

LICENCIATURA
ENGENHARIA ALIMENTAR

REOLOGIA E ESTRUTURA DOS ALIMENTOS
ANO LETIVO 2022/22

Transições de Fase

Estado Vítreo

Docente: Isabel Maria Nunes de Sousa



Isabel Sousa 22

Transições de fase: estado vítreo e de borracha

SUMÁRIO

- ▣ Características gerais dos alimentos
- ▣ Estado Físico dos alimentos
- ▣ Transição de fase - estado vítreo
- ▣ Temperatura da transição vítreo - T_g
- ▣ Métodos de determinação da T_g
- ▣ Exemplo prático
- ▣ Fenómenos de sobreposição
Tempo/temperatura
- ▣ Transições de fase: vítreo; borracha; líquido
- ▣ Processos de imobilização de moléculas em alimentos
- ▣ Plastificantes - água
- ▣ Importância do estado vítreo nos alimentos
- ▣ Casos de estudo

O que têm em comum estes alimentos?

- ▣ bolachas
- ▣ rebuçados
- ▣ batata frita
- ▣ tiras de milho



- ▣ Quebradiços como o vidro
- ▣ Longo tempo de prateleira se bem embalados

Estado Físico dos Alimentos

Os alimentos podem encontrar-se em diversos estados:

□ Sólidos cristalinos

- moléculas dispostas ordenadamente em posições fixas num determinado arranjo geométrico espacial



□ Vidro

- moléculas estão rigidamente posicionadas mas desordenadas



□ Borracha

- moléculas dispostas no espaço ao acaso, com ligações, mas muito móveis, sólidos brandos (soft solids), plasticidade



□ Líquido

- moléculas sem disposição ordenada no espaço e não ligadas em posições rígidas



Características dos Alimentos

- Sistemas complexos compostos maioritariamente por polímeros naturais:

- Proteínas
- Polissacáridos
- Gorduras
- Açúcares
- Água



- As transições de fase são alterações no estado físico dos materiais que têm um efeito significativo sob as suas propriedades físicas
- A água afeta significativamente o estado físico e as propriedades dos alimentos
- Os efeitos do tempo e da temperatura podem sobrepor-se

TRANSIÇÕES DE FASE

Sólido cristalino > Vítreo > Borracha > Líquido

Calor ?
Humidade ?

Estado vítreo

Características do vidro - Textura?
- Conservação?

O que é um vidro: sólido ou líquido?

Temperatura de transição vítrea

A água como plastificante

A importância do estado vítreo

O fenómeno de sobreposição tempo/temperatura

A importância do estado vítreo nos alimentos

Conservação pelo frio

Secagem

Fritura



Estado Vítreo

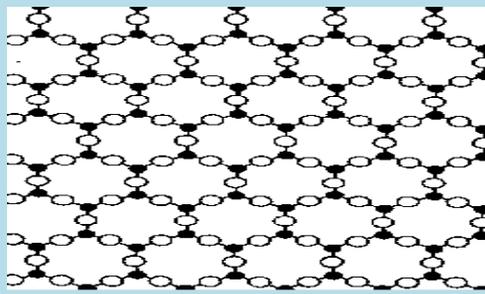
Isabel Sousa 22

- Os materiais apresentam uma textura quebradiça
- Longo tempo de prateleira se bem embalados à temperatura adequada



Estado Vítreo

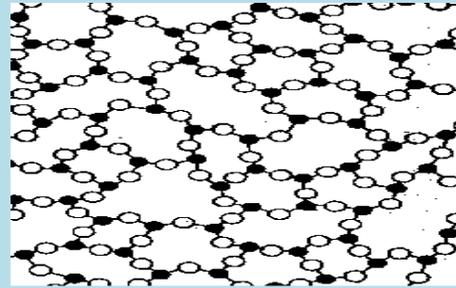
- Está presente em alimentos congelados
 - A uma dada temperatura, as moléculas estão completamente imobilizadas, o que garante a conservação dos materiais
- A quantidade de água presente no alimento faz uma grande diferença no seu estado físico
- Quando os alimentos deixam o estado vítreo, amolecem e perdem tempo de conservação.



ORGANIZAÇÃO

Arranjo molecular num sólido cristalino e num sólido amorfo

Em ambos os casos as moléculas estão imobilizadas no espaço



DESORGANIZAÇÃO

- ▣ Líquido arrefecido abaixo do seu ponto de fusão
- ▣ **Lentamente**
 - Formam-se cristais e passa a sólido com organização molecular interna
- ▣ **Rapidamente**
 - A viscosidade aumenta muito e pode não haver tempo para se formarem as estruturas ordenadas – os cristais. Fica um líquido muito viscoso ou um sólido amorfo. As moléculas, embora desordenadas ficam imobilizadas e suficientemente coesas para apresentarem rigidez. **É um líquido superarrefecido, ou um sólido amorfo ou um VIDRO**

▣ Sólido cristalino

▣ Sólido amorfo

IMOBILIDADE DAS MOLÉCULAS

Moléculas imobilizadas praticamente não reagem

O cristal e o vidro são muito estáveis.

RESUMINDO:

Sólidos cristalinos: as moléculas estão dispostas ordenadamente em posições fixas num determinado arranjo geométrico espacial.

Líquidos: as moléculas não têm uma disposição ordenada no espaço e não estão ligadas em posições rígidas.

Vidros: as moléculas estão rigidamente posicionadas mas desordenadamente.

