on structural transformations of water-in-oil emulsions: Emulsification and quiescent conditions*. Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **334**:40–52.
- 📖 **Mackley, M. R.; Marshall, R. T. J.; Smeulders, J. B. A. F. & Zhao, F. D.,** (1994). *The rheological characterization of polymeric and colloidal fluids*. *Chemical Engineering Science*, **49**:2551-2565.
- 📖 **Macosko, C. W.,** *Rheology Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH, 1994.
- 📖 **Malkin, A. Y.,** *Rheology Fundamentals*. ChemTec Publishing, 1994.
-

- 📖 **Malkin, A. Y.; Masalova, I.; Slatter, P. & Wilson, K.,** (2004). *Effect of droplet size on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsions*. *Rheological Acta*, **43**:584-591.
- 📖 **Malhotra, A. K.; Wasan, D.T.** *Interfacial Rheological Properties of Adsorbed Surfactant Films with Applications to Emulsion and Foam Stability in Thin Liquid Films*, Ivanov, I.B. (Ed.), Dekker: New York, 829–890, 1988.
- 📖 **Mallia, S., Piccinali, P., Rehberger, B., Badertscher, R., Escher, F. & Schlichtherle-Cerny, H.,** (2008). *Determination of storage stability of butter enriched with unsaturated fatty acids/conjugated linoleic acids (UFA/CLA) using instrumental and sensory methods*. Elsevier, *International Dairy Journal*, **18**:983–993.
- 📖 **Manoi, K. & Rizvi, S. S. H.,** (2009). *Emulsification mechanisms and characterizations of cold, gel-like emulsions*. Elsevier, *Food Hydrocolloids* **23**:1837–1847.
- 📖 produced from texturized whey protein concentrate
- 📖 **Marangoni, A. G.,** (2002). *Fractal nature of fat crystal networks*. *Trends in Food Science & Technology*, **13**:37-47.
- 📖 **Marangoni, A. G. & Narine, S. S.,** (2002). *Identifying key structural indicators of mechanical strength in networks of fat crystals*. Elsevier, *Food Research International* **35**:957–969.
- 📖 **Marangoni, A. G. & Tang, D.,** (2007). *Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks*. Elsevier, *Trends in Food Science & Technology*, **18**:474-483.
- 📖 **Marangoni, A. G. & Wesdorp L. H.,** *Structure and properties of fat crystal networks*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2ª edição, (2013).
- 📖 **Marôco, J.,** *Análise Estatística com Utilização do SPSS*. Edições Silabo, 3ª edição, 2007.
- 📖 **Martens, M.; Frøst, M. B. & Martens, H.,** *Consumer attitudes to health and pleasure – survey data studied by PLSR*. In **Aluja, T. J.; Casanovas, V.; Vinzi, E.; Morineau, A. & Tenenhaus, M.** (Eds.), *Proceedings of the PLS'05 international symposium*. Barcelona, Spain, 431–437, 2005.

- 
- 📖 **Martins, C.**, (1990) Avaliação sensorial dos alimentos. Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Vila Real, 38 pp.
- 📖 **Masalova, I. & Malkin, A. Y.**, (2007). *Peculiarities of rheological properties and flow of highly concentrated emulsions: the role of concentration and droplet size*. Journal of Colloids, **69**:185-197.
- 📖 **Masalova, I.; Foudazi, R. & Malkin, A. Y.**, (2011). *The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **375**:76–86.
- 📖 **McClements, D. J. & Dungan, S.**, (1993). *Factors that affect the rate of oil exchange between oil-in-water emulsion droplets stabilized by a nonionic surfactant: droplet size, surfactant concentration, and ionic strength*. J. Phys. Chem. **97**:7304-7308.
- 📖 **McClements, D. J.**, (2002a). *Theoretical prediction of emulsion's colors*. Advances in Colloid and Interface Science, **97**:63–89.
- 📖 **McClements, D. J.** (2002b). *Colloidal basis of emulsion color*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, **7**:451–455.
- 📖 **McClements, D. J.**, *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*, Second Edition, CRC Press, 2005.
- 📖 **McClements, D. J.** (2007). *Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability*. Taylor and Francis Group, LLC, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **47**:611–649.
- 📖 **McKenna, B. M.**; *Texture in food*, Volume 1: Semi-solid foods. CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2003.
- 📖 **Myers, D.** *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principle and Applications*. Second Edition, Wiley-VCH, Myers, Capítulo 11, 1999.
- 📖 **Michicich, M.; Vickers, Z.; Martini, M. C. & Labat, J. B.**, (1999). *Consumer acceptance, consumption and sensory attributes of spreads made from designer fats*. Elsevier, Food Quality and Preference **10**:147-154.
- 📖 **Moschakis, T.; Murray, B. S. & Dickinson, E.**, (2005). *Microstructural evolution of viscoelastic emulsions stabilised by sodium caseinate and xanthan gum*. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, **284**:714–728.
-

- 📖 **Mulder, H., & Walstra, P.** *The milk fat globule: emulsion science as applied to milk products and comparable foods.* Wageningen, The Netherlands: Pudoc, 1974.
- 📖 **Mulder, M. H. V.; Kruit, F. & Smolders, C. A.,** (1981). *Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes.* Journal of Membrane Science, **11**:349-363.
- 📖 **Nadin, M.; Rousseau, D. & Ghosh, S.,** (2014). *Fat crystal-stabilized water-in-oil emulsions as controlled release systems.* Elsevier. LWT - Food Science and Technology **56**:248-255.
- 📖 **Narine, S. & Marangoni, A.,** (1999a). *Microscopic and rheological studies of fat crystal networks.* Journal of Crystal Growth, Amsterdam, v. 198/199, n. 2, 1315-1319.
- 📖 **Narine, S. & Marangoni, A.,** (1999b). *Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review.* Food Research International. Amsterdam, v.32, n. 4, 227-248.
- 📖 **Ngai, K. L.,** (2011). *Relaxation and Diffusion in Complex Systems.* Springer.
- 📖 **Nieuwenhuizen, W. van;** *Introduction in interactions between phospholipids and proteins in food emulsions.* AOCS annual meeting, Montreal Canada, 2002.
- 📖 **Norma Portuguesa 904:1987** - Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do Índice de peróxidos.
- 📖 **Norma Portuguesa 941:1977** - Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do índice de iodo (pelo processo de Hanus).
- 📖 **Norma Portuguesa 1509:1985** - Manteiga. Determinação do teor de cloretos. Processo de referência.
- 📖 **Norma Portuguesa 1712:1981** - Manteiga. Determinação da acidez total.
- 📖 **Norma Portuguesa 2163:1983** - Manteiga. Determinação do teor de cinza.
- 📖 **Norma Portuguesa 2283:1984** - Manteiga. Determinação dos teores de água, de resíduo seco isento de matéria gorda e matéria gorda.
- 📖 **O'Brien, R.; Farr, W. & Wan, P.,** *Introduction to Fats and Oils Technology* Second Edition, CRC Press, 2004.
- 📖 **Ohlweier, O. & McClements, D.** *Química analítica quantitativa* 2ª e 3ª ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro. Vol.2., 1981.

