

ERICK ORNELLAS NEVES

**ESTUDO ESTRUTURAL, TERMODINÂMICO E REOLÓGICO DAS GOMAS
GELANA E TARA EM MEIOS AQUOSOS: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO,
PH E FORÇA IÔNICA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

N513e
2015
Neves, Erick Ornellas, 1977-
Estudo estrutural, termodinâmico e reológico das gomas
gelana e tara em meios aquosos : efeito da concentração, pH e
força iônica / Erick Ornellas Neves. – Viçosa, MG, 2015.
xix, 142f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Afonso Mota Ramos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.132-142.

1. Polímeros. 2. Reologia. 3. Goma Tara. 4. Goma Gelana.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia
de Alimentos. Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 620.1924

ERICK ORNELLAS NEVES

ESTUDO ESTRUTURAL, TERMODINÂMICO E REOLÓGICO DAS GOMAS
GELANA E TARA EM MEIOS AQUOSOS: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO, PH
E FORÇA IÔNICA

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia de Alimentos, para obtenção
do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 25 DE FEVEREIRO DE 2015

Anderson do Nascimento Oliveira

Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal

Eduardo Basílio de Oliveira
(Coorientador)

Álvaro Vianna N. de Carvalho Teixeira
(Coorientador)

Afonso Mota Ramos
(Orientador)

Às minhas molequinhas, Milena e Giovana.
Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, em especial aos professores e técnicos do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de ampliação dos horizontes e crescimento.

Aos coorientadores, Álvaro Vianna N. de Carvalho Teixeira, Eduardo Basílio de Oliveira e Luis Henrique Mendes da Silva, pelo empenho, ensinamentos e aconselhamentos durante todo o período.

Aos técnicos e estudantes dos laboratórios do Departamento de Física e do QUIVECOM, pela disponibilidade, presteza e apoio na condução das atividades.

Aos membros da banca, pelas contribuições apresentadas e disponibilidade na participação.

À turma do Laboratório de Frutas e Hortaliças, pelo companheirismo e união durante este período de convivência. Em especial aos meus anjos da guarda, Dani, Marcela, Aline, Fabíola, Camila e Evelyn pela ajuda providencial na condução durante todo o doutorado.

Aos colegas e amigos da GemacomTech que possibilitaram a conciliação das minhas atividades profissionais com as do doutorado. E aos seus Diretores, Henrique, Renata, Geraldo Magela e Seila, que incentivaram e proveram as condições para a execução das atividades.

Aos amigos da UFOP e UFSJ que me apoiaram em vários eventos durante as atividades de doutorado.

Aos órgãos financiadores, CNPq, FAPEMIG e FINEP que, direta ou indiretamente, proveram recursos para a execução das atividades relacionadas.

À minha família, meus pais e minhas irmãs, pelo carinho e compreensão durante a jornada. E à minha esposa, Érica, e minhas filhas pela paciência e confiança durante os momentos de turbulência, que me fizeram estar mais distante, mas permitiram alcançar os objetivos.

E ao meu orientador, Professor Afonso, meu agradecimento especial. Meu mais profundo respeito pelo profissional e pela pessoa. Obrigado pela confiança e pela generosidade. Obrigado pelos ensinamentos e palavras.

BIOGRAFIA DO AUTOR

ERICK ORNELLAS NEVES, filho de Braz dos Santos Neves e Eliana Ornellas Neves, nasceu em Juiz de Fora, Estado de Minas Gerais, em 17 de maio de 1977.

Concluiu o Curso Técnico em Laticínios, pelo Instituto de Laticínios Cândido Tostes, em dezembro de 1994.

Graduou-se em Engenharia de Alimentos, pela Universidade Federal de Viçosa, em agosto de 2001.

Participou do programa de graduação sanduiche Brasil/França, promovido pela CAPES/CNOUS, fazendo parte de seus créditos na ENSIA/SIARC, em Montpellier, no ano de 1999.

Obteve título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Magister Science, pela Universidade Federal de Viçosa, em fevereiro de 2004.

De 2004 a 2011 trabalhou no departamento de pesquisa, desenvolvimento e inovação da GemacomTech Ind e Com LTDA, atuando no segmentos de ingredientes para a indústria de alimentos.

De 2011 a 2013 atuou como professor substituto no Departamento de Alimentos da Universidade Federal de Ouro Preto.

