

# 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](http://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 Zhu<sup>1</sup> | Hongxia Gao<sup>1</sup> | Wei Liu<sup>1</sup> | Liqiang Zou<sup>1</sup> | David Julian McClements<sup>2</sup> 



**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

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

$\eta$  é a viscosidade da dispersão coloidal,  $\eta_c$  é a viscosidade da fase contínua,  $\phi$  é a fração volumétrica da fase dispersa,  $\lambda$  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,  $\omega$  é a frequência oscilatória,  $\gamma$  é a tensão interfacial

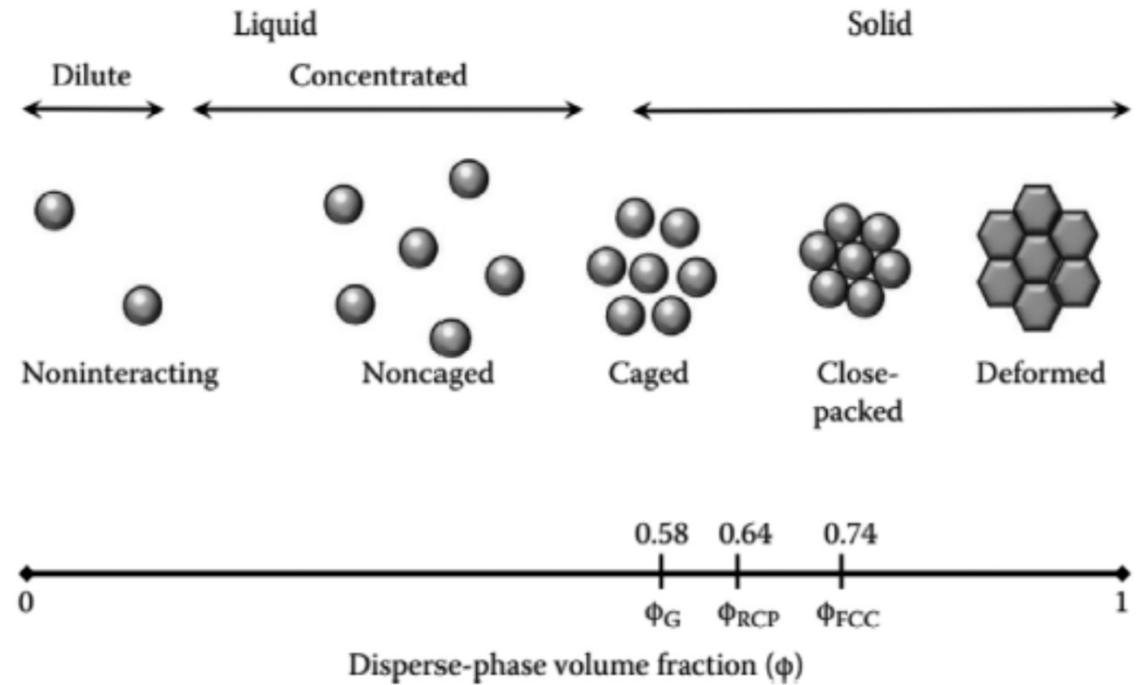
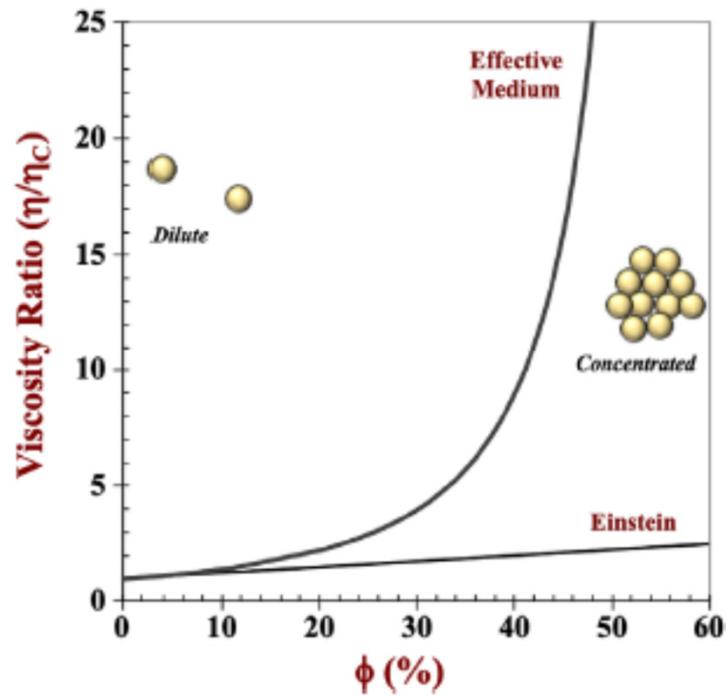
# Reologia de emulsões diluídas

- 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:  $\eta$  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

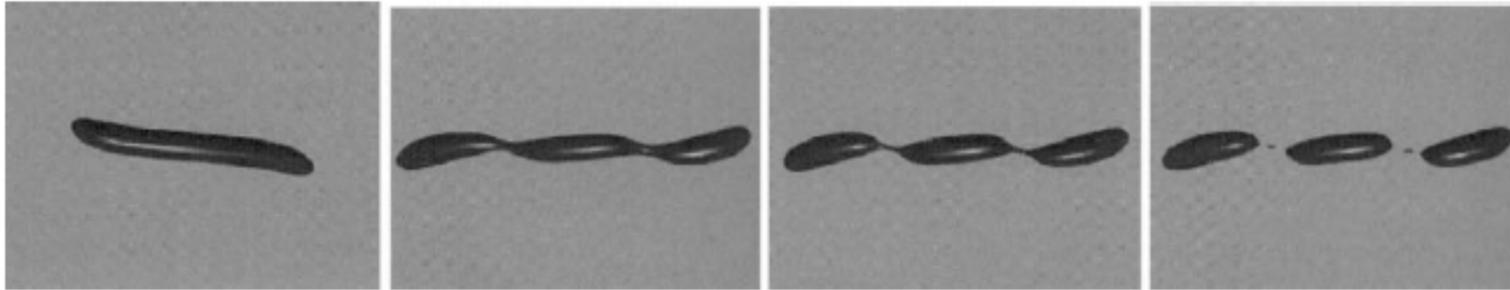
# Reologia de emulsões concentradas

- Viscosidade de emulsões concentradas (equação de Tadros)

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

Em que:  $\eta$  é a viscosidade,  $\eta_c$  é a viscosidade da fase continua,  $\phi$  é a fração volumétrica da fase dispersa,  $\phi_p$  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:  $\eta_0$  é a viscosidade da fase contínua,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação,  $\sigma$  é a tensão interfacial,  $R$  é o raio da gotícula,  $V$  é a velocidade de escoamento,  $d$  é o diâmetro da gotícula e  $\nu$  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  $\theta$  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  $\Pi$ ) 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  $\gamma$  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