TRANSIÇÕES DE FASE

A transição de líquido para sólido é termodinâmica, modificam-se as propriedades do material e liberta-se o calor latente de fusão, i.e., o cristal é energeticamente mais favorável que o líquido abaixo do ponto de fusão.

A transição da fase líquida para a fase vítrea, passa pelo estado de borracha não liberta calor latente, é puramente cinética, i.e., as moléculas vão perdendo mobilidade, passam pelo estado de borracha até ao vidro amorfo, sem ordem, não têm energia suficiente para ultrapassar a barreira da energia potencial requerida para o posicionamento das moléculas em arranjos espaciais organizados. As moléculas ficam em posições fixas, mas ao acaso.

São fases metastáveis, se fôr uma única substância e se não existirem impurezas a interferir, em princípio um vidro pode tornar-se um cristal a qualquer momento.

A temperatura a que se dá a imobilização das moléculas é a T_g ,
TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Transição Vítrea e T_g

- ✓ Um material está no estado vítreo quando tem uma estrutura molecular semelhante à de um líquido, mas na qual as moléculas apresentam uma mobilidade muito reduzida, aproximando-se assim de um sólido.
- ✓ **É um sólido amorfo**
- ✓ A temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura á qual se dá a imobilização das moléculas.

O fenómeno de transição vítrea é acompanhado de uma
variação brusca de várias propriedades físicas:

- Redução da mobilidade molecular
- Capacidade calorífica
- Viscosidade
- Textura
- Contração de volume



Métodos de determinação da T_g

- ✓ Ressonância magnética nuclear (RNM): mede a **mobilidade** das moléculas;
- ✓ Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC): determinação da variação do estado energético do material através do **calor específico** do sistema;
- ✓ Reómetro – T_g é acompanhada da subida da **viscosidade** (G'') e, conseqüentemente da descida de G' , havendo um pico na tangente de δ ;
- ✓ Dilatometria – determinada pela contração do **volume**.

Exemplo Prático

- ✓ Quando se coloca carne no congelador, esta vai congelando progressivamente, tornando-se a água e a gordura cada vez mais viscosas ficando as moléculas cada vez mais imobilizadas, ocorrendo a transição de fase
- ✓ do estado de borracha para o estado vítreo.



Sobreposição Tempo/Temperatura

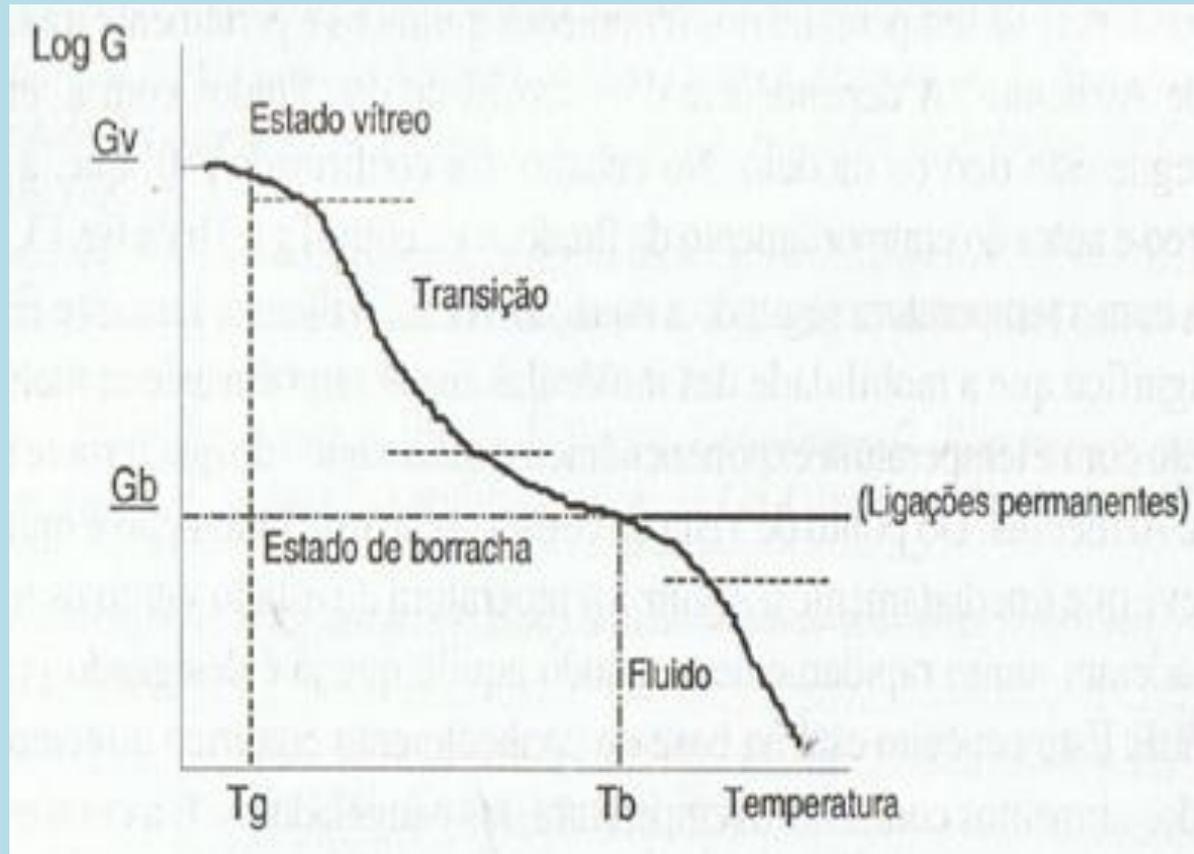


- Tratando-se duma transição de fase metastável, eminentemente cinética, para a mesma Temperatura, vai depender do tempo:

Questão principal é a mobilidade das moléculas!!