Em 2010 ingressou no curso de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2015.

Desde 2014 atua como professor do magistério superior da Universidade Federal de São João Del-Rei, no Campus de Sete Lagoas.

SUMÁRIO

A.	INTRODUÇÃO	1
B.	OBJETIVOS	4
C.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.	<i>Estrutura molecular</i>	7
2.	<i>Conformação dos hidrocoloides</i>	12
3.	<i>Interações de hidrocoloides</i>	16
4.	<i>Formação da estrutura de gel</i>	18
5.	<i>Hidrocoloides em sistemas complexos</i>	33
5.1	Solubilização de Hidrocoloides.....	33
5.2	Mistura de Hidrocoloides	35
5.3	Aplicação de Hidrocoloides	38
6.	<i>Hidrocoloides em estudo</i>	40
6.1	Goma Gelana	40
6.2	Galactomananas	43
D.	MATERIAL E MÉTODOS	45
1.	<i>Material</i>	45
2.	<i>Caracterização dos hidrocoloides</i>	46
2.1	Determinação da massa molar de média ponderada	46
2.2	Determinação de Minerais.....	47
2.3	Composição centesimal	47
3.	<i>Preparo das amostras</i>	48
4.	<i>Caracterização reológica dos sistemas de hidrocoloides</i>	48
4.1	Comportamento ao Escoamento.....	48
4.2	Viscoelasticidade.....	49
5.	<i>Caracterização termodinâmica e estrutural dos hidrocoloides</i> .50	
5.1	Viscosidade Intrínseca	50
5.2	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	51
5.3	Volume específico parcial.....	52
5.4	Calorimetria	53
E.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
1.	<i>Caracterização dos hidrocoloides</i>	54
2.	<i>Caracterização reológica dos sistemas de hidrocoloides</i>	56
2.1	Comportamento ao escoamento	56

2.1.1 Gelana.....	56
2.1.2 Tara.....	66
2.2 Viscoelasticidade.....	75
2.2.1 Gelana.....	77
2.2.2 Tara.....	92
3. <i>Caracterização termodinâmica e estrutural dos hidrocoloides</i>	109
3.1 Viscosidade Intrínseca da goma gelana.....	109
3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz.....	112
3.2.1 Gelana.....	113
3.2.2 Tara.....	116
3.3 Volume específico parcial.....	124
3.3.1 Gelana.....	125
3.3.2 Tara.....	126
3.4 Calorimetria da goma gelana	127
F. CONCLUSÃO	130
G. BIBLIOGRAFIA	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de anéis de piranose em 4C1 e 1C4.....	8
Figura 2 - Estrutura do gel ionotrópico focando a interação do íon cálcio com as cadeias (a) e mostrando a interação intermolecular para a formação do gel (b).	24
Figura 3 – Etapas da formação de gel por interação de estrutura em hélice com gel termoreversível.	28
Figura 4 - Estrutura da Gelana.....	40
Figura 5 - Estrutura das Galactomananas	44
Figura 6 - Comparação entre curvas de escoamento para os tratamentos com diferentes concentrações de goma gelana em concentrações de cloreto de sódio definidas.....	58
Figura 7- Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana em diferentes concentrações de cloreto de sódio	59
Figura 8 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana (0,5 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5	62
Figura 9 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana (1,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5. ...	63
Figura 10 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana (2,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5.....	64
Figura 11 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5.....	67
Figura 12 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara (8,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5.....	68
Figura 13 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5.....	69
Figura 14 - Curvas de escoamento para os tratamentos com goma tara em diferentes pH (3,5, 4,5 e 5,5) em concentrações de (a) 4,0 mg. mL – 1 (b) 8,0 mg. mL – 1 e (c) 16,0 mg. mL – 1.....	71

