

Aplicação da Reologia ao Estudo de Emulsões

Profa. Dra. Cynthia Ditchfield

Trabalhos consultados

Advances in Colloid and Interface Science 151 (2009) 1–23



Contents lists available at ScienceDirect

Advances in Colloid and Interface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cis



Rheology of emulsions

Svetlana R. Derkach

Murmansk State Technical University, 13, Sportivnaya str., Murmansk, 13183010, Russia

Received: 30 March 2019 | Revised: 6 May 2019 | Accepted: 10 May 2019

DOI: 10.1111/jtxs.12444

INVITED REVIEW

Journal of
Texture Studies

WILEY

A review of the rheological properties of dilute and concentrated food emulsions

Yuqing Zhu¹ | Hongxia Gao¹ | Wei Liu¹ | Liqiang Zou¹ | David Julian McClements² 

TAWEBINARS

Applying Rheo-Microscopy to Understand The Rheology of Suspensions & Emulsions



Reologia de emulsões

- Emulsões – dispersão de gotículas de um líquido num meio líquido contínuo
- Sistema multicomponente
- Comportamento reológico observado está diretamente ligado a alterações na microestrutura do material
- Semelhanças e diferenças com suspensões (dispersões de partículas em meios líquidos)
- Deformação das gotículas
- Curva de fluxo e varredura oscilatória

Reologia de emulsões diluídas

- Equação de Einstein (dispersões diluídas)

$$\eta = \eta_c (1 + 2.5\phi)$$

- Modificação da equação de Einstein

$$\eta = \eta_c \left(1 + \frac{2 + 5\lambda}{2(1 + \lambda)} \phi \right)$$

η é a viscosidade da dispersão coloidal, η_c é a viscosidade da fase contínua, ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa, λ é a razão entre a viscosidade da fase dispersa e fase contínua

Reologia de emulsões diluídas

- A deformação das gotículas submetidas ao cisalhamento é resistida pela pressão de Laplace que aumenta com o aumento da tensão interfacial e a diminuição do tamanho das gotículas
- Caráter elástico do comportamento reológico das emulsões

$$G^*(\omega) = G_C^*(\omega) [1 + 5\Phi H^*(\omega)] \quad H^*(\omega) = \frac{[G_D^*(\omega) - G_C^*(\omega)] [19G_D^*(\omega) + 16G_C^*(\omega)] + (4\gamma/R) [5G_D^*(\omega) + 2G_C^*(\omega)]}{[2G_D^*(\omega) + 3G_C^*(\omega)] [19G_D^*(\omega) + 16G_C^*(\omega)] + (40\gamma/R) [G_D^*(\omega) + G_C^*(\omega)]}$$

Em que: G^* é o módulo complexo, os subscritos c e D se referem às fases continua e dispersa, ω é a frequência oscilatória, γ é a tensão interfacial

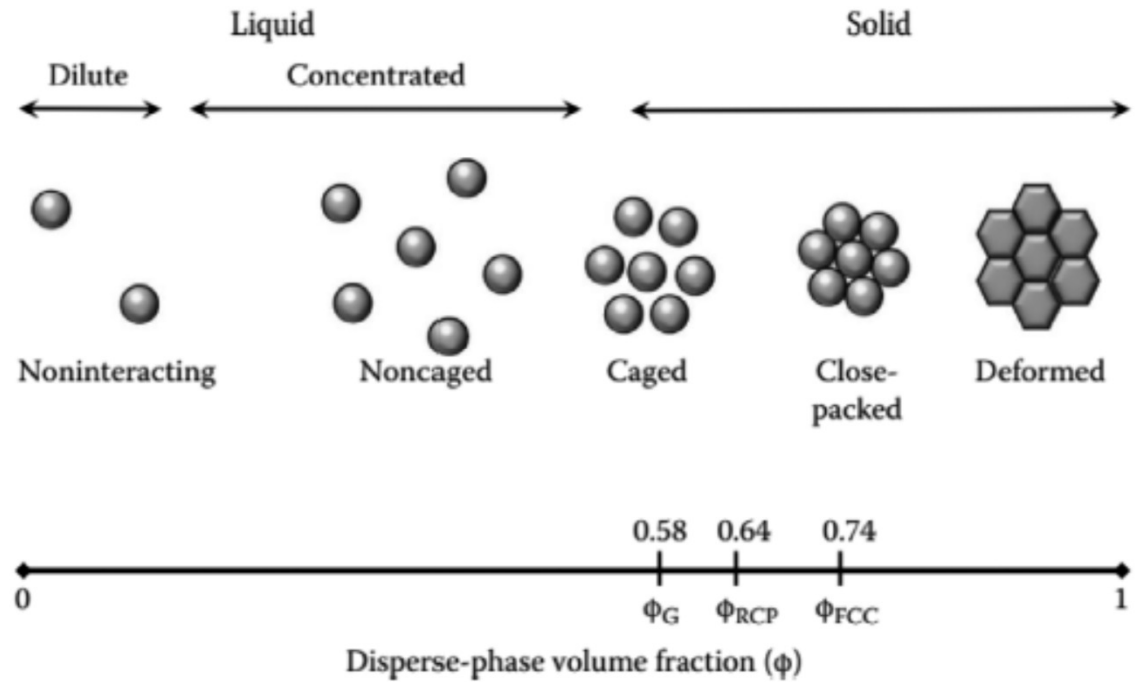
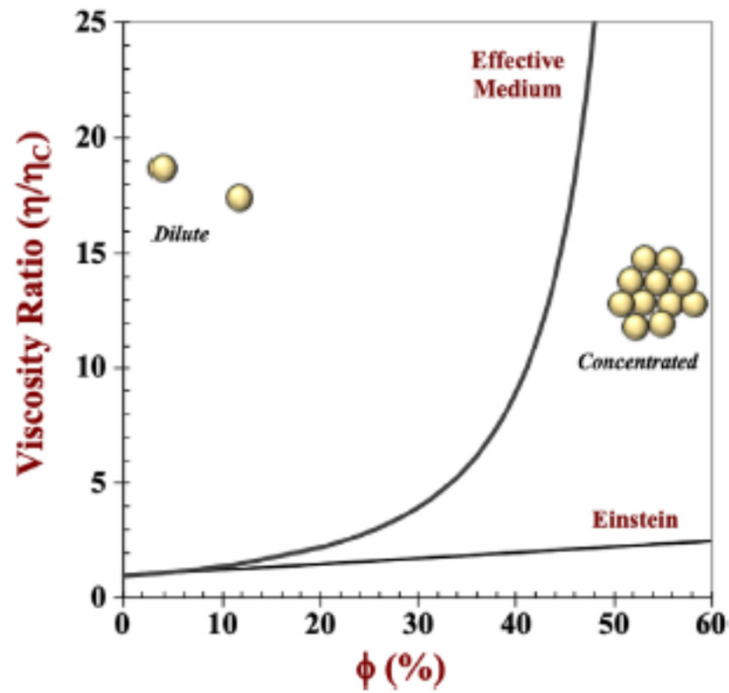
Reologia de emulsões diluídas

- Movimentação de gotículas (ou partículas sólidas) em condições isotérmicas: movimento Browniano ou forças hidrodinâmicas do escoamento
- Número de Peclet – razão entre estes dois fatores

$$Pe = \frac{\eta \dot{\gamma}}{k_B T / R^3}$$

Em que: η é a viscosidade, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e R é o raio da esfera

Viscosidade de emulsões



Reologia de emulsões concentradas

- Interação entre as gotículas
- Viscosidade aparente maior que o predito pela equação de Einstein
- Maior dissipação de energia
- $\phi = 0,58$ “caged” ou “jammed”
- $\phi = 0,64$ “random close-packed”
- $\phi = 0,74$ “face-centered cubic”
- Estrutura tridimensional ocupa todo o volume – percolação

Reologia de emulsões concentradas

- Viscosidade de emulsões concentradas (equação de Tadros)

$$\eta = \eta_c [1 - (\phi/\phi_p)]^{-[\eta]\phi}$$

Em que: η é a viscosidade, η_c é a viscosidade da fase continua, ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa, ϕ_p é a fração volumétrica de máximo empacotamento da fase dispersa, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca

Reologia de emulsões

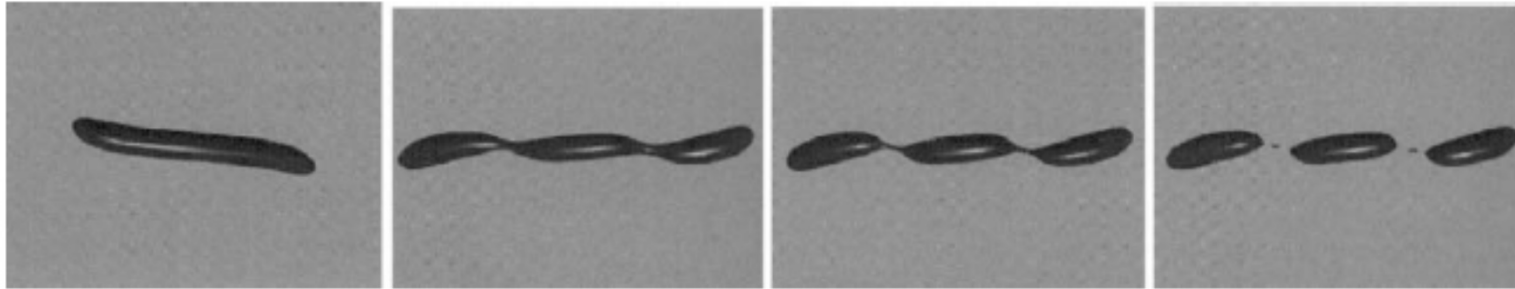


Fig. 15. Sequence of stages of deformation of a liquid drop in flow of an emulsions. Numerical modelling. $Ca = 0.4$; $Re = 2$. (From [72], Fig. 11, with kind permission of Springer Science + Business media).

