

CONCEITOS BÁSICOS DE REOLOGIA

SUA APLICAÇÃO A ALIMENTOS, COSMÉTICOS E EXCIPIENTES FARMACÊUTICOS

Célia Faustino, Ana F. Bettencourt, António Alfaia, Lídia Pinheiro*

Research Institute for Medicines (iMed.Ulisboa), Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa
lpinheiro@ff.ulisboa.pt

Introducing Students to Rheological Classification of Foods, Cosmetics, and Pharmaceutical Excipients Using Common Viscous Materials – *Rheological measurements are very important tools for the characterization of the flow and deformation of a material, as well as for optimization of the rheological parameters. The application and acceptance of pharmaceutical formulations, cosmetics, and foodstuffs depends upon their rheological characteristics, such as texture, consistency, or viscosity, which also influences their stability and bioavailability. This article describes a simple two hours laboratory procedure for the rheological characterization of some foods, cosmetics, and pharmaceutical excipients using a digital Brookfield viscometer. The experiment was designed to introduce basic rheological concepts to undergraduate Health Science students, such as Pharmacy and Biochemistry students, allowing them to perform viscosity measurements of ideal and nonideal fluids and to classify the flow behavior based on the experimental flow curves of common viscous materials.*

As medições reológicas constituem ferramentas valiosas, quer na caracterização do fluxo e deformação de um material, quer na otimização dos parâmetros reológicos. A aplicação e a aceitação das formulações farmacêuticas, cosméticos e produtos alimentares dependem das suas características reológicas, tais como a textura, a consistência, ou a viscosidade, as quais influenciam a estabilidade e a biodisponibilidade dos produtos referidos. Neste artigo, é descrito um procedimento laboratorial simples com a duração de duas horas para a caracterização reológica de alguns alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos, recorrendo a um viscosímetro digital de Brookfield. O procedimento experimental foi planeado no sentido de apresentar os conceitos básicos de reologia a estudantes universitários da área das Ciências da Saúde (1.º ciclo), tais como os estudantes de Farmácia e Bioquímica. Desta forma, são permitidas aos alunos a execução de medições viscosimétricas de fluidos ideais e não-ideais, e a classificação do fluxo com base nas curvas de fluxo de materiais viscosos de uso quotidiano.

INTRODUÇÃO

A reologia estuda o escoamento e a deformação da matéria [1-6]. O comportamento do fluxo encontra-se intrinsecamente associado à viscosidade do fluido, a qual descreve a sua resistência em escoar sob uma tensão aplicada. A viscosidade resulta da fricção interna entre camadas adjacen-

tes de fluido que se movimentam a diferentes velocidades. Num escoamento laminar, o gradiente de velocidade denomina-se velocidade de deformação em corte, e a força por unidade de área, criada ou produzida pelo fluxo, denomina-se tensão de corte. Na Tabela 1 são apresentados valores de referência de velocidades de deformação para alguns materiais e processos.

Tabela 1 – Níveis de velocidade de deformação em corte atingidas em alguns processos [3,4]

Processo	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	Aplicações
Sedimentação	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, tintas, especiarias em molhos para saladas
Extrusão	$10^0 - 10^2$	Polímeros, alimentos, sólidos deformáveis
Vazar um frasco	$10^1 - 10^2$	Alimentos, cosméticos, artigos de higiene pessoal
Mastigação e deglutição	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Revestimentos por imersão	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitaria
Mistura e agitação	$10^1 - 10^3$	Processamento alimentar, produção de líquidos
Escoamento em tubos	$10^0 - 10^3$	Processamento alimentar, fluxo sanguíneo
Escovar	$10^3 - 10^4$	Escovas de pintura, polidor de unhas, batom
Pulverização	$10^3 - 10^5$	Secagem por atomização
Fricção	$10^4 - 10^5$	Crems e loções para a pele
Lubrificação (motores)	$10^3 - 10^7$	Óleos minerais, gorduras

A razão entre a tensão de corte e a velocidade de deformação em corte corresponde à viscosidade do fluido. A tensão de corte vem expressa em unidades de pressão (pascal, Pa) e a velocidade de deformação na unidade recíproca do tempo (s^{-1}), de tal modo que a unidade SI da viscosidade é o pascal-segundo, Pa.s ($1 \text{ Pa.s} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A correspondente unidade da viscosidade no sistema cgs (centímetro-grama-segundo) é o poise ($1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa.s}$), sendo no entanto mais usado o seu submúltiplo centipoise ($1 \text{ cP} = 0,01 \text{ P} = 1 \text{ mPa.s}$) atendendo a que 1 cP é a viscosidade da água a 20°C .