Figura 15 – Variação do índice de consistência (k) (A) e o índice de comportamento ao escoamento (n) (B) em função do pH do meio e concentração de goma tara.	74
Figura 16 – Variação G' em função da frequência para os tratamentos de goma gelana (1,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5.	78
Figura 17 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos de gelana (2,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5	79
Figura 18 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos de gelana (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5	80
Figura 19 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos com concentrações de cloreto de sódio 0 mmol.L – 1; 37,5 mmol.L – 1 e 150 mmol.L – 1 em diferentes concentrações de goma gelana (1 mg. mL – 1, 2 mg. mL – 1 e 4 mg. mL – 1) e pH 3,5 , 4,5 e 5,5 . .	81
Figura 20 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo viscoso (G'') com variações de pH e concentração de cloreto de sódio para diferentes concentrações de goma gelana.....	86
Figura 21 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo elástico (G') com variações de pH e concentração de cloreto de sódio para diferentes concentrações de goma gelana.....	87
Figura 22 - Variação do módulo complexo (G*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana (1,0 mg. mL – 1) em diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio.....	89
Figura 23 - Variação do módulo complexo (G*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana (2,0 mg. mL – 1) em diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio.....	90
Figura 24 – Variação do módulo complexo (G*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5	91
Figura 25 - Variação do parâmetro de Cox-Merz (log (a)) para módulo elástico (G') com variações de pH, concentração de cloreto de sódio e	

concentração de goma tara (esquerda pH fixo e direita concentração de goma tara fixa).....	94
Figura 26 - Variação do parâmetro de Cox-Merz (b) para módulo elástico (G') com variações de pH e concentração de goma tara.....	95
Figura 27 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara (4,0 mg.mL ⁻¹) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	96
Figura 28 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara (8,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	97
Figura 29 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara (16,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	98
Figura 30 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	100
Figura 31 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara (8,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	101
Figura 32 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara (16,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	102
Figura 33 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara (4,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	104
Figura 34 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara (8,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	105
Figura 35 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara (16,0 mg. mL – 1) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH.....	106
Figura 36 - Módulo elástico (G') e viscoso (G'') em varredura de frequência. (a) para concentração de goma tara de 8 mg. mL – 1 e pH 5,5, variando a	

concentração de cloreto de sódio. (b) Para os tratamentos sem adição de cloreto de sódio e variando pH e concentração do hidrocoloide.....	107
Figura 37 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo viscoso (G'') ($\log(c)$ e d) e G''/G' ($\log(e)$ e f) com variações de pH e concentrações de goma tara sem adição de cloreto de sódio.	108
Figura 38 - Viscosidade Intrínseca, segundo o modelo de Huggins, para a goma gelana, em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio.	110
Figura 39 - Raio hidrodinâmico em função do log da concentração de cloreto de sódio e log da concentração de goma gelana	116
Figura 40 - Função correlação normalizada para a goma tara ($0,5 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	118
Figura 41 - Função correlação normalizada para a goma tara ($1,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	119
Figura 42 - Função correlação normalizada para a goma tara ($2,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	120
Figura 43 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($0,5 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	121
Figura 44 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($1,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	122
Figura 45 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($2,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}	123
Figura 46 - Volume específico parcial (mL.g^{-1}) para a goma gelana em diferentes concentrações de cloreto de sódio em pH 3,5; 4,5, 5,5 e para o modelo quadrático	126
Figura 47 - Volume específico parcial (mg.mL^{-1}) para a goma tara em diferentes concentrações de cloreto de sódio em pH 3,5; 4,5, 5,5 e para o modelo linear	127

Figura 48 – Entalpia do processo de diluição da goma gelana em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frações de polissacarídeos de hidrocoloides autorizados pelo Codex Alimentarius com aditivos de BPF com monossacarídeos da cadeia principal, monossacarídeos presentes nas ramificações e substituintes possíveis de estar presentes na estrutura dos polissacarídeos.....	9
Tabela 2 - Tipos de géis formados por hidrocoloides	24
Tabela 3 - Logaritmo da massa molar ($g \cdot mol^{-1}$), Raio de giro- R_g (nm) e logaritmo do segundo coeficiente virial (A_2) da goma tara e da goma gelana.....	54
Tabela 4- Composição centesimal da goma gelana e goma tara.	55
Tabela 5 - Composição em minerais ($g \cdot kg^{-1}$) da goma gelana e da goma tara.	55
Tabela 6 - Composição de micro minerais ($mg \cdot kg^{-1}$) da goma gelana e goma tara	56
Tabela 7 - Tensão de cisalhamento inicial (τ_0), índice de consistência (k) e índice de comportamento ao escoamento (n) para os diferentes tratamentos.....	60
Tabela 8 - Valores de Probabilidade no teste de ANOVA para a os fatores de variação (Concentração de gelana, pH e concentração de cloreto de sódio) para os parâmetros de índice de consistência e comportamento ao escoamento	60
Tabela 9 – Área de histerese entre as duas primeiras curvas de escoamento ($Pa \cdot s^{-1}$) para os diferentes tratamentos de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma.....	65
Tabela 10 - Índice de consistência (k) e Índice de comportamento ao escoamento (n) segundo modelo de lei de potência para os tratamentos a diferentes valores de pH, concentrações de goma tara e concentrações de cloreto de sódio	70
Tabela 11 – Estimativas dos parâmetros do polinômio quadrático para o comportamento ao escoamento para os tratamentos com goma tara	73
Tabela 12 - Área entre as duas primeiras curvas de escoamento ($Pa \cdot s^{-1}$) para os diferentes tratamentos de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma.	75