- 
- 📖 **Oldroyd, J. G.**, (1953). *The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions*. Proceedings of Royal Society Londres 218-A, 122-132.
- 📖 **Oldroyd, J. G.**, (1955). *The effect of interfacial tension stabilizing films on elastic and viscous properties of emulsions*. Proceedings of Royal Society Londres 232-A, 567.
- 📖 **Pal, R.**, (1996). *Effect of droplet size on the rheology of emulsions*. AIChE Journal Volume 42, Issue 11:3181–3190.
- 📖 **Pal, R.**, (2000). *Linear viscoelastic behavior of multiphase dispersions*. J Colloid Interface Sci., 232:50–63.
- 📖 **Pal, R.**, (2011). *Rheology of simple and multiple emulsions*. Elsevier, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16:41–60.
- 📖 **Palierne, J. E.**, (1990). *Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension*. Rheological Acta, 29:204-214.
- 📖 **Papanastasiou, A. C.**, (1987). *Journal of Rheology*, 31:385.
- 📖 **Pascua, Y.; Koç, H. & Foegeding, A. E.**, (2013). *Food structure: Roles of mechanical properties and oral processing in determining sensory texture of soft materials*. Elsevier, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 18:324–333.
- 📖 **Phillip, L.; Whitehead, D. & Kinsella, J.**, (1994). *Proteins Films. Structure-Function Properties of Food Proteins*. Eds. **Phillips, L.; Whitehead, D.; Kinsella, J.** Academic Press, 111-130.
- 📖 **Piska, I.; Zárubová, M.; Loužecký, T.; Karami, H. & Filip, V.**, (2006). *Properties and crystallization of fat blends*. Journal Food Engineering, v. 77, n. 3, 433-438.
- 📖 **Pons, R.; Solans, C. & Tadros, T. F.**, (1995). *Rheological Behavior of Highly Concentrated Oil-in-Water (o/w) Emulsions*. Langmuir, 11(6):1966-1971.
- 📖 **Ponton, A.; Clément, P. & Grossiord, J. L.**, (2001). *Corroboration of Princen's theory to cosmetic concentrated water-in-oil emulsions*. Journal of Rheology, 45:521-526.
- 📖 **Portaria n.º 947/98**, Diário da República – Iª Série-B, N.º 254 – de 3 de Novembro de 1998.
- 📖 **Portaria n.º 1548/2002**, Diário da República – Iª Série-B, N.º 298 – de 26 de Dezembro 2002.
-

- 
- 📖 **Quiles, J. L.; Ramírez-Tortosa, M. C. & Yaqoob, P.**, *Olive oil and health*. CABI, CAB International, 2006.
- 📖 **Raikara, N. B.; Bhatiaa, S. R.; Malonea, M. F.; McClements, D. J.; Almeida-Rivera, C.; Bongers, P. & Henson, M. A.**, (2010). *Prediction of emulsion drop size distributions with population balance equation models of multiple drop breakage*. Elsevier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **361**:96–108.
- 📖 **Rao, M. A.**. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Springer, Food Engineering Series, 2<sup>nd</sup> edition, 2007.
- 📖 **Regulamento (CE) n.º 1331/2008** de 16 de Dezembro de 2008, Jornal Oficial das Comunidades Europeias de 31 de Dezembro de 2008.
- 📖 **Regulamento (CE) n.º 1334/2008** de 16 de Dezembro de 2008, Jornal Oficial das Comunidades Europeias de 31 de Dezembro de 2008.
- 📖 **Ribeiro, A. P. B.; Moura, J. M. L. N.; Grimaldi, R. & Gonçalves, G. L. A.**, *Os ácidos gordos*, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- 📖 **Richardson-Harman, N. J.; Stevens, R., Walker, S.; Gamble, J.; Miller, M.; Wong, M.**, (2000). *Mapping consumer perceptions of creaminess and liking for liquid dairy products*. *Food Quality and Preference*, **11**:239–246.
- 📖 **Rodrigues, J.; Filho, J.; Torres, R. & Gioielli, L.**, (2004). *Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosteróis*. *Rev. Bras. Cienc. Farm. Braz. J. Pharm. Sci.* vol. 40, n. 4, out./dez.
- 📖 **Rønholt, S.; Kirkensgaard, J. J. K.; Pedersen, T. B.; Mortensen, K. & Knudsen, J. C.**, (2012). *Polymorphism, microstructure and rheology of butter. Effects of cream heat treatment*. *Food Chemistry*, **135**: 1730–1739.
- 📖 **Rosen, M. J.**, *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Second Edition, John Wiley & Sons, Canada, capítulo 8, 1989.
- 📖 **Rosenthal, A. J.**, *Food Texture: Measurement and Perception*. A Chapman & Hall Food Science Book, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 1999.

- 
- 📖 **Rousseau, D.; Hill, A. R. & Marangoni, A. G.,** (1996). *Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification: 2. Microstructure and polymorphism.* Journal American Oil Chemists' Society, v. 73, n. 8, 973-981.
- 📖 **Rousseau, D.; Marangoni, A. G. & Jeffrey, K. R.,** (1998). *The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems: 2. Morphology and polymorphism.* Journal American Oil Chemists' Society, v. 75, n. 12, 1833-1839.
- 📖 **Rousseau, D.,** (2000). *Fat crystals and emulsion stability: a review.* Elsevier, Food Research International **33**:3-14.
- 📖 **Rousseau, D.,** (2013). *Trends in structuring edible emulsions with Pickering fat crystals.* Elsevier, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **18**:283-291.
- 📖 **Sakiyan, O.; Sumnu, G.; Sahin, S. & Bayram, G.,** (2004) *Influence of fat content and emulsifier type on the rheological properties of cake batter,* Eur. Food Technol., **219**:635-638.
- 📖 **Salager J. L.,** (2000) *Formulation Concepts for the Emulsion Maker,* In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., Marcel Dekker New York Chap. 2, pp. 19-72
- 📖 **Sato, K.; Ueno, S. & Yano, J.,** (1999). *Molecular interactions and kinetic properties of fats.* Progress in Lipid Research, 38:91-116.
- 📖 **Sato, K.,** (2001). *Crystallization behaviour of fats and lipids: a review.* Chemical Engineering Science, v. 56, n. 7, 2255-2265.
- 📖 **Schramm, G.,** *A Practical Approach to Rheology and Rheometry.* ThermoHaake Rheology, 2<sup>nd</sup> edition, 2000.
- 📖 **Schramm, L. L.,** *Emulsions, foams and suspensions: Fundamentals and applications.* Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- 📖 **Schulman, J. H. & Cockbain, E. G.,** *Molecular interactions at oil/ water interfaces.* Part I. Molecular complex formation and the stability of oil in water emulsions. Trans Faraday Soc. 1940.
- 📖 **Sein, A.; Verheij, J. A. & Agterof, W. G. M.,** (2002). *Rheological Characterization, Crystallization, and Gelation Behavior of Monoglyceride Gels,* Journal of Colloid and Interface Science **249**, 412-422.
-

- 
- 📖 **Sjöblom, J. et al.**. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Edited by Johan Sjöblom Statoil A/S Trondheim, Norway. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- 📖 **Sharpless, K. E.; Thomas, J. B.; Nelson, B. C.; Phinney, C. S.; Sieber, J. R.; Wood, L. J. & Yen, J. H.**, (2002). *Value Assignment of Nutrient Concentrations in Standard Reference Material 2384 Baking Chocolate*, *J. Agric. Food Chem.* **50**:7069-7075.
- 📖 **Shchipunov, Y. A. & Chesnokov, A.V.**, (2003). *Carrageenan Gels in Skim Milk: Formation and Rheological Properties*, *Colloid Journal* **65**:105-113.
- 📖 **Silva, R.; Escobedo, J. & Gioielli, L.**, (2008). *Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e óleo de soja*. *Química Nova*, v. 31, n. 2, 330-335.
- 📖 **Steffe, J. F.**. *Rheological methods in food processing engineering*. 2<sup>nd</sup> edition, Freeman Press, 1992.
- 📖 **Stieger, M. & Van de Velde, F.**, (2013). *Microstructure, texture and oral processing: New ways to reduce sugar and salt in foods*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **18**:334–348.
- 📖 **Soskey, P. R. & Winter, H. H.** (1984). *Large step shear strain experiments with parallel disk rotational rheometers*. *Journal of Rheology*, **28**:625-645.
- 📖 **Strayer, D. et al.**. *Food Fats and oils, Institute of shortening and edible oils*. Inc., ninth edition, 2006.
- 📖 **Szczesniak, A. S.**, (1963a). *Objective measurement of food texture*. *Journal Food Science*, v. 28, 410-420.
- 📖 **Szczesniak, A. S.**, (1963b). *Classification of textural characteristics*. *Journal Food Science*, v. 28, 385-389.
- 📖 **Szczesniak, A. S.**, (1979). *Recent developments in solving consumer-oriented texture problems*. *Food Technology*, v.33, **10**:61-66.
- 📖 **Szczesniak, A. S.**, (2002). *Texture is a sensory property*. *Food Quality and Preference*, **13**:215–225.
- 📖 **Tadros, T. F.**, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim, Germany, 2010.
-