No modelo de escoamento mais simples, a tensão de corte (σ) é diretamente proporcional à velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$) e a constante de proporcionalidade representa a viscosidade (η) do fluido, de acordo com a lei de Newton para o fluxo [1-3].

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Os fluidos são classificados como newtonianos ou não newtonianos, consoante obedecem ou não, respetivamente, à lei de Newton para o escoamento (equação 1). A viscosidade dos fluidos newtonianos é constante a uma dada temperatura (Tabela 2), sendo independente quer da tensão de corte aplicada, quer da velocidade de deformação em corte.

Tabela 2 – Viscosidades de alguns fluidos newtonianos comuns a 20°C [3,4]

Fluido	η/cP
Ar	0,018
Clorofórmio	0,58
Gasolina	0,7
Água	1,002
Etanol	1,200
Mercurio	1,554
Natas de café	10
Azeite	84
Óleo de rícino	986
Glicerol	1490
Mel	10000

A viscosidade dos fluidos não newtonianos (tensão de corte/velocidade de deformação) varia com a velocidade de deformação, sendo por isso referida como viscosidade aparente do fluido [1-3]. Estes fluidos podem ser classificados como reofluidificantes ou como reoessantes, se a viscosidade aparente diminuir ou aumentar com o aumento da velocidade de deformação, respetivamente. O comportamento reológico deste tipo de fluidos pode ser quantitativamente descrito pelo modelo de Ostwald-de-Waele, vulgarmente conhecido por Lei da Potência (equação 2), num intervalo alargado de velocidades de deformação [1-3,7-12]:

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde K é o índice de consistência (em Pa.s^n) e n (adimensional) o índice de escoamento; para os fluidos reofluidificantes $n < 1$ e para os fluidos reoessantes $n > 1$. No caso dos fluidos newtonianos, $n = 1$ e $K = \eta$. No limite das velocidades de deformação muito baixas e muito elevadas, a viscosidade dos fluidos não newtonianos é constante, designando-se esses dois valores limites como viscosidade limite para velocidade de deformação em corte nula (η_0) e viscosidade limite para velocidade de deformação em corte infinita (η_∞), respetivamente. Os valores típicos para os índices n e K para alguns materiais comuns encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros da Lei da Potência (n , K) para alguns materiais comuns [3,4]

Material	n	$K/\text{Pa.s}^n$
Concentrado de fruta	0,7	2
Amaciadores de tecidos	0,6	10
Polímero fundido	0,6	10000
Chocolate fundido	0,5	50
Fluido sinovial	0,4	0,5
Puré de maçã	0,3	10
Protetor solar	0,3	75
Pasta de dentes	0,3	300
Pasta de tomate	0,2	70
Creme para a pele	0,1	250
Lubrificante	0,1	1000

A classificação reológica baseia-se na curva de fluxo do fluido, isto é, na representação gráfica da tensão de corte em função da velocidade de deformação (Figura 1). Os fluidos newtonianos exibem uma relação linear entre a tensão de corte e a velocidade de deformação, enquanto que nos fluidos reofluidificantes e nos fluidos reoessantes se observam, respetivamente, desvios negativos e desvios positivos.