Tabela 13 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo elástico (G') em função da frequência, sendo b a inclinação e log a o intercepto da reta ($G' = a\omega^b$).	82
Tabela 14 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com $G''G'$ em função da frequência, sendo f a inclinação e log e o intercepto da reta ($G''G' = e\omega^f$).	83
Tabela 15 – Classificação do perfil viscoelástico dos sistemas obtidos para os diferentes tratamentos da goma gelana.	84
Tabela 16 – Parâmetros significativos dos termos do polinômio quadrático para G' e G'' dos tratamentos de goma gelana variando concentração de cloreto de sódio, pH e concentração de cloreto de sódio	85
Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo elástico (G') em função da frequência, sendo b a inclinação e log a o intercepto da reta ($G' = a\omega^b$)	92
Tabela 18 - Coeficientes da equação quadrática para a previsão dos coeficientes de Cox-Merz segundo os fatores de variação estudados (pH, concentração de cloreto de sódio e goma tara).....	93
Tabela 19 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo viscoso (G'') em função da frequência, sendo d a inclinação e log c o intercepto da reta ($G'' = c\omega^d$)	99
Tabela 20 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com delta (G''/G') em função da frequência, sendo f a inclinação e log e o intercepto da reta ($G''G' = e\omega^f$).	103
Tabela 21 - Viscosidade Intrínseca (dL.g – 1), segundo os modelos de Kraemer e Huggins, para a goma gelana em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio.	109
Tabela 22 – Raio hidrodinâmico (nm) da goma gelana em diferentes sistemas com variação de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma gelana	114
Tabela 23 - Parâmetros significativos do polinômio quadrático para o raio hidrodinâmico	115
Tabela 24 - Valores de Probabilidade no teste de ANOVA para a os fatores de variação (Concentração de goma gelana, pH e concentração de cloreto de sódio) para o raio hidrodinâmico.....	117

Tabela 25 - Raio hidrodinâmico (nm) da goma gelana em diferentes sistemas com variação de pH (3,5, 4,5 e 5,5) e concentração de goma tara (0,5, 1,0 e 2,0 mg. mL ⁻¹) com as médias das colunas e linhas e raio hidrodinâmico médio.	117
Tabela 26 – Estimativa dos parâmetros do modelo linear para o volume específico parcial da goma gelana.	126

RESUMO

NEVES, Erick Ornellas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Estudo estrutural, termodinâmico e reológico das gomas gelana e tara em meios aquosos: Efeito da concentração, pH e força iônica.** Orientador: Afonso Mota Ramos. Coorientadores: Eduardo Basílio de Oliveira, Luís Henrique Mendes da Silva e Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira

Os hidrocoloides são empregados há muito tempo pelas indústrias, sendo em alguns casos os principais promotores das características reológicas do material. A avaliação das fontes de variação presentes em alimentos que possam causar impacto estrutural (químico e espacial) permite um controle adequado do desempenho do hidrocoloide na modificação do perfil reológico do sistema. Neste trabalho foram estudados dois hidrocoloides, goma gelana e goma tara, sendo caracterizado o perfil reológico dos sistemas onde estes eram empregados e feita a caracterização dos hidrocoloides por técnicas físico-químicas. Foram avaliados o perfil de sistemas com a adição de cloreto de sódio de 0 a 150 mmol/L e de pH entre 3,5 a 5,5 e a interação entre estes fatores e o hidrocoloide. Foram avaliados o perfil reológico dos sistemas com relação ao comportamento ao escoamento, tixotropia e viscoelasticidade, variando também a concentração de hidrocoloide no meio. Já o volume específico parcial e o raio hidrodinâmico foram avaliados somente com relação ao pH e força iônica para os diferentes hidrocoloides. As técnicas de viscosidade intrínseca e calorimetria foram utilizadas na caracterização da goma gelana no meio. Os resultados demonstraram para a goma gelana a importância da interação do cloreto de sódio com esta goma, além da importância dos fatores isoladamente na construção do perfil reológico do meio. Para as condições de pH 4,5 e 5,5 foi observada pouca diferença com relação aos resultados reológicos, porém para pH 3,5 verificou-se grande modificação de perfil frente aos outros. Estruturalmente o pH 3,5 tende a protonar a molécula, ocasionando maior aproximação das estruturas, porém a presença do cloreto de sódio permite até determinada concentração uma maior interação do polímero com a água. Após a concentração crítica, esta interação diminuiu e uma maior interação polímero-polímero foi formada, aumentando mais intensamente o módulo elástico do que o viscoso. Já os sistemas com goma tara apresentaram um perfil reológico muito dependente da concentração do hidrocoloide, com pouca dependência entre os fatores de pH e cloreto de sódio. O pH tem uma importância associada à temperatura, onde, nas

temperaturas utilizadas, a preparação ocasionou uma despolimerização do hidrocoloide. Esta despolimerização foi associada a uma interação do pH com a concentração de hidrocoloide, onde uma maior concentração de hidrocoloide acarretou em maior grau de despolimerização. O aumento da concentração de cloreto de sódio tendeu a afetar negativamente o módulo elástico, mas de forma modesta. Estruturalmente o volume específico parcial foi afetado pelo cloreto de sódio, mas não pelo pH. A diminuição do volume específico parcial esteve associada a uma diminuição do covolume do hidrocoloide, mas de forma a não alterar o raio hidrodinâmico. Provavelmente esta alteração do volume esteja associada a uma maior interação intramolecular. Assim podemos observar que a importância dos fatores pH e cloreto de sódio é dependente da estrutura observada, sendo que o seu grau de importância esteve associado não só ao fator isolado, mas à sua interação, sobretudo, com o hidrocoloide.

ABSTRACT

NEVES, Erick Ornellas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Study of structure, thermodynamic and rheology of gellan gum and tara in aqueous solutions : Effect of concentration, pH and ionic strength.** Adviser: Afonso Mota Ramos. Co-Advisers: Eduardo Basílio de Oliveira, Luís Henrique Mendes da Silva and Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira

Hydrocolloids have been applied by factories for a long time and in some cases they are the main substances that modifies rheological characteristics of a material. The evaluation of variation sources contained in food that may cause structural impact (chemical or spatial), allow a suitable control of the hydrocolloid performance in modifying the system rheological profile. In this present work, two different hydrocolloids were studied, gellan and tara gum, and the systems which had these gums applied were characterized according to their rheological properties. Hydrocolloids were characterized by physicochemical techniques. System profile was evaluated according to the addition of sodium chloride (0 to 150 mg/L), to the adjust of pH (3.5 to 5.5) and to the interaction between these factors and the hydrocolloid. Besides these variables, concentration of hydrocolloid was also studied in the rheological behavior. The evaluation of the systems was performed analyzing their flow behavior, tixotropy and viscoelasticity. However, the partial specific volume and hydrodynamic radius were evaluated only in relation to the pH and ionic strength for both hydrocolloids. Techniques of intrinsic viscosity and calorimetry were applied to characterize gellan gum in the medium. Results pointed out an important interaction between gellan gum and sodium chloride, besides the importance of the isolated factors in the building of medium rheological profile. Rheological results were slightly different in pH 4.5 and 5.5. However, for pH 3.5, huge difference in the profile was observed. Molecules tend to be protonated in pH 3.5, leading to the approximation of the structures. When sodium chloride is present, it allowed until a certain concentration, a higher interaction between the polymer and water. Beyond the critical concentration, this interaction decreased, and the interaction polymer-polymer was formed more intensively, what resulted in the increase of the G' in relation to the G'' . When tara gum was used, the systems showed a rheological profile very dependent on the hydrocolloid concentration, presenting low dependence with the factors pH and sodium chloride. The pH has an importance associated with temperature. Temperatures used in these experiments caused a hydrocolloid

depolymerization, which was associated to an interaction pH and hydrocolloid concentration, where high hydrocolloid concentration led to high depolymerization. G' was slightly and negatively affected by increasing sodium chloride concentration. Partial specific volume was affected by sodium chloride, but it was not affected by the pH. The decrease of partial specific volume was associated to the decrease of the hydrocolloid co-volume, however it occurred with no effect in the hydrodynamic radius. This variation in the volume is likely associated to a stronger intramolecular interaction. Therefore, it is possible to observe that the importance of the factors pH and sodium chloride is structurally dependent and the degree of importance is associated not only to an isolated factor, but it is also associated to the interaction of these variables with the hydrocolloid.