- ✓ Se a escala de tempo for curta, não há tempo para o material se ajustar, partindo-se, sendo por isto um material quebradiço (G elevado).
- ✓ Se a escala de tempo for longa, há acomodação da deformação e relaxação da tensão, tornando-se o material mais maleável adquirindo um estado de borracha, em que no limite, poderá ocorrer escoamento, por se encontrar no estado líquido

Transição de Fase



Variação do módulo viscoelástico tangencial (medida da rigidez do material) com a temperatura para um polímero não cristalino.

Processos de imobilização das moléculas em alimentos

- Arrefecimento
 - ✓ Por exemplo, por congelação.

- Redução da água por Secagem (fritura)
 - ✓ Por aumento da concentração do material;
 - ✓ Por diminuição do teor de água e da T_g .

Plastificantes

A importância da água

Para a mesma temperatura

se aumentar o teor em água aumenta a mobilidade das moléculas

Se aumentar o teor em água baixa a Tg

H %	Tg °C
2	220
10	90
22	30
30	0

Substâncias de baixo peso molecular baixam a Tg (água, glicerol, glucose, frutose, sorbitol, sacarose).

Substâncias de alto peso molecular aumentam a imobilidade do sistema e sobem a Tg (maltodextrinas, amido, polissacáridos)

Como imobilizamos as moléculas nos alimentos?

Arrefecemos ✓

✓ Secamos

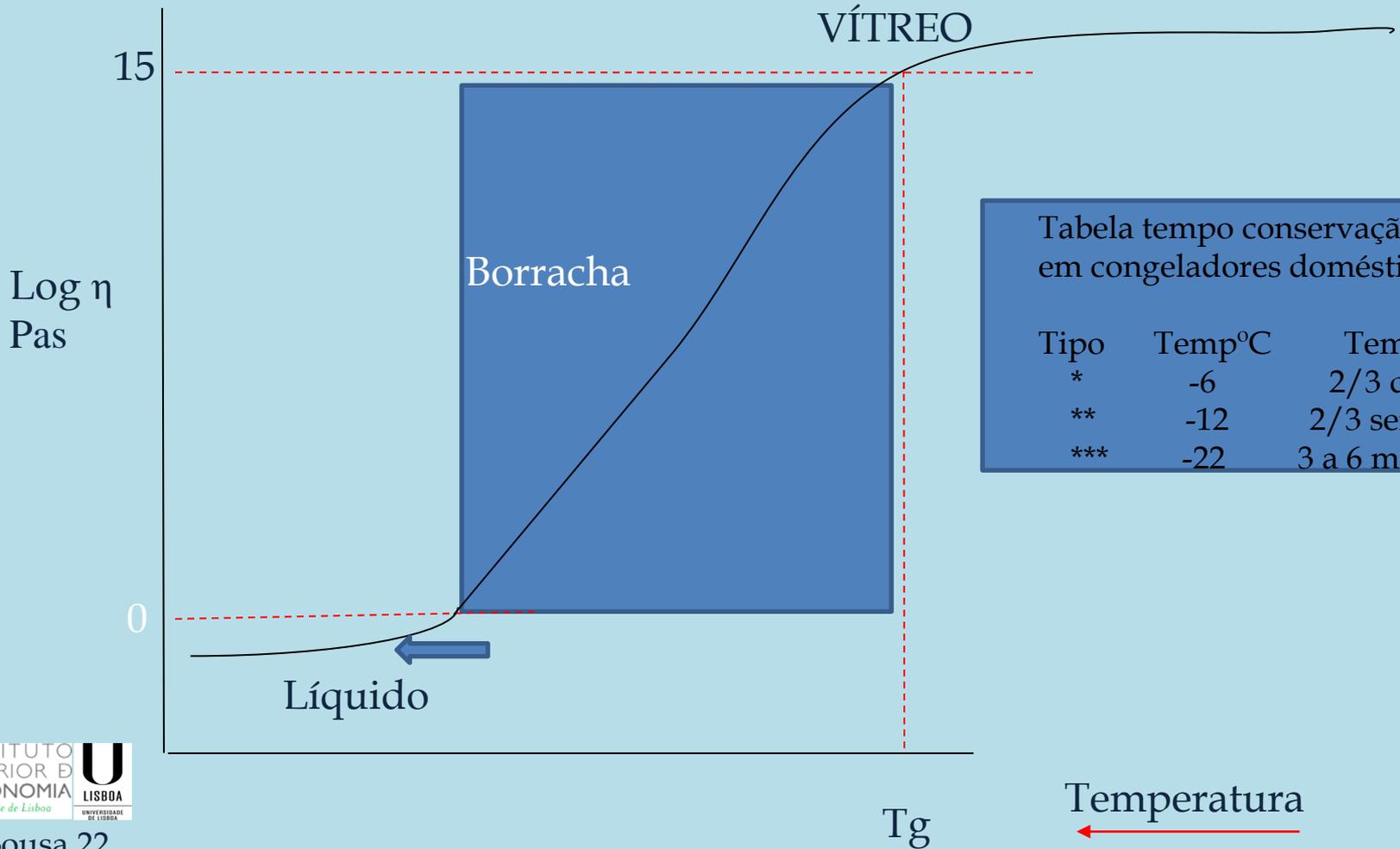


Tabela tempo conservação em congeladores domésticos

Tipo	Temp ^o C	Tempo
*	-6	2/3 dias
**	-12	2/3 semanas
***	-22	3 a 6 meses

A água como plastificante

Um plastificante é:

Uma substância de baixo peso molecular

(exemplos: água, glicerol, glucose, frutose, sorbitol, sacarose,...)