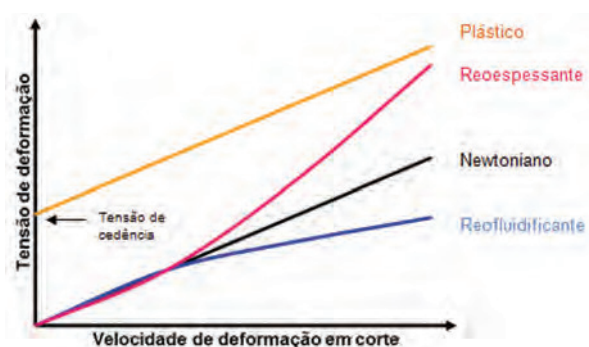


Figura 1 – Curvas de fluxo para fluidos reologicamente dependentes do tempo de deformação

As curvas de fluxo que não interseam a origem dos eixos, são características dos fluidos plásticos como o *ketchup*, o qual requer uma tensão de corte mínima denominada tensão

crítica ou tensão de cedência (σ_0) fundamental para o início do fluxo. Os valores típicos para a tensão de cedência determinados no *ketchup*, mostarda e maionese situam-se ao redor de 15, 60 e 90 Pa, respetivamente [3]. No caso dos fluidos não newtonianos, e para além da dependência da viscosidade em relação à velocidade de deformação, há ainda a considerar a dependência relativamente ao tempo. Neste último caso, há que distinguir dois tipos de comportamento: a tixotropia e a antitixotropia. A tixotropia descreve os fluidos cuja viscosidade diminui ao longo do tempo (para velocidade de deformação constante), e recuperam a sua viscosidade inicial após a supressão da tensão de corte aplicada [13]. A curva de fluxo de um fluido tixotrópico é caracterizada por uma ansa de histerese, uma vez que as curvas referentes à série de velocidades crescentes e à série de velocidades decrescentes não coincidem. O comportamento oposto e menos comum é denominado de antitixotropia ou tixotropia negativa. A classificação reológica do escoamento dos fluidos não newtonianos encontra-se resumida na Tabela 4.

viscosímetro rotacional de Brookfield aqui usado mede a resistência oferecida pelo fluido à rotação de uma agulha imersa, a qual é proporcional à viscosidade do fluido. As medições de viscosidade obtidas através dos viscosímetros de Brookfield são valores relativos, e dependem da geometria da agulha, velocidade rotacional, temperatura, tempo de medição e volume da amostra. O procedimento experimental tem a duração de cerca de 2 h, sendo efetuado por estudantes agrupados em pares e que selecionam três fluidos de um conjunto disponível de nove. Os estudantes são incentivados a escolher diferentes fluidos, possibilitando a análise de todos os fluidos e a comparação dos resultados obtidos no final da aula laboratorial. Pretende-se assim que os estudantes efetuem as medições viscosimétricas recorrendo ao viscosímetro de Brookfield, procedam à classificação reológica dos fluidos em estudo, e calculem os parâmetros reológicos a partir das curvas de fluxo obtidas.

Tabela 4 – Classificação reológica dos fluidos não newtonianos

Independentes do tempo de deformação	Reofluidificante: a viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de deformação em corte; exemplos: sangue, sumos concentrados de fruta, cremes e loções para a pele, champô.
	Reoespessante: a viscosidade aumenta com a velocidade de deformação em corte; exemplos: suspensões concentradas de amido de milho, misturas areia/água.
	Plástico: exibem uma tensão crítica ou tensão de cedência; exemplos: <i>ketchup</i> , pasta de dentes, creme para as mãos.
Dependentes do tempo de deformação	Tixotrópico: a viscosidade diminui com o tempo de deformação; exemplos: suspensões de argila, sangue, cremes.
	Antitixotrópico: a viscosidade aumenta com o tempo de deformação; exemplos: gesso, dispersões concentradas de látex.

A análise reológica é uma ferramenta importante a nível das indústrias alimentar, farmacêutica e cosmética, entre outras, sendo utilizada no controlo de qualidade de matérias-primas, produtos intermédios, produtos finais e processos de produção tais como a mistura, bombeamento, embalagem e preenchimento. A aceitação dos produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos por parte do consumidor depende igualmente das propriedades de fluxo do produto final, as quais são determinantes para o seu desempenho, incluindo a biodisponibilidade, estabilidade da formulação e tempo de prateleira [9–12].