- 📖 **Tang, D. & Marangoni, A. G.,** (2006). *Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions*. *Advances Colloid Interface Science*, v. 128-130, n. 1, 257-265.
- 📖 **Taylor, G. I.,** (1932). *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. *Proceedings Royal Society* 138, 41-48.
- 📖 **Taylor, P.,** (1998). *Ostwald ripening in emulsions*. *Advances. Colloid and Interface Science*, **75**:107-163.
- 📖 **Thakur, R.; Villette, C.; Aubry, J. & Delaplace, G.,** (2007a). *Formulation-composition map of a lecithin-based emulsion*. Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **310**:55-61.
- 📖 **Thakur, R.; Villette, C.; Aubry, J. & Delaplace, G.,** (2007b). *Spectrophotometric method associated with formulation scans for application of hydrophilic-lipophilic deviation concept in food emulsions*. Elsevier, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **310**:469-474.
- 📖 **Timms, R.,** *Crystallization of fats*. In: **Hamilton, R.** "Developments in oils and fats". London: Chapman & Hall, 204-223, 1995.
- 📖 **Toro-Vazquez, J. F.; Briceño-Montelongo, M.; Dibildox-Alvarado, E.; Choró-Alonso, M. & Reyes-Hernández, J.,** (2000). *Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil*. *Journal of American Oil Chemists' Society - JAOCS*, Champaign, v.77, n.3, 297-310.
- 📖 **Tuorila, H.; Cardello, A. V. & Lesher, L.,** (1994). *Antecedents and consequences of expectations related to fat-free and regular-fat food*. *Appetite*, **23**:247-264.
- 📖 **Tzoumaki, M. V.; Moschakis, T. & Biliaderis, C. G.,** (2011). *Mixed aqueous chitin nanocrystalline whey protein dispersions: Microstructure and rheological behaviour*. *Food Hydrocolloids*, **25**:935-942.
- 📖 **US 2003/0099755 A1** de **Huizinga et al.,** United States Patent Application Publication de 29 de Maio de 2003.
- 📖 **US 2006/0115574 A1** de **De Groot.** United States Patent Application Publication de 1 de Junho de 2006.

- 📖 **US 2007/0014911 A1** de **Huizinga et al.**, United States Patent Application Publication de 18 de Janeiro de 2007.
- 📖 **Ushikubo, F. Y. & Cunha, R.L.**, (2014). *Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions*. Elsevier. Food Hydrocolloids, **34**:145-153.
- 📖 **Vaclavik, A.V. & Christian, E. W.**. *Essentials of Food Science*. Springer, 3ª Edição, 2008.
- 📖 **van Aken, G. A. & van Vliet, T.**, (2002). *Flow-induced coalescence in protein stabilized highly concentrated emulsions: Role of shear-resisting connections between the droplets*. Langmuir, **18**:7364–7370.
- 📖 **van Boekel, M. A. J. S. & Walstra, P.**, (1981). *Stability of oil-in-water emulsions with crystals in the disperse phase*. Colloids Surfaces, **3**:109-118.
- 📖 **Voet, D.; Voet, J. G. & Pratt, C. W.**, *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level*. Third Edition, New York: John Wiley and Sons, 2008.
- 📖 **Wagner, M. H. & Schaeffer, J.**, (1993). *Rubbers and polymer melts: Universal aspects of nonlinear stress-strain relations*. Journal of Rheology, **37**:643-661.
- 📖 **Walstra, P.**. In *Encyclopedia of emulsion technology*. Becher P, editor, vol. 4, New York, Marcel Dekker; Chapter 1, 1996.
- 📖 **Walstra, P. & Smulders, P. E. A.**; *Emulsion formation, modern aspects of emulsion science*. Editado por **Binks, B. P.** 1 The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- 📖 **Walstra, P.**. *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Decker; 2003.
- 📖 **Weenen, H.; Jellema, R. H. & De Wijk, R. A.**, (2005). *Sensory subattributes of creamy mouthfeel in commercial mayonnaises, custard desserts and sauces*. Food Quality and Preference, **16**:163–170.
- 📖 **Weete, J. D.; Betageri, S. & Griffith, G.L.**, (1994). *Improvement of lecithin as an emulsifier for water-in-oil emulsions by thermalization*. Journal of American Oil Chemists' Society, **71**:731–737.
- 📖 **Weiss, J.; Herrmann, N. & McClements, D. J.**, (1999). *Ostwald ripening of hydrocarbon emulsions in surfactant solution*. Langmuir, **15**:6652-6657.

- 📖 **Weiss, J.; Caneliere, C. & McClements, D. J.,** (2000). *Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald ripening*. *Langmuir*, **16**(17), 6833-6838.
- 📖 **Winter, H. H.** (2009). *Three views of viscoelasticity for Cox–Merz materials*. Springer-Verlag, *Rheological Acta*, **48**:241–243.
- 📖 **Voet, D.; Voet, J. G. & Pratt, C. W.,** *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level*. Third Edition, New York: John Wiley and Sons, 2008.
- 📖 **Wright, A. J.; Batte, H. D.; Rush, J. W.; Idziak, S. H. J. & Marangoni, A. G.,** (2007). *Phase behavior, stability, and mesomorphism of monostearin–oil–water gels*. *Food Biophysics*, **2**:29–37.
- 📖 **Zdzisław, E. S. & Kolakowska, A.,** *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*, Second Edition de **Zdzisław, E.,** CRC Press, 2002.



## **MEDIAGRAFIA:**

 <http://lipidlibrary.aocs.org/>

 [www.iseo.org/Food Fats and Oils 2006](http://www.iseo.org/Food%20Fats%20and%20Oils%202006)

 <http://mathworld.wolfram.com/Curl.html>

 [http://www.spx.com/en/gerstenberg-schroder/products.](http://www.spx.com/en/gerstenberg-schroder/products)

 [www.medscape.org.](http://www.medscape.org)