↓
Diminuição da T_g

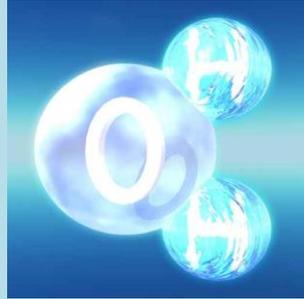
↓
Aumenta a mobilidade das moléculas

↓
Aumenta a deformabilidade dos produtos onde está presente

Ou seja, o material deixa de ser quebradiço e passa a estar mole e o seu tempo de prateleira diminui

estado vítreo

estado borracha



A água como plastificante

Exemplo:

Bolacha acabada de retirar da embalagem (que se encontrava fechada)

- ▣ Características: quebradiça / crocante, longo tempo de prateleira, alimento seco

Bolacha fora da embalagem durante uns dias

- Características: mole, tempo de prateleira mais baixo que o da bolacha acabada de retirar da embalagem

Porquê?

Adquiriu humidade

Plastificante: água

Importância do estado vítreo nos alimentos

- ✓ Sendo a mobilidade das moléculas muito reduzida no estado vítreo, esta característica irá determinar a qualidade sensorial de certos alimentos e a sua conservação.
- ✓ Alimentos **crocantes** e possibilitando um **longo tempo de prateleira** desde que os produtos sejam bem embalados.

Importância do estado vítreo nos alimentos

- ▣ Para dois alimentos à mesma temperatura:
 - Maior teor de H₂O
 - ↓
 - Maior mobilidade das moléculas
 - ↓
 - Mais baixa é a T_g

Ex: A conservação de alimentos com teores de H₂O superiores a 30% implica congelamento.

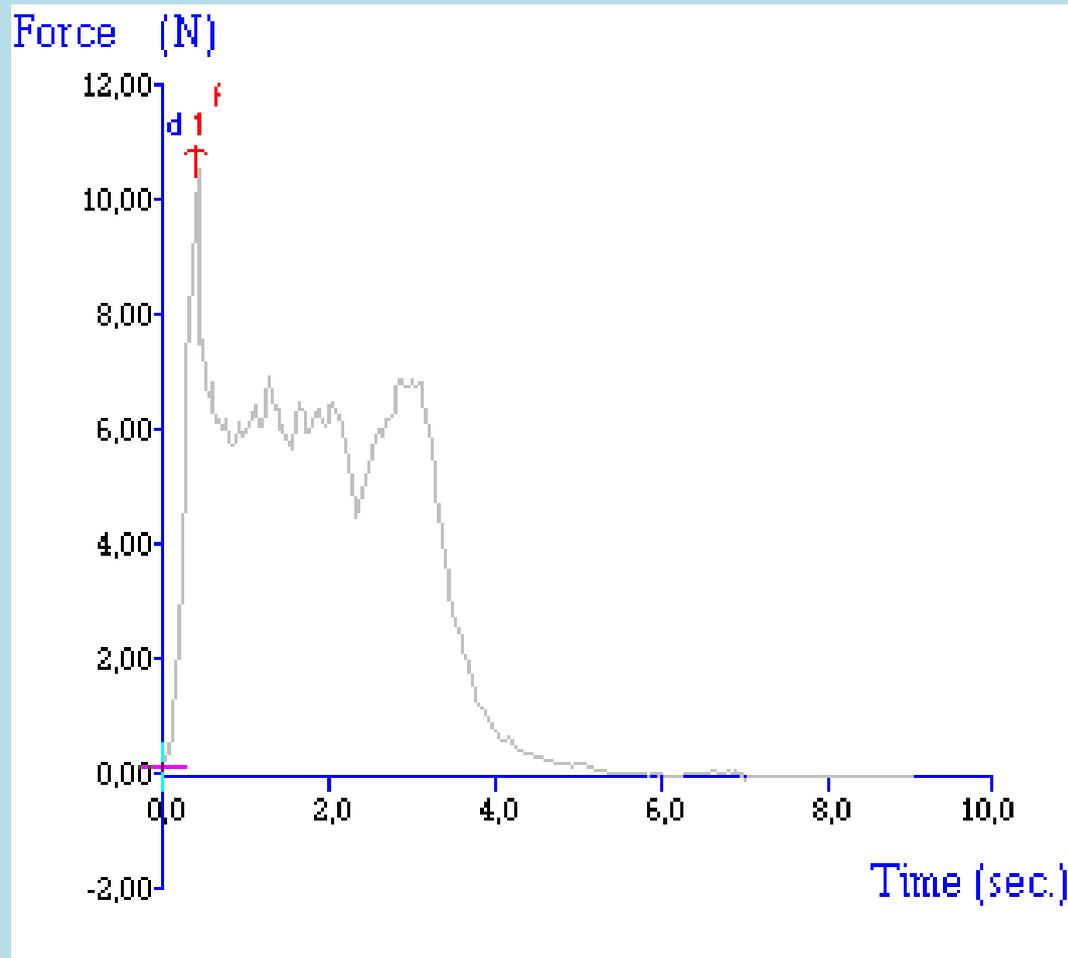
Exemplos de determinação do estado vítreo em bolachas