A. Introdução

Alimentos são, em sua maioria, sistemas coloidais compostos de água, proteínas, carboidratos, lipídeos e componentes minoritários, como minerais e vitaminas. Estes componentes são responsáveis por diversas características dos alimentos: nutricionais, sensoriais, físicas e químicas. As condições de processamento e a presença de alguns ingredientes nos alimentos afetam a resposta destes hidrocoloides nos alimentos, podendo comprometer etapas de produção do alimento ou ao seu consumo, como a mastigação e deglutição.

Os coloides são definidos como partículas pequenas, com dimensão na ordem de 10^{-9} m a 10^{-6} m, tendo dimensões entre partículas grosseiras e moléculas dispersas. Este pequeno tamanho, em pelo menos uma das dimensões, ocasiona uma superfície grande em relação ao seu volume, tornando as propriedades das superfícies relevantes para as características do sistema (BIRDI, 2003; PIRES; SILVA; SILVA, 2009; SHAW, 1992). Em sistemas coloidais tem-se uma fase dispersa em uma fase contínua. Quando a fase dispersa modifica as propriedades de uma fase contínua aquosa, este coloide é definido como um hidrocoloide. Tanto proteínas como polissacarídeos podem afetar as propriedades do meio, mas os polissacarídeos apresentam vantagens comerciais e técnicas como agentes modificadores da reologia de produtos (IMESON, 2010).

Os hidrocoloides são empregados há muito tempo pelas indústrias de vários setores, como o químico, o farmacêutico, o mineral, o cosmético, o de celulose e o alimentício. Na indústria de alimentos, os hidrocoloides são utilizados com várias finalidades, mas entre as mais comuns estão a gelificação e o espessamento de produtos. Em alguns produtos alimentícios os hidrocoloides são os principais promotores das características reológicas do material, como em leites gelificados, geleias de frutas, produtos light e diet, produtos de confeitaria e outros. A utilização destes materiais é condicionada muitas vezes ao empirismo, sendo a aplicação de novos materiais ou em novas aplicações fonte de muito insucesso.

A reologia estuda a deformação e o escoamento de materiais por ação de forças aplicadas. Em alimentos este estudo é importante tanto no controle de processo, na qualidade do produto final (aspectos sensoriais) e no

dimensionamento de operações unitárias, equipamentos e instalações. Assim o conhecimento de curvas de viscosidade, tixotropia, propriedades viscoelásticas e perfil de textura é importante para o controle das qualidades finais de produto (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1993; FISCHER; WINDHAB, 2011; STEFFE, 1996).

O desenvolvimento de técnicas de espectrometria, microscopia, calorimetria e, sobretudo a reologia, tem gerado informações sobre o comportamento em diferentes sistemas e a estrutura molecular e espacial dos polímeros. Nos últimos 15 anos, os estudos têm reavaliado a estrutura espacial e molecular de antigos hidrocoloides, bem como os mecanismos de interação dos hidrocoloides com o meio. O estudo dos fatores que afetam o comportamento reológico dos sistemas de hidrocoloides, isolados ou em conjunto, é importante no desenvolvimento de novos produtos alimentícios e no de novos hidrocoloides. Assim, a avaliação dos impactos das fontes de variação presentes em alimentos na estrutura, química e espacial, destas macromoléculas, e do desempenho reológico do sistema, permite o controle de uma potente ferramenta para a adequação do produto ao perfil reológico desejado.

Assim, compreender como o alimento afeta o hidrocoloide, e este ao alimento, é importante para o controle do perfil reológico dos produtos. O conhecimento das propriedades dos hidrocoloides possibilita à indústria um controle e desenvolvimento de produtos mais eficaz. Isto propicia ao consumidor, que está cada vez mais atento à qualidade dos produtos, um atendimento pleno dos seus desejos e anseios.

As gomas tara e gelana têm características interessantes em relação à sua estrutura. Ambos os hidrocoloides tem uma estrutura que se comporta como polissacarídeo linear, apesar da goma tara ter pequenas ramificações de galactose. A goma tara se baseia em uma cadeia principal de manoses com pequenas ramificações de galactose. Já a goma gelana não possui ramificação de resíduos de monossacarídeos, mas a cadeia principal tem um ácido urônico em sua unidade de repetição, podendo contar com radicais acetil em sua estrutura. O estudo destas duas estruturas, em condições similares, permite o contraste entre estruturas com cargas internas e sem cargas.

Em estudos anteriores alguns trabalhos avaliaram o impacto da força iônica ou do pH sobre o comportamento destes materiais, porém apenas alguns trabalhos recentes ressaltaram a importância da avaliação destes dois fatores em conjunto para a descrição dos resultados. O objetivo deste estudo foi avaliar oscilações nas propriedades reológicas (escoamento, tixotropia e viscoelasticidade) de sistemas de hidrocoloides, e associá-las com diferenças estruturais, sob variação de condições de pH, força iônica (cloreto de sódio) e concentração de hidrocoloide. As mudanças nas propriedades reológicas foram correlacionadas com as estruturas, interações e a conformação dos polímeros. O fato de comparar duas estruturas diferentes (goma gelana e goma tara) permite uma discussão mais abrangente do papel destes fatores na interação e nos resultados obtidos, o que não é comumente descrito em outros trabalhos que se atém a uma estrutura específica. Assim, este trabalho objetiva ampliar os conhecimentos relacionados à interação do meio com as propriedades reológicas exibidas pelos hidrocoloides e suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Para isso serão avaliados o comportamento reológico do sistema afetado pelos três fatores. Os sistemas serão caracterizados a 25 °C com relação ao seu comportamento ao escoamento e às mudanças associadas ao seu perfil viscoelástico, assim como a presença de comportamento tixotrópico relacionado aos sistemas. Em um segundo momento os hidrocoloides foram caracterizados por técnicas físico-químicas com o objetivo de estudar as interações entre os polímeros e os fatores de variação, utilizando técnicas de viscosidade intrínseca, volume específico parcial, técnicas de espalhamento de luz e calorimetria de titulação isotérmica.

B. Objetivos

Estudar hidrocoloides (goma gelana e goma tara) em sistemas alimentares modelo, avaliando o impacto de diferentes fatores (concentração, pH e força iônica) nas características estruturais e reológicas destes sistemas.

Como objetivos específicos deste trabalho podemos pontuar:

- Caracterizar o efeito do pH e da força iônica no comportamento tixotrópico das soluções de hidrocoloides em diferentes concentrações à temperatura de 25°C.
- Caracterizar o efeito do pH e da força iônica no comportamento reológico do escoamento das soluções dos hidrocoloides em estudo em diferentes concentrações à temperatura de 25°C
- Caracterizar o comportamento viscoelástico linear, a 25°C, das diferentes soluções de hidrocoloides nas diferentes condições de pH e força iônica, por meio de ensaios reológicos dinâmicos.
- Avaliar a estrutura molecular de hidrocoloides em sistemas diluídos à 25°C e com diferenças em relação à pH e força iônica;

C. Revisão Bibliográfica

Os hidrocoloides são biopolímeros hidrofílicos de alta massa molar que modificam as características físicas da matriz onde estão presentes, como reologia e a sua estrutura física, com a formação de géis e a presença de partículas dispersas. Tanto proteínas quanto polissacarídeos podem ser descritos como hidrocoloides, porém este termo foi consagrado aos polissacarídeos e à gelatina, que exibem propriedades de maior interesse relacionadas às modificações reológicas dos materiais e a interação com a água. Proteínas, como caseína e glúten, são de interesses mais relevantes em outras funcionalidades, como a formação de espuma e emulsificação (DICKINSON, 2003; WALSTRA, 2003). Apesar de alguns hidrocoloides comerciais apresentarem propriedade emulsificante, como a goma arábica, este fato está relacionado às proteínas contaminantes do material que adsorvem na interface e não somente aos polissacarídeos presentes (DICKINSON, 2009).