# **Anexo I**

## ESQUEMA GLOBAL DO FABRICO DE UMA MARGARINA.

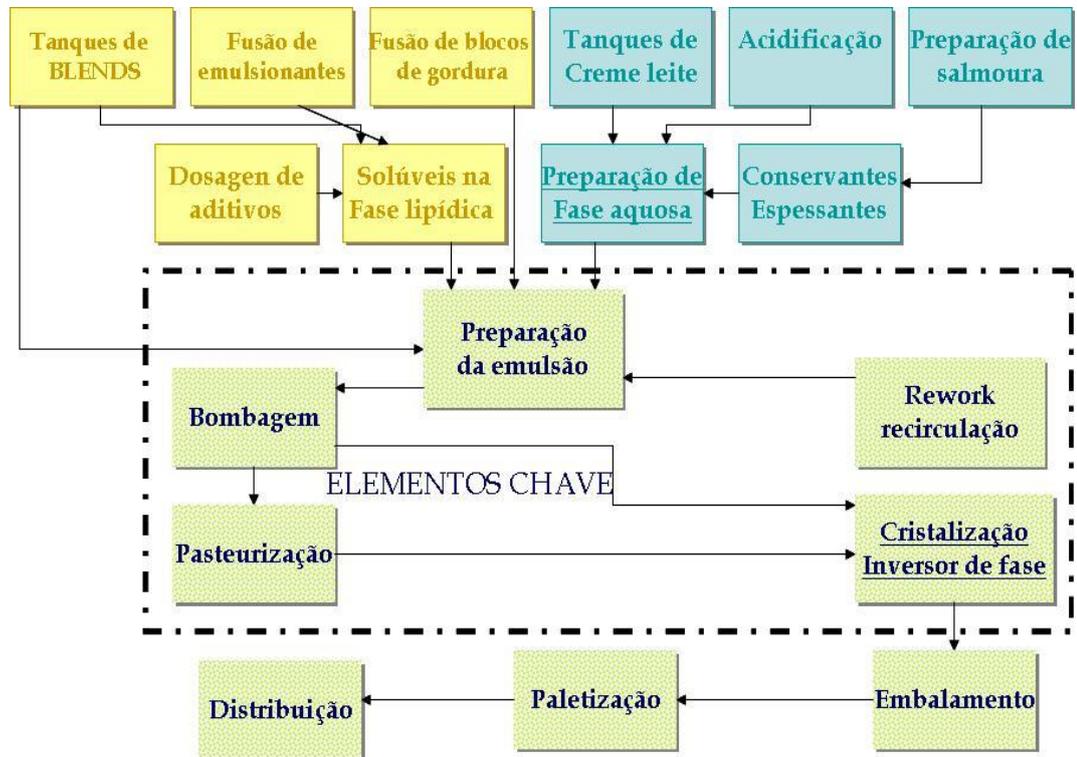


Figura I.1: Esquema global de fabrico de margarina.

## ETAPAS DA REFINAÇÃO DE ÓLEO CRU.

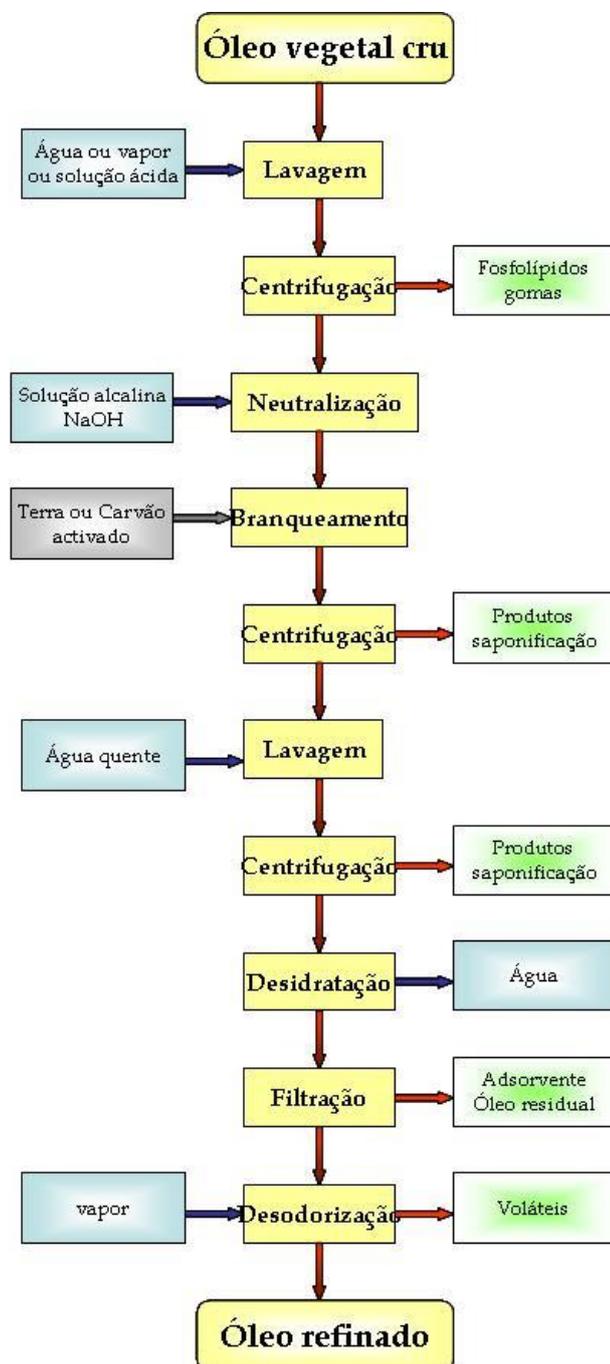


Figura I.2: Fluxograma de refinação de óleo cru.

Tabela I.1: Exemplos de formulações de alguns cremes de barrar.

Ingredientes	Percentagem da fase lipídica no produto final (% m/m)				
	A 59**	B 55***	C 37****	D 80*	E 75**
<u>Fase lipídica</u>					
“Fat blend”	58,598	54,000	36,812	79,884	74,531
Fitoesterol	---	13,300	---	---	---
Emulsionantes:					
Mono e di acil gliceróis saturados	0,150	---	0,100	0,200	0,100
Mono acil gliceróis insaturados	0,025	---	0,150	---	---
Lecitina	0,250	0,050	0,050	0,100	0,400
$\beta$ -caroteno	0,002	0,0015	---	0,015	---
Aromatizante	0,004	---	0,0024	---	0,0099
Vitaminas lipossolúveis (A, D e E)	0,0012	---	0,0087	0,001	---
Vitaminas lipossolúveis com $\beta$ -caroteno	---	0,005	---		0,001
<u>Fase Aquosa</u>				16,200	
Água	39,600	37,886	62,343	---	22,162
Proteínas do leite	0,6666	--	---	2,000	2,2667
sal	---	0,200	---	0,090	---
sorbato de potássio (sais de ácido sórbico)	0,300	0,039	0,350	---	0,267
Regulador de acidez (ác. Cítrico)	0,392	0,005	0,180	---	0,262
Espessantes (amido de milho)	---	1,500	1,860		---
Vitaminas hidrossolúveis (B6, B12 e mistura ác. Fólico)	0,0115	0,010	0,0115	0,010 4,5	---
pH	4,0-4,2	3,5	4,4-4,6	Sim	4,0-4,2
Processo de inversão	Sim	Sim	Sim		Sim

\* Chrysan, 2005.

\*\* United States Patent Application Publication US 2003/0099755 A1.

\*\*\* United States Patent Application Publication US 2006/0115574 A1.

\*\*\*\* United States Patent Application Publication US 2007/0014911 A1.

Fluxograma tipo da fabricação de margarinas, no caso de cremes de barrar - *spreads*, elaborado de acordo com a descrição da *United States Patent Application Publication US 2003/0099755 A1*.