DESCRIÇÃO GLOBAL DA EXPERIÊNCIA

O procedimento laboratorial que aqui se apresenta, foi projetado para iniciar os estudantes universitários da área das Ciências da Saúde (1.º ciclo) nos conceitos básicos de reologia, utilizando como materiais de estudo alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos de uso quotidiano. Neste contexto, poderá recorrer-se a um viscosímetro digital de Brookfield [14], o qual pode ser substituído por uma versão mais económica de funcionamento analógico. O

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais

Concentrado de sumo de fruta, iogurte líquido, iogurte sólido, champô, condicionador capilar, glicerol 85% m/m, carboximetilcelulose (CMC) 2% m/m, suspensão aquosa de bentonite 8% m/m, e suspensão concentrada de amido de milho 55% m/m em glicerol.

Equipamento

Viscosímetro digital de Brookfield (modelo LV DV-II+) e agulhas Brookfield LV1, LV2, LV3 e LV4.

Procedimento

Relativamente a cada material estudado, foram transferidos cuidadosamente 200 mL de amostra para um copo de vidro de 250 mL, de modo a evitar a formação de bolhas de ar. A agulha adequada foi escolhida com base nos valo-

res de viscosidade do fluido (previamente determinados), efectuando-se as medições viscosimétricas à temperatura ambiente (25 °C), a cada 60 s, para dez velocidades de corte seleccionadas no intervalo 0,5–100 rpm. Para cada fluido, procederam-se a medições em duplicado, considerando uma série de velocidades crescentes e outra série de velocidades decrescentes, de forma a avaliar a dependência do comportamento reológico em relação ao tempo. Os resultados experimentais foram registados pelos alunos, na forma de tabelas velocidade de corte/viscosidade numa folha de cálculo Excel.