O termo hidrocoloide é derivado da junção dos termos “hidro”, relacionado às suas propriedades exibidas em meio aquoso, e “coloide”, referência ao seu estado de agregação/dispersão no sistema. Sistemas coloidais são aqueles que apresentam ao menos duas fases, uma dita contínua e outra dispersa. Esta fase dispersa se apresenta descontínua no sistema e com dimensões diminutas em pelo menos uma das dimensões, na ordem de 1nm a 1 μ m (IUPAC, 2012), proporcionando uma grande área de interação entre moléculas e uma heterogeneidade de sistema dificilmente detectada a olho nu. Esta grande área de interação torna relevante para o sistema a energia livre de Gibbs relacionada à interface, sendo em alguns momentos decisivos na definição do comportamento do sistema, como na formação de gel, precipitação e espessamento.

Os sistemas coloidais podem ser classificados conforme o estado físico da fase dispersa e da fase contínua (sólido, líquido e gás), mas produtos alimentícios são caracterizados pela sua diversidade em composição e fases dispersas. Em grande parte dos sistemas alimentícios a água é a fase contínua e os componentes como lipídeos, proteínas e polissacarídeos integram as diversas fases dispersas. Devido à complexidade da composição de materiais alimentícios é difícil definir o estado das fases simplesmente por sólido e

líquido, pois muitos alimentos exibem propriedades viscoelásticas dependente da temperatura. Além disso, os materiais podem conter uma fase dentro de outra, como no sorvete, que contém cristais de gordura (sólido) e uma fase óleo (líquido) dentro do mesmo glóbulo de gordura. Além do que no sorvete os cristais de gelo coexistem com água líquida a temperaturas de -18°C (WALSTRA, 2003).

As soluções de hidrocoloides exibem propriedades de escoamento importantes em várias aplicações industriais, tais como alimentos, têxteis, dispersão de tintas, cosméticos e produtos de limpeza, pois interferem na qualidade e aceitabilidade de consumo dos produtos acabados (FREITAS *et al*, 2003). Na tecnologia de alimentos, ajustes específicos de comportamento reológico são importantes no controle de processos de produção e aprimoramento de produtos, estabilidade e propriedades sensoriais do produto final. A capacidade dos hidrocoloides de interagir com a água e materiais dispersos modifica também a estabilidade dos produtos. A seleção de hidrocoloides para uma aplicação específica envolve mais do que uma avaliação das propriedades funcionais, uma vez que muitos fatores devem ser considerados para uma correta seleção. Entre esses fatores destacam-se o tipo de produto; o custo; a textura; as propriedades emulsificantes; estabilidade a meios ácidos; compatibilidade com outros componentes do sistema; estabilidade à temperatura, umidade e embalagem; susceptibilidade ao ataque de bactérias e considerações legais (HART; WEBER, 2005).

Os fatores mais importantes que afetam as propriedades termodinâmicas de alimentos estão relacionados às macromoléculas, como polissacarídeos e proteínas. As estruturas formadas por estes componentes são de grande importância nas propriedades dos alimentos, tendo os demais componentes um papel auxiliar ou secundário na formação desta estrutura. Dentre os mais estudados estão as proteínas de soja, glúten, caseína e outras proteínas do leite e amido. Os estudos da compatibilidade ou incompatibilidade destes materiais são em geral empíricos em alimentos devido à sua alta heterogeneidade. A vantagem dos polissacarídeos como ingredientes para alimentos é que possuem baixa concentração crítica para a formação de gel e grande contribuição para o comportamento viscoelástico do sistema (TOLSTOGUZOV, 2003).

1. Estrutura molecular

A estrutura e composição dos hidrocoloides influenciam as interações estabelecidas com outros componentes, determinando suas propriedades funcionais e características reológicas (DICKINSON, 1998). Os polissacarídeos são hidrocoloides constituídos de monômeros de monossacarídeos, principalmente hexoses em anel piranose (hexapiranose), como algumas exceções como arabinose, que se apresenta como furanose. Estes monossacarídeos são simples e ricos em grupos funcionais hidroxila, capazes de formar ligações de hidrogênio, podendo possuir ainda radicais esterificados (como metil, acetil, piruvil e gliceril) nos carbonos C-2, C-3 e C-6. As ligações glicosídicas mais comuns entre estas hexapiranose são em forma α ou β entre C-1 e os carbonos 2,