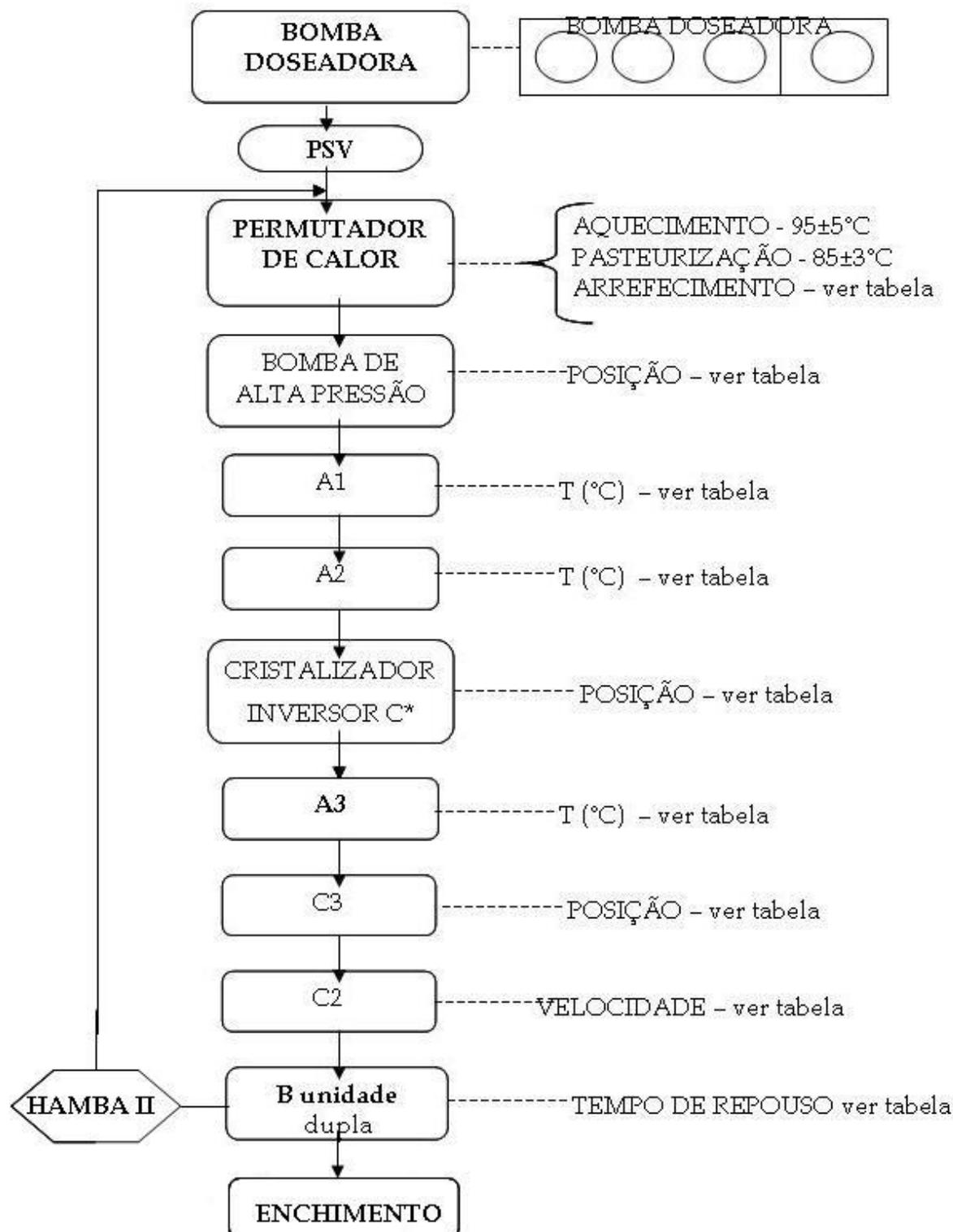


Figura I.3: Fluxograma de fabrico de margarinas.

Tabela I.2: Algumas condições de operação de cremes de barrar.

EMULSÃO CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	B*	C**
Pressão F. Gorda (bar)	3	3
Pressão F. Aquosa (bar)	2,15	2,15
Temperatura de premix (°C)	60	60
Pressão da válvula retenção (bar)	3	3
Bomba Doseadora (posição)	4	4
Temperatura de Arrefecimento Emulsão	38 ± 3	38 ± 3
Bomba de Alta Pressão (posição)	8	32,5
A1 - T (°C) (800 rpm)	20 ± 2	16 ± 2
A2 - T (°C) (800 rpm)	12 ± 2	7 ± 2
Cristalizador Inversor C* posição (Hz) (800 rpm)	3-4	9
A3 - T (°C) (800 rpm)	7 ± 2	5 ± 2
C3 (posição)	1	3
C 2 (rpm)	55	55
B unidade dupla Tempo de Repouso (s)	27	27

United States Patent Application Publication US 2003/0099755 A1

\* United States Patent Application Publication US 2006/0115574 A1.

\*\* United States Patent Application Publication US 2007/0014911 A1.

A premix é conduzida através da sequência: A1 - A2 - C\*-A3, de três SSHE e o permutador rotativo de pinos estáticos.

# **Anexo II**



## Análise Sensorial de Margarinas

Nome: \_\_\_\_\_

Código Amostra: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/2011

### Aparência

Cor	1 _____ 9	
	Branco	Amarelo
Brilho	1 _____ 9	
	Baço	Brilhante
Uniformidade	1 _____ 9	
	Granuloso	Liso

### Olfacto-Gustativas

Cheiro	1 _____ 9
Sabor	1 _____ 9
Salgado	1 _____ 9
Ranço	1 _____ 9
Doce	1 _____ 9
Persistência	1 _____ 9

### Textura

Firmeza na boca	1 _____ 9
Solubilidade	1 _____ 9
Microestrutura	1 _____ 9
	Granuloso Liso
Humidade na boca	1 _____ 9
Plasticidade	1 _____ 9
	Lascas Untuoso

Nota: ao espalhar na bolacha

Apreciação Global 1 \_\_\_\_\_ 9

A distância entre as extremidades é 9 cm, sendo o valor médio 4,5. Assim a pontuação atribuída corresponderá à distância medida relativamente ao mínimo 1.

**Lista de descritores utilizados para Margarina e Manteiga em QDA (Quantitative Descriptive Analysis)**

*M. Michicich et al. Food Quality and Preference, 10 (1999), 147-154.*

Aparência		Odor		Flavour		Textura	
yellow	amarelo	storage	velho	salty	salgado	slippery	escorregadio
white	branco	fruity	frutado	greasy	gorduroso	rate of melting	taxa de derretimento
water	água	butter	manteiga	margarine	margarina	smooth	suave
crumbly	quebradiço	greasy	gorduroso	butter	manteiga	soft	macio
shiny	brilhante	sweet	doce	plastic	plástico	firm	firme
dull	baço	rancid	rançoso	sweet	doce		
flaky	lascas/lâminas	margarine	margarina	rancid	rançoso		
		smoked	fumado	minty	mentolado		

*espalhabilidade*

# **Anexo III**

Tabela III.1: Teste de significância de Wilks para composição das fases das cinco emulsões.

	Teste	Valor	F	Efeito df	Erro df	p
<b>Intercepção</b>	Wilks	0,000969	41256,21	1	40	0,000000
<b>Série</b>	Wilks	0,234517	130,56	1	40	0,000000
<b>Emulsão</b>	Wilks	0,024693	394,97	4	40	0,000000
<b>Série*Emulsão</b>	Wilks	0,190388	42,52	4	40	0,000000

Tabela III.2: Composição das cinco emulsões.

Composição das emulsões % (m/m)				
Série	Emulsão	N	Fase aquosa	Fase lipídica
			média $\pm\sigma_{n-1}$	média $\pm\sigma_{n-1}$
2011	<b>A</b>	5	40,65 <sup>a</sup> $\pm$ 2,20	59,35 <sup>a</sup> $\pm$ 2,20
	<b>B</b>	5	44,03 <sup>b</sup> $\pm$ 1,27	55,97 <sup>b</sup> $\pm$ 1,27
	<b>C</b>	5	59,07 <sup>c</sup> $\pm$ 1,83	40,93 <sup>c</sup> $\pm$ 1,83
	<b>D</b>	5	33,70 <sup>d</sup> $\pm$ 2,26	66,30 <sup>d</sup> $\pm$ 2,26
	<b>E</b>	5	36,47 <sup>e</sup> $\pm$ 1,31	63,53 <sup>e</sup> $\pm$ 1,31
2013	<b>A</b>	5	43,84 <sup>b</sup> $\pm$ 0,78	56,16 <sup>b</sup> $\pm$ 0,78
	<b>B</b>	5	60,37 <sup>c</sup> $\pm$ 2,23	39,63 <sup>c</sup> $\pm$ 2,23
	<b>C</b>	5	58,78 <sup>c</sup> $\pm$ 0,90	41,22 <sup>c</sup> $\pm$ 0,90
	<b>D</b>	5	37,99 <sup>e</sup> $\pm$ 0,90	62,01 <sup>e</sup> $\pm$ 0,90
	<b>E</b>	5	38,45 <sup>e</sup> $\pm$ 1,05	61,55 <sup>e</sup> $\pm$ 1,05

NOTA: Se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre emulsões para cada Série, as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre emulsões para cada Série, as letras são iguais.

Tabela III.3: Teste de significância de Wilks para tamanho de gota das cinco emulsões.

	Teste	Valor	F	Efeito df	Erro df	p
<b>Intercepção</b>	Wilks	0,082786	4298,790	5	1940	0,000000
<b>Série</b>	Wilks	0,977737	8,835	5	1940	0,000000

Tabela III.4: Valores médios de gota das cinco emulsões, séries 2011 e 2013.

Diâmetro de partícula / $\mu\text{m}$		
EMULSÃO	Série 2011	Série 2013
	média $\pm\sigma_{n-1}$	média $\pm\sigma_{n-1}$
<b>A</b>	1,203 <sup>a</sup> $\pm$ 0,029	1,110 <sup>bc</sup> $\pm$ 0,022
<b>B</b>	1,059 <sup>cd</sup> $\pm$ 0,019	1,065 <sup>cd</sup> $\pm$ 0,020
<b>C</b>	1,165 <sup>ab</sup> $\pm$ 0,024	1,136 <sup>abc</sup> $\pm$ 0,028
<b>D</b>	1,184 <sup>ab</sup> $\pm$ 0,022	0,999 <sup>cd</sup> $\pm$ 0,021
<b>E</b>	1,180 <sup>ab</sup> $\pm$ 0,025	1,116 <sup>abc</sup> $\pm$ 0,018

NOTA: Se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre os diâmetros de gota das emulsões para cada lote, as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre os diâmetros de gota das emulsões para cada lote, as letras são iguais.

Tabela III.5: Picos das curvas da distribuição log-normal, e outras variáveis da estatística descritiva das cinco emulsões, séries 2011 e 2013, em  $\mu\text{m}$ .

Série	Emulsão	Pico	Média	Mediana	Moda	Variância	Mín.	Máx.	25%	75%
			geométrica							
2011	A	0,686	1,113	1,096	0,390	0,864	0,390	5,488	0,520	1,533
	B	0,561	0,891	0,892	0,390	0,381	0,390	4,236	0,520	1,370
	C	0,622	0,920	0,829	0,390	0,547	0,390	4,315	0,520	1,397
	D	0,671	0,957	0,957	0,390	0,519	0,390	4,245	0,585	1,525
	E	0,664	1,066	1,096	0,390	0,656	0,390	5,181	0,520	1,556
2013	A	0,631	0,929	0,829	0,400	0,884	0,400	5,315	0,727	1,653
	B	0,554	0,924	0,927	0,400	0,366	0,400	4,723	0,526	1,436
	C	0,638	0,892	0,915	0,391	0,667	0,391	5,067	0,521	1,436
	D	0,533	0,860	0,866	0,391	0,326	0,391	4,752	0,521	1,258
	E	0,635	0,947	1,096	0,521	0,527	0,391	5,026	0,763	1,500

Tabela III.6: Teste de significância de Wilks para avaliação sensorial das cinco emulsões.

	Teste	Valor	F	Efeito df	Erro df	p
<b>Intercepção</b>	Wilks	0,008804	240,1914	15	32,0000	0,000000
<b>Série</b>	Wilks	0,035447	2,8664	60	127,1399	0,000000

Tabela III.7: Média e desvio padrão para os atributos sensoriais das cinco emulsões.

Emulsão Descritores	A	B	C	D	E
	Média $\pm\sigma_{n-1}$	Média $\pm\sigma_{n-1}$	Média $\pm\sigma_{n-1}$	Média $\pm\sigma_{n-1}$	Média $\pm\sigma_{n-1}$
<b>Cor</b>	6,89 <sup>a</sup> $\pm$ 1,02	7,35 <sup>a</sup> $\pm$ 1,00	6,58 <sup>ab</sup> $\pm$ 1,46	5,37 <sup>b c</sup> $\pm$ 1,51	4,03 <sup>c</sup> $\pm$ 2,37
<b>Brilho</b>	6,02 <sup>a</sup> $\pm$ 1,65	3,98 <sup>b</sup> $\pm$ 1,60	2,18 <sup>c</sup> $\pm$ 1,60	6,13 <sup>a</sup> $\pm$ 1,90	4,14 <sup>b</sup> $\pm$ 1,94
<b>Uniformidade</b>	7,42 <sup>a</sup> $\pm$ 1,24	6,08 <sup>b</sup> $\pm$ 1,42	4,21 <sup>c</sup> $\pm$ 2,35	7,33 <sup>a</sup> $\pm$ 1,05	7,17 <sup>a</sup> $\pm$ 1,02
<b>Cheiro</b>	5,71 <sup>a</sup> $\pm$ 1,70	4,30 <sup>b</sup> $\pm$ 2,07	4,84 <sup>ab</sup> $\pm$ 2,06	4,48 <sup>b</sup> $\pm$ 1,88	5,96 <sup>a</sup> $\pm$ 2,04
<b>Sabor</b>	4,77 <sup>ab</sup> $\pm$ 2,14	5,35 <sup>a</sup> $\pm$ 1,26	2,73 <sup>c</sup> $\pm$ 1,64	5,53 <sup>a</sup> $\pm$ 1,51	4,25 <sup>b</sup> $\pm$ 1,71
<b>Salgado</b>	2,43 <sup>a</sup> $\pm$ 1,96	4,58 <sup>b</sup> $\pm$ 1,59	1,77 <sup>c</sup> $\pm$ 1,39	4,62 <sup>b</sup> $\pm$ 2,31	2,29 <sup>a</sup> $\pm$ 1,87
<b>Ranço</b>	0,87 <sup>a</sup> $\pm$ 1,82	2,65 <sup>b</sup> $\pm$ 3,38	0,34 <sup>a</sup> $\pm$ 0,64	0,39 <sup>a</sup> $\pm$ 0,52	0,54 <sup>a</sup> $\pm$ 0,83
<b>Doce</b>	1,54 <sup>a</sup> $\pm$ 1,84	0,88 <sup>a</sup> $\pm$ 0,77	1,59 <sup>a</sup> $\pm$ 2,10	1,17 <sup>a</sup> $\pm$ 1,34	1,87 <sup>a</sup> $\pm$ 1,92
<b>Persistência</b>	4,05 <sup>a</sup> $\pm$ 2,35	5,40 <sup>b</sup> $\pm$ 1,86	3,15 <sup>c</sup> $\pm$ 1,82	4,93 <sup>bd</sup> $\pm$ 2,34	4,77 <sup>bd</sup> $\pm$ 1,66
<b>Firmeza</b>	2,15 <sup>a</sup> $\pm$ 2,20	6,40 <sup>b</sup> $\pm$ 2,33	2,90 <sup>a</sup> $\pm$ 1,96	3,41 <sup>ac</sup> $\pm$ 2,55	4,02 <sup>c</sup> $\pm$ 2,83
<b>Solubilidade</b>	6,88 <sup>a</sup> $\pm$ 1,44	5,23 <sup>b</sup> $\pm$ 2,16	5,38 <sup>b</sup> $\pm$ 2,63	5,57 <sup>b</sup> $\pm$ 2,53	4,58 <sup>c</sup> $\pm$ 2,52
<b>Microestrutura</b>	7,99 <sup>a</sup> $\pm$ 0,86	6,90 <sup>b</sup> $\pm$ 2,76	6,15 <sup>c</sup> $\pm$ 2,30	7,79 <sup>a</sup> $\pm$ 0,85	7,09 <sup>b</sup> $\pm$ 1,94
<b>Humidade na boca</b>	5,50 <sup>a</sup> $\pm$ 2,10	2,95 <sup>b</sup> $\pm$ 2,67	4,85 <sup>c</sup> $\pm$ 2,74	3,97 <sup>d</sup> $\pm$ 2,69	4,24 <sup>d</sup> $\pm$ 2,42
<b>Plasticidade</b>	8,08 <sup>a</sup> $\pm$ 1,00	5,45 <sup>b</sup> $\pm$ 1,03	6,60 <sup>c</sup> $\pm$ 1,48	7,63 <sup>ac</sup> $\pm$ 1,47	7,48 <sup>ac</sup> $\pm$ 1,50
<b>Apreciação global</b>	4,27 <sup>a</sup> $\pm$ 2,00	3,70 <sup>ab</sup> $\pm$ 2,53	2,53 <sup>c</sup> $\pm$ 1,55	5,05 <sup>d</sup> $\pm$ 2,17	4,19 <sup>a</sup> $\pm$ 1,37

NOTA: se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são iguais.

Tabela III.8: Teste de significância de Wilks para avaliação instrumental das cinco emulsões.

	Teste	Valor	F	Efeito df	Erro df	p
Intercepção	Wilks	0,000000	1130	14	32,0000	0,00000
Série	Wilks	0,000004	52	56	126,6465	0,00000

Tabela III.9: Matriz de correlações de valores próprios para os parâmetros de cor.

Factor	Valores próprios	Variância total %	Valores próprios acumulados	Variância acumulada %
1	3,674	52,487	3,674	52,487
2	2,396	34,231	6,070	86,718
3	0,754	10,777	6,825	97,496
4	0,175	2,504	7,000	100,000

Tabela III.10: Correlações das variáveis com os factores principais para os parâmetros de cor.

Variáveis	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
L*	-0,255	-0,928	-0,251	-0,102
a*	-0,639	-0,519	0,560	0,093
b*	-0,881	0,429	-0,125	-0,159
C*	-0,878	0,432	-0,128	-0,159
H°	0,924	0,183	-0,333	0,032
cor	-0,841	0,294	-0,319	0,323
brilho	0,303	0,881	0,365	-0,011

Tabela III.11: Matriz de correlações de valores próprios para os parâmetros de textura.

Factor	Valores próprios	Variância total %	Valores próprios acumulados	Variância acumulada %
1	4,091	58,441	4,091	58,441
2	2,828	40,394	6,918	98,835
3	0,071	1,014	6,989	99,849
4	0,011	0,151	7,000	100,000

Tabela III.12: Correlações das variáveis com os factores principais para os parâmetros de textura.

Variáveis	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
F1	0,941	0,325	-0,096	-0,002
F2	0,931	0,345	-0,107	-0,049
Módulo aparente	0,470	-0,872	0,133	-0,041
Coesividade	-0,986	0,159	-0,018	-0,045
Adesividade	-0,964	-0,238	-0,112	-0,042
Firmeza na boca	0,114	0,983	0,137	-0,045
Plasticidade	0,451	-0,891	-0,030	-0,026

Tabela III.13: Matriz de correlações de valores próprios para os parâmetros de textura e constantes materiais.

Factor	Valores próprios	Variância total %	Valores próprios acumulados	Variância acumulada %
1	5,166	57,40	5,166	57,40
2	3,552	39,47	8,718	96,87
3	0,252	2,80	8,971	99,67
4	0,029	0,33	9,000	100,00

Tabela III.14: Correlações das variáveis com os factores principais para os parâmetros de textura e constantes materiais.

Variáveis	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Firmeza na boca	0,156	0,977	0,103	-0,098
Plasticidade	0,414	-0,910	-0,032	-0,000
G <sub>0</sub>	0,867	0,463	-0,151	0,106
η <sub>0</sub>	-0,519	0,835	0,178	0,044
F1	0,946	0,297	-0,129	-0,024
F2	0,939	0,304	-0,154	-0,051
Módulo aparente	0,582	-0,797	0,156	-0,042
Coesividade	-0,939	0,045	-0,340	-0,040
Adesividade	-0,977	-0,201	-0,079	-0,003

# **Anexo IV**

## IV. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.

### IV.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.

1. **Índice de peróxidos** - Norma Portuguesa 904:1987.
2. **Índice de iodo** - Norma Portuguesa 941:1977.
3. **Teor de humidade, de resíduo seco isento de matéria gorda e de matéria gorda** - Norma Portuguesa 2283:1984.
  - 3.1. Teor de humidade.
  - 3.2. Teor de resíduo seco isento de matéria gorda.
  - 3.3. Teor de matéria gorda.
4. **Teor de cinzas** - Adaptação da Norma Portuguesa 2163:1983.
5. **Acidez total** - Adaptação da Norma Portuguesa 1712:1981.
6. **Teor de Cloretos** - Método de *Mohr* (adaptação da Norma Portuguesa 1509:1985 - método de referência).

## IV.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS OBTIDOS.

Aplicou-se o teste de significância de Wilks de forma a verificar a homogeneidade.

Tabela IV.1: Teste de significância de Wilks para os parâmetros físico-químicos.

	Teste	IValor	F	Efeito df	Erro df	p
Intercept	Wilks	0,000040	103485,6	8	33,0000	0,0000
amostra	Wilks	0,000000	269,5	32	123,2932	0,00000

Para cada uma das variáveis dependentes (ou factores) referidas calcularam-se a média, a variância e foi utilizado o teste *post hoc* LSD Fisher de comparação de médias.

Tabela IV.2: Valores da média e de desvio padrão para os parâmetros físico-químicos das cinco emulsões em estudo (2011).

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS				
EMULSÃO	Teor de humidade (%)	Teor de resíduo seco (%)	Teor de matéria gorda (%)	Teor de cinza (%)
	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>
A	37,82 <sup>a</sup> ±1,40	3,95 <sup>a b</sup> ±1,52	58,47 <sup>a</sup> ±1,32	0,10 <sup>a</sup> ±0,03
B	44,77 <sup>b</sup> ±0,55	10,78 <sup>c</sup> ±0,95	53,45 <sup>b</sup> ±1,04	0,22 <sup>b</sup> ±0,20
C	59,21 <sup>c</sup> ±1,16	2,87 <sup>a d</sup> ±1,76	37,94 <sup>c</sup> ±1,14	0,09 <sup>a</sup> ±0,05
D	32,13 <sup>d</sup> ±0,73	1,98 <sup>d</sup> ±1,03	69,14 <sup>d</sup> ±0,73	0,60 <sup>c</sup> ±0,05
E	36,48 <sup>e</sup> ±0,87	5,17 <sup>b</sup> ±1,21	66,31 <sup>e</sup> ±0,39	1,40 <sup>d</sup> ±0,16
EMULSÃO	Índice peróxidos (mEqg O <sub>2</sub> /kg)	Índice Iodo (mEqg I/kg)	Teor de cloretos (%NaCl)	Acidez total (%ácido oleico)
	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>	média±σ <sub>n-1</sub>
A	0,80 <sup>a</sup> ±0,35	23,26 <sup>a</sup> ±5,20	0,01 <sup>a</sup> ±0,01	2,09 <sup>a</sup> ±0,11
B	0,40 <sup>a</sup> ±0,14	23,26 <sup>a</sup> ±5,21	0,03 <sup>a</sup> ±0,01	2,42 <sup>b</sup> ±0,17
C	0,49 <sup>a</sup> ±0,18	26,27 <sup>a</sup> ±4,89	0,01 <sup>a</sup> ±0,01	1,31 <sup>c</sup> ±0,17
D	0,73 <sup>a</sup> ±0,26	23,26 <sup>a</sup> ±5,21	0,98 <sup>b</sup> ±0,17	1,29 <sup>c</sup> ±0,13
E	4,18 <sup>b</sup> ±2,85	24,26 <sup>a</sup> ±5,32	0,42 <sup>c</sup> ±0,01	1,73 <sup>d</sup> ±0,08

Se  $p < 0,05$  há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são diferentes. Se  $p > 0,05$  não há diferenças significativas entre emulsões para cada parâmetro, as letras são iguais.

NOTA: Em 2013 obteve-se o valor de teor de humidade igual a 59,8±0,06% para a emulsão B.

Os gráficos de barras seguintes apresentam a média e o desvio-padrão das cinco emulsões para cada uma das variáveis dependentes referidas.

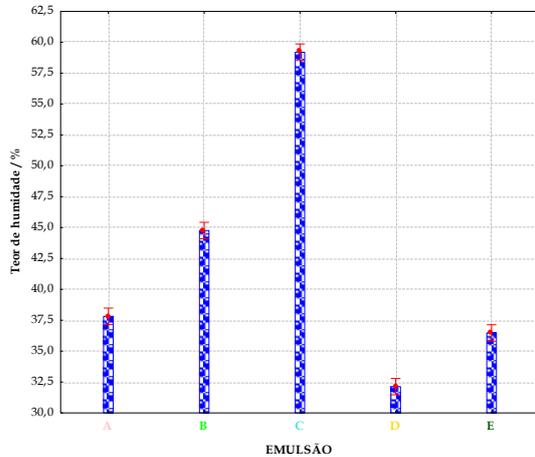


Figura IV.1: Teor de humidade em % (m/m) para as cinco emulsões (2011).

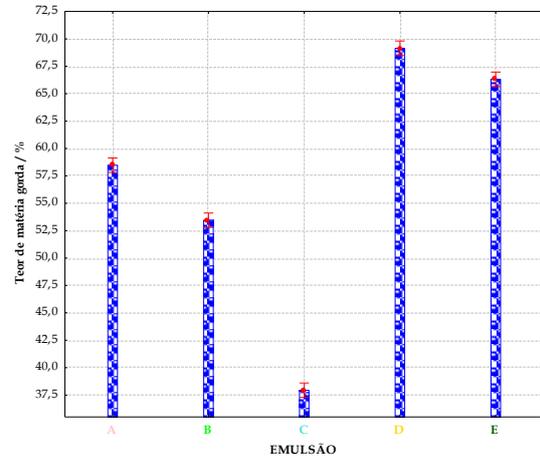


Figura IV.2: Teor de matéria gorda em % (m/m) para as cinco emulsões (2011).

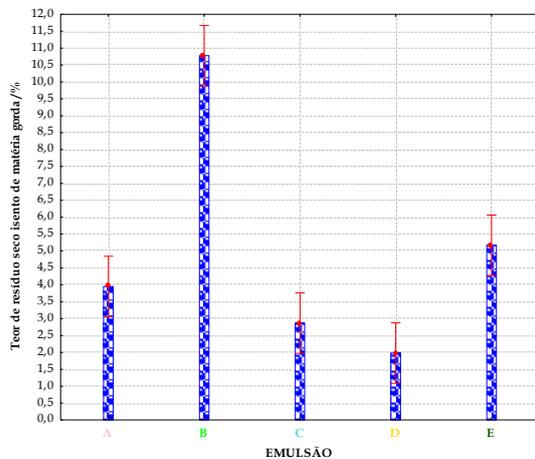


Figura IV.3 Teor de resíduo seco isento de matéria gorda em % (m/m) para as cinco emulsões (2011).

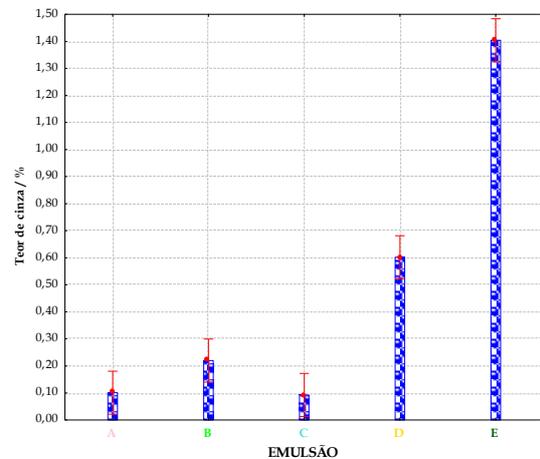


Figura IV.4: Teores de cinza em % (m/m) para as cinco emulsões (2011).

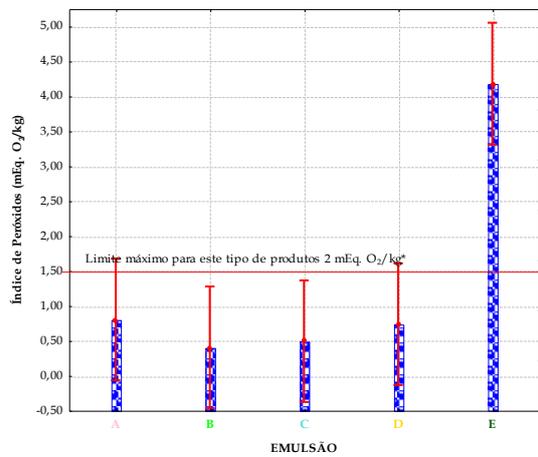


Figura IV.5: Índice de peróxidos em mEq. g O<sub>2</sub>/kg para as cinco emulsões (2011).

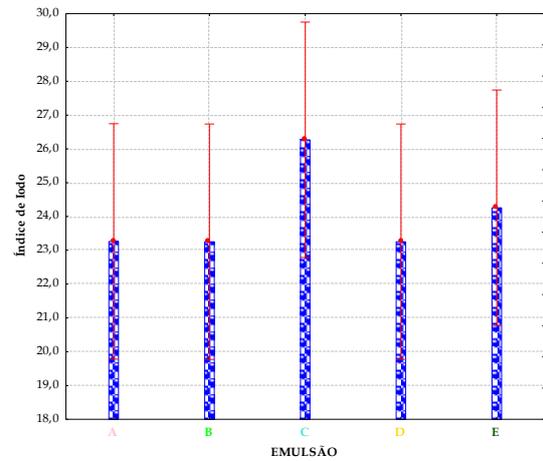


Figura IV.6: Índice de Iodo em mEq. g I/kg para as cinco emulsões (2011).

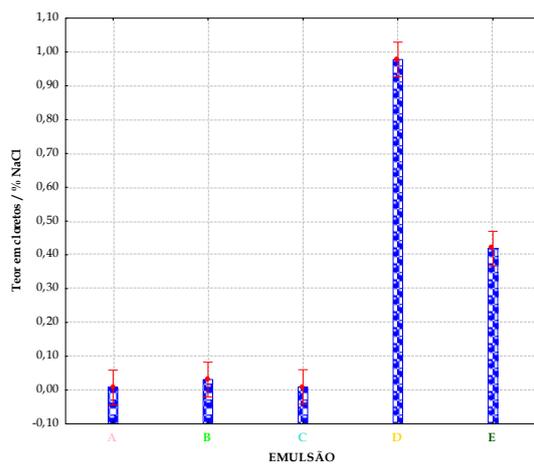


Figura IV.7: Teor de cloretos % NaCl para as cinco emulsões (2011).

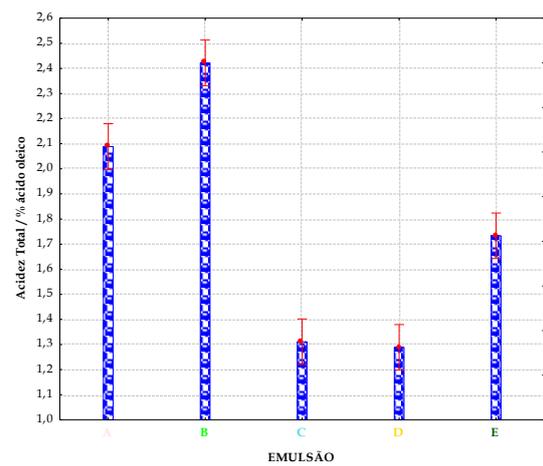


Figura IV.8: Acidez total % ácido oleico para as cinco emulsões (2011).



---

**Contactos:**

Universidade de Évora  
**Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA**  
Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94  
7002-554 Évora | Portugal  
Tel: (+351) 266 706 581  
Fax: (+351) 266 744 677  
email: [iifa@uevora.pt](mailto:iifa@uevora.pt)