- ▣ Trabalho de doutoramento da Doutora Fátima Piteira 2006

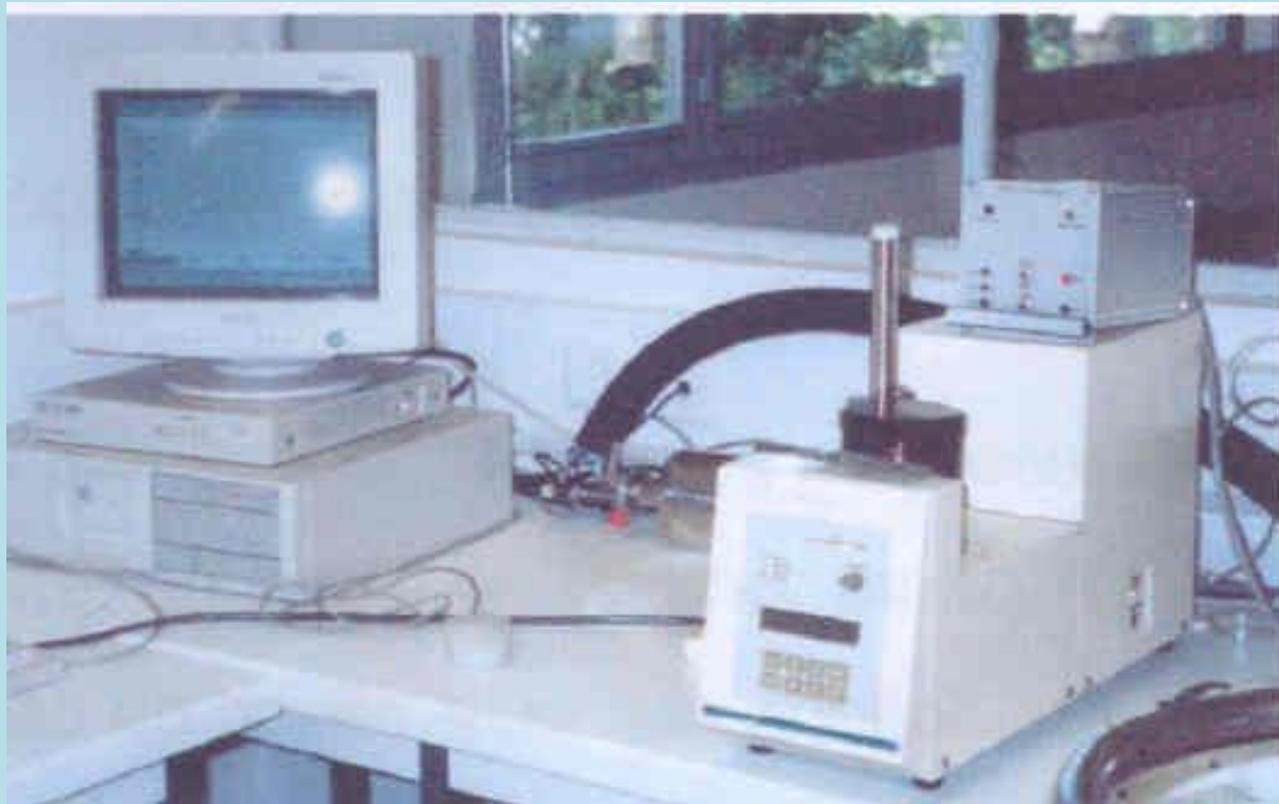
Texturómetro do tipo TA-XT2 da “Stable Microsystems”



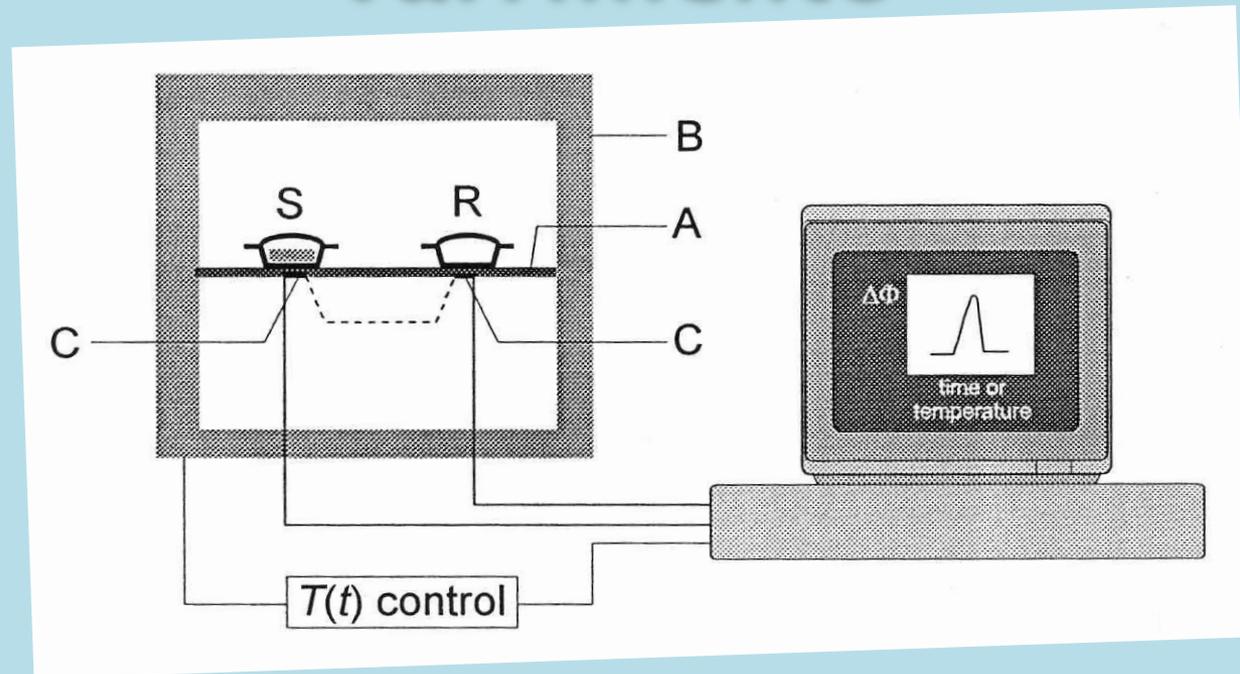
Texturograma obtido no ensaio de penetração em bolacha