$$Ca = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\sigma / R} \qquad Re = \frac{Vd}{\nu}$$

Em que: η_0 é a viscosidade da fase contínua, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, σ é a tensão interfacial, R é o raio da gotícula, V é a velocidade de escoamento, d é o diâmetro da gotícula e ν é a viscosidade cinemática

Reologia de emulsões concentradas

- Gotículas submetidas ao escoamento se transformam em elipsoides com raios R_{\max} e R_{\min}
- Grau de alongação ou de assimetria
- Quando o escoamento cessa ocorre a relaxação da deformação

$$D = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}}$$

$$D = D_0 e^{-t/\theta} \quad \text{modelo de Maxwell}$$

Em que: D_0 valor máximo de deformação atingido e θ é o tempo característico de relaxação

Reologia de emulsões altamente concentradas

- Emulsões com $\phi > 0,71$
- Empacotamento elevado com transformação das esferas em polígonos
- Impor pressão externa (equivalente à pressão osmótica Π) maior que a pressão de Laplace
- O trabalho é igual à energia armazenada dada pelo aumento da área superficial (S) da gotícula devido a sua deformação

$$-\Pi dV = \gamma dS$$

$$\Pi = \gamma \phi^2 d(S/V) / d\phi$$

Em que: V é o volume e γ é a tensão interfacial

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Propriedades da fase contínua
 - ✓ A viscosidade da emulsão é proporcional à viscosidade da fase contínua
 - ✓ Modificar o comportamento da fase contínua pela adição de espessantes ou gelificantes (hidrocoloides como um polissacarídeo ou proteína)
 - ✓ Funcionam também como estabilizantes
 - ✓ Podem causar agregação de gotículas para sistemas de menor viscosidade e mais diluídos

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Propriedades da fase contínua
 - ✓ pH e força iônica da fase contínua alteram o comportamento reológico pela interferência com as interações eletrostáticas entre as gotículas
 - ✓ Aumento da viscosidade com maior atração entre as gotículas
 - ✓ Emulsificantes não adsorvidos (surfactantes, fosfolipídios, proteínas) sofrem alterações estruturais com o aumento da concentração que podem afetar a viscosidade da emulsão

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Fração volumétrica da fase dispersa
 - ✓ Viscosidade tende a aumentar com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa
 - ✓ Para um valor fixo da fração volumétrica viscosidade tende a aumentar de acordo com a atração entre as partículas
 - ✓ Efeito maior para maiores frações volumétricas
 - ✓ Valores baixos de fração volumétrica comportamento Newtoniano
 - ✓ Valores altos comportamento afinante (“shear-thinning”) e/ou viscoelástico

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Tamanho das gotículas
 - ✓ Gotículas pequenas podem ter uma fração volumétrica efetiva maior
 - ✓ Distância média entre gotículas diminui para gotículas menores aumentando a interação entre elas e resultando em maior viscosidade
 - ✓ Para menores gotículas o movimento Browniano domina em baixas taxas de deformação e a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Tamanho das gotículas
 - ✓ Emulsões floculadas a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação pela deformação e ruptura das estruturas
 - ✓ Diminuição do tamanho de gotículas causa aumento da viscosidade aparente, do módulo de armazenamento e comportamento afinante com o aumento da taxa de deformação
 - ✓ Em emulsões concentradas a polidispersidade resulta em menor viscosidade do que para uma emulsão monodispersa

Fatores que afetam a reologia das emulsões

- Agregação das gotículas – coalescência e floculação
 - ✓ Coalescência influencia pouco a viscosidade
 - ✓ Coalescência parcial e floculação aumentam a viscosidade por conta da água aprisionada entre os agregados
 - ✓ Emulsões floculadas aumentam a viscosidade de acordo com maior fração de gotículas floculadas, maior interação entre as partículas e flocos mais abertos
 - ✓ Diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação depende do tipo de floco

Conclusão

- O comportamento reológico das emulsões pode indicar o nível de interação entre as gotículas e seu estado de agregação
- A composição, a estrutura e as interações entre as gotículas afetam o seu comportamento reológico
- Emulsões diluídas tem comportamento reológico mais próximo do Newtoniano e tendem a exibir viscosidades menores
- Emulsões concentradas apresentam elevadas viscosidades e comportamentos não Newtonianos e viscoelasticidade
- Comportamento de emulsões reais pode ser bastante complexo