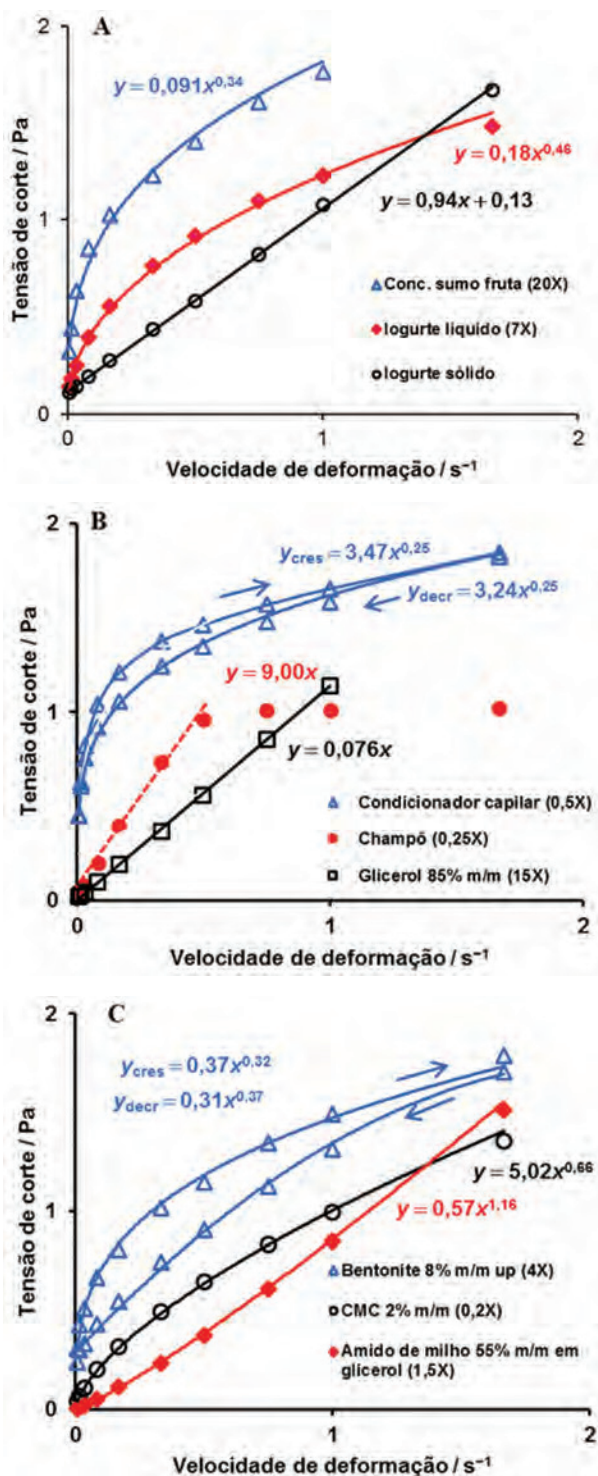


Figura 2 – Curvas de fluxo representativas dos fluidos estudados: alimentos (A), cosméticos (B) e excipientes farmacêuticos (C). As curvas exprimem os ajustes ao modelo da Lei da Potência

RISCOS E MEDIDAS DE SEGURANÇA

Todos os produtos alimentares, cosméticos e excipientes farmacêuticos utilizados no procedimento laboratorial descrito são substâncias não perigosas; contudo, os cosméticos podem ser irritantes para os olhos, e os excipientes farmacêuticos (em soluções ou em suspensões) podem ser irritantes para a pele e olhos. Os estudantes deverão assim usar bata, luvas e óculos e evitar o contato das amostras com a pele e olhos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentam-se as curvas de fluxo (representação da tensão de corte em função da velocidade de deformação em corte) obtidas numa experiência laboratorial representativa. As correspondentes curvas da viscosidade em função da velocidade de deformação em corte podem ser consultadas na literatura [17]. A partir das curvas de fluxo experimentais, os estudantes determinam os parâmetros da Lei da Potência, n e K (dados mostrados na Figura 2), mediante aplicação da análise de regressão por ajuste da lei da potência (folha de cálculo do Excel), discutindo os valores obtidos.

Produtos alimentares (Figura 2A)

O sumo concentrado de fruta e o iogurte líquido exibem um comportamento reofluidificante ($n < 1$), o qual tem sido referido na literatura para a maioria dos sumos concentrados de fruta [4]. O aumento da velocidade de deformação promove o alinhamento das partículas na direção do cisalhamento, conduzindo a uma menor resistência ao fluxo, e consequentemente, a uma diminuição da viscosidade.

No caso do iogurte sólido, a existência de uma tensão de cedência poderá ser devida à destruição da sua estrutura (necessária à ocorrência de fluxo); uma vez atingida a tensão de cedência, a tensão de corte aumenta linearmente com a velocidade de deformação, um comportamento típico dos fluidos plásticos ideais. Com efeito, a representação gráfica de σ contra $\dot{\gamma}$ permite a obtenção de uma correlação linear, onde o declive e a ordenada na origem correspondem, respetivamente, à viscosidade plástica ($\eta_p = 0,94$ Pa.s) e à tensão de cedência ($\sigma_0 = 0,13$ Pa).

Cosméticos (Figura 2B)

O glicerol é um fluido newtoniano frequentemente presente nos cosméticos e produtos de higiene pessoal [12]. A viscosidade da solução aquosa de glicerol 85% m/m, correspondente ao declive da regressão linear de σ versus $\dot{\gamma}$ é igual a 0,076 Pa.s, em concordância com valores referidos na literatura [15,16].

Para o champô estudado, observaram-se duas regiões distintas na curva obtida, as quais correspondem a comportamentos estruturais bem diferenciados. A baixas velocidades de deformação ($< 0,5$ s⁻¹), o fluido comporta-se como

newtoniano, exibindo um comportamento reofluidificante para valores mais elevados da velocidade de deformação. A viscosidade limite para velocidade de deformação em corte nula ($\eta_0 = 9,00 \text{ Pa.s}$) foi determinada a partir do declive da região linear da curva de fluxo a baixas velocidades de deformação.

O condicionador capilar apresentou um comportamento reofluidificante tixotrópico, resultante da rutura da estrutura, cuja velocidade é superior à da sua recuperação com o aumento da velocidade de deformação. Consequentemente, os valores das viscosidades na série de velocidades de deformação decrescentes são inferiores aos valores obtidos na série de velocidades de deformação crescentes, dando origem a uma ansa de histerese na curva de fluxo.