DSC usado nos ensaios de calorimetria SHIMADZU, modelo DSC-50



Representação esquemática do calorímetro diferencial de varrimento



DSC - Differential Scanning Calorimetry
Calorimetria Diferencial de Varrimento.

Mede a energia calorífica absorvida ou libertada durante o aquecimento ou arrefecimento de uma substância, em relação a uma amostra de referência.

Termograma de DSC em torno da transição de estado vítreo

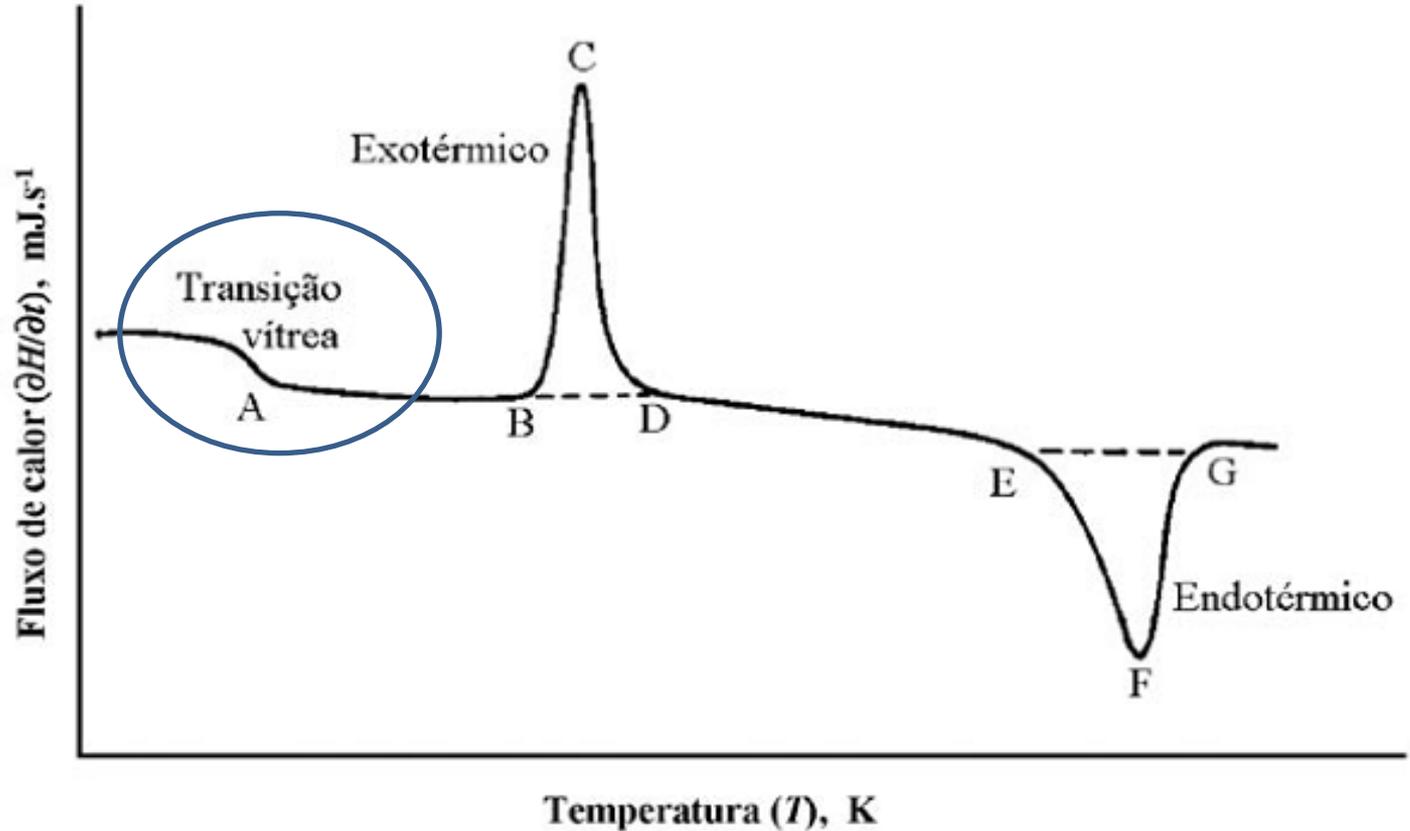
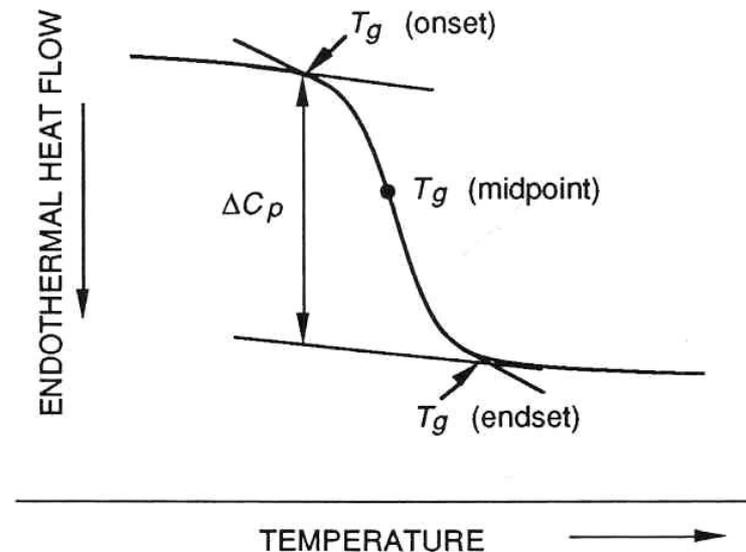


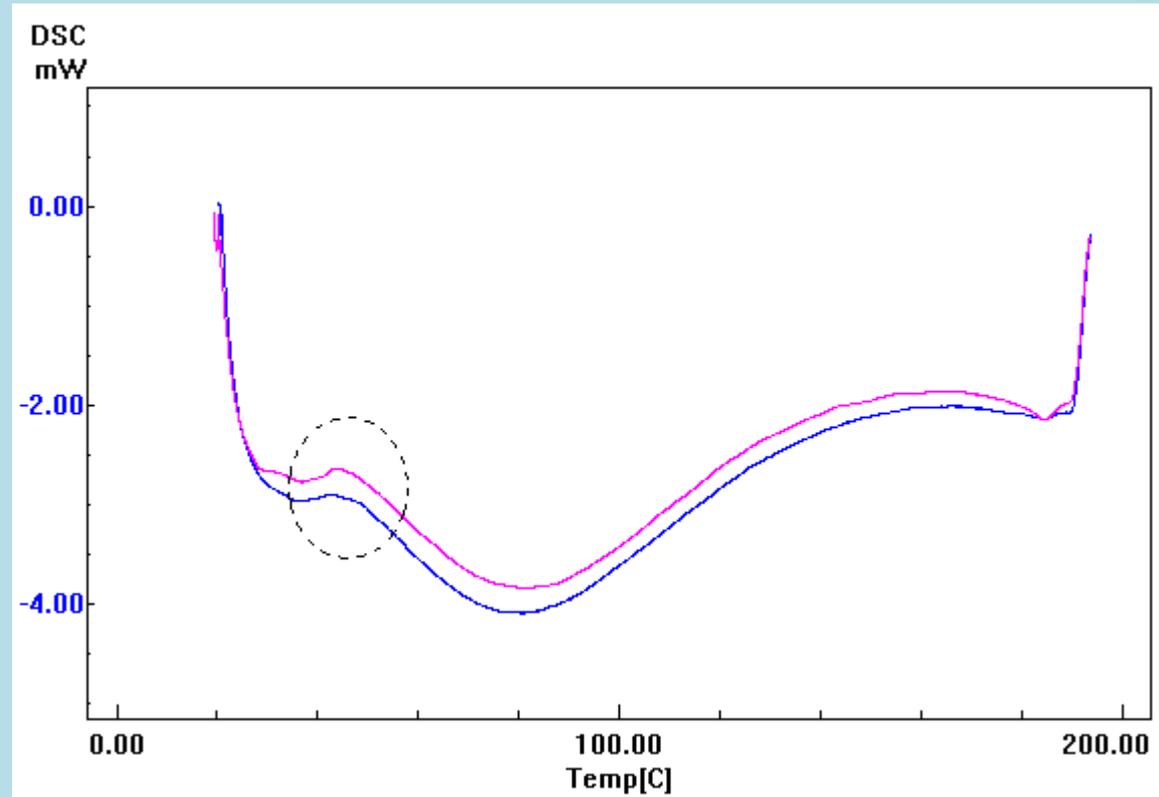
Figura 2 Curva genérica de DSC para um composto polimérico. $\partial H/\partial t$ corresponde ao fluxo de energia calorífica (adaptado de [3]).

Ampliando na zona da transição

66 Phase Transitions in Foods



Termogramas de DSC das bolachas com fibra de ervilha (___ 6% e ___ 8%) mostrando a Tg.



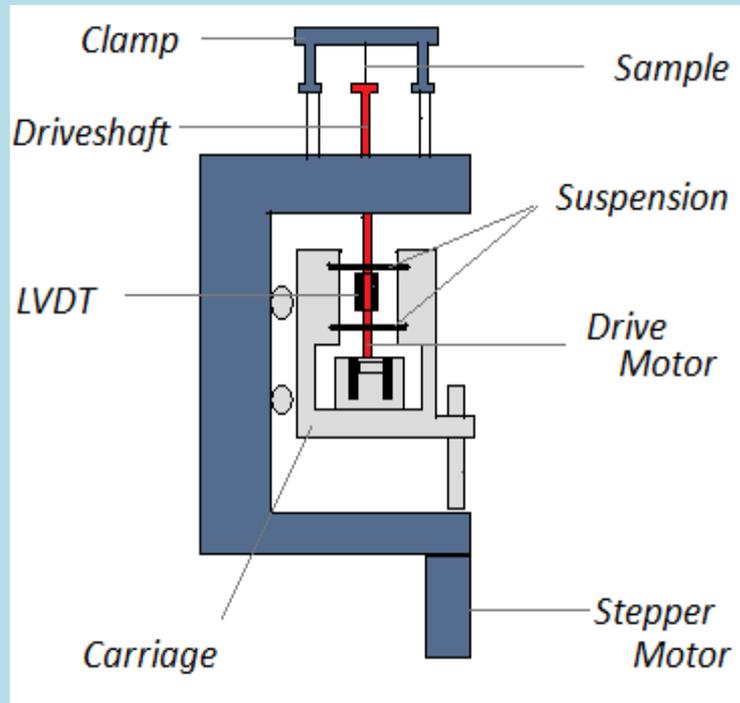
cápsulas de alumínio de 30 μ l de capacidade, fechadas hermeticamente
referência uma cápsula vazia

fluxo de azoto de 22 ml/min no aquecimento.

Temperatura ambiente até um máximo de 250 °C

3 réplicas (mínimo)

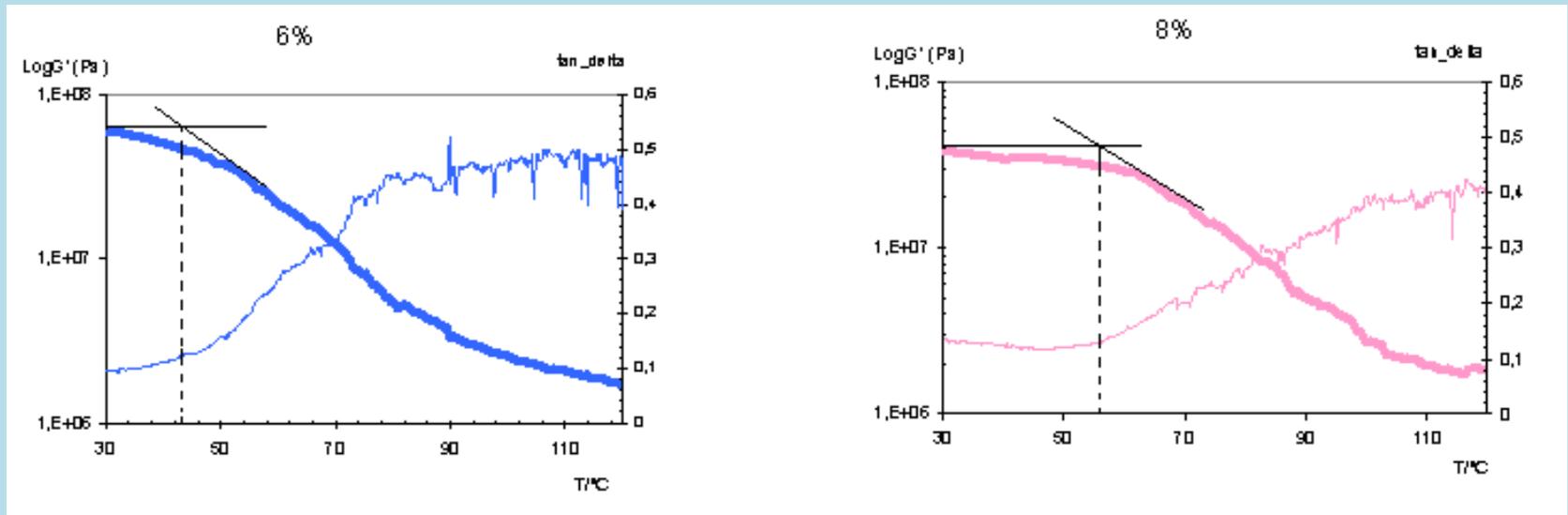
Dynamic Mechanical Thermal Analysis - DMTA



Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)



Variações no módulo conservativo E' e dissipativo E'' , em materiais amorfos, como função da temperatura



Termogramas de DMTA das bolachas com fibra de ervilha (___ 6 e ___ 8%) mostrando a T_g a aumentar (42 – 57 $^\circ\text{C}$) com a incorporação de fibra (macromoléculas).

Conclusões

- ▣ A T_g , temperatura de transição vítrea varia com a velocidade de arrefecimento;
- ▣ Com o aumento da temperatura um alimento pode passar do estado vítreo, ao de borracha (bolachas moles, batatas fritas moles, carne mole);
- ▣ Pequenas variações de humidade dão origem a grandes variações de mobilidade das moléculas;
- ▣ Substâncias de baixo peso molecular (plastificantes) baixam a T_g e substâncias de alto peso molecular (estruturantes - macromoléculas, polímeros) sobem a T_g .

O que deve ter aprendido:

- Os alimentos que se encontram no estado vítreo são quebradiços como o vidro e apresentam um longo tempo de prateleira
 - Exemplos: biscoitos, batatas fritas, cereais matinais, produtos congelados, etc.
- A transição vítrea é a transição de fase mais importante nos alimentos, pois está directamente ligada às alterações estruturais e determina o tempo de conservação e a textura (crocância) dos mesmos.
 - varia com a composição dos alimentos (principalmente com a concentração/ teor de água)
 - o conhecimento do comportamento dos alimentos em função da humidade é essencial
- A função dos **plastificantes** é aumentar a mobilidade molecular e, assim, antecipar as transições físicas
 - O plastificante mais importante nos alimentos é a água (glicerol, etc.)
- A função dos **estruturantes** é reduzir a mobilidade, aumentando a viscosidade
 - Polímeros (polissacáridos- ex: amido, proteínas: ex: gelatina)
- A melhor forma de conservar um alimento é baixar a temperatura e retirar a água (imobilizando as moléculas)