Excipientes farmacêuticos (Figura 2C)

A bentonite é utilizada como uma argila medicinal e como um agente de suspensão [12] em várias preparações farmacêuticas. A curva de fluxo relativa à suspensão aquosa de bentonite 8% m/m, evidencia uma histerese característica dos fluidos reofluidificantes tixotrópicos, em que a viscosidade decresce com o tempo e com o aumento da velocidade de deformação.

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico solúvel em água, geralmente usado como um agente espessante em formulações farmacêuticas [12]. As soluções de CMC apresentam valores elevados de viscosidade mesmo a baixas concentrações, e o sistema estudado exibiu um comportamento reofluidificante independente do tempo.

O amido de milho é igualmente utilizado como agente espessante [12], e a suspensão concentrada de amido de milho 55% m/m em glicerol revelou-se um fluido reoespessante ($n > 1$) onde a viscosidade e a tensão de corte aumentam com a velocidade de deformação em corte. O solvente presente nos espaços interpartículas evita a sedimentação do amido e atua como um lubrificante entre as partículas suspensas. Quando se aumenta a velocidade de deformação, as partículas colidem no seu movimento, aumentando a resistência ao escoamento e, consequentemente, aumentando a viscosidade.

CONCLUSÕES

A experiência laboratorial descrita é simples e desprovida de perigosidade, permitindo a caracterização reológica de excipientes farmacêuticos, cosméticos e produtos alimentares através de um viscosímetro digital de Brookfield fácil de operar. A experiência oferece a possibilidade de se utilizar uma vasta gama de amostras relevantes no domínio das indústrias farmacêutica, cosmética e alimentar. Por outro

lado, a sua flexibilidade permite ser dirigida apenas a um tipo de amostra, de acordo com o âmbito do curso ou com restrições de tempo. Os estudantes familiarizam-se assim com os conceitos básicos e medição da viscosidade, e ainda com o comportamento dos fluidos não ideais, a partir de materiais viscosos encontrados no quotidiano.

AGRADECIMENTOS

Os autores dedicam este artigo ao Professor Joaquim Cotta do Amaral, anterior responsável pela unidade curricular de Física na Licenciatura de Ciências Farmacêuticas da FFULisboa.

REFERÊNCIAS

- [1] J.W. Goodwin, R.W. Hughes, "Rheology for Chemists: An Introduction", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008
- [2] S. Blair, "Elementary Rheology", Academic Press, London, 1990
- [3] H. Barnes, J. Hutton, K. Waters, "An Introduction to Rheology", Elsevier, Amsterdam, 1989
- [4] J.F. Steffe, "Rheological Methods in Food Processing Engineering", Freeman Press, East Lansing, 1996
- [5] V.Z. Bermudez, P.P. Almeida, J.F. Seita, *J. Chem. Educ.* **75** (1998) 1410–1418.
- [6] D. Doraiswamy, *Rheol. Bull.* **71** (2002) 7
- [7] J.E. Perrin, G.C. Martin, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 516–518
- [8] G.L. Wilkes, *J. Chem. Educ.* **58** (1981) 880–892
- [9] M.I. Briceño, *Rheology of Suspensions and Emulsions*, in F.Nielloud, G. Marti-Mestres (ed), "Pharmaceutical Emulsions and Suspensions", Marcel Dekker, New York, 2000, Vol. 105, p. 557
- [10] H.A. Barnes, *Colloids Surf.*, **A91** (1994) 89–95
- [11] A.L. Motyka, *J. Chem. Educ.* **73** (1996) 374–380
- [12] T.F. Tadros, "Rheology of Dispersions – Principles and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [13] H.A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1–33
- [14] Brookfield Engineering Laboratories. Web: <http://www.brookfieldengineering.com/products/viscometers/index.asp> (acedido a 05-09-2013)
- [15] N.S. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 3285–3288
- [16] J.B. Segur, H.E. Oberstar, *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 2117–2120
- [17] C. Faustino, A.F. Bettencourt, A. Alfaia, L. Pinheiro, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 936–939





ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

Join – register – benefit

with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting

**updated every day for you and
your work!**

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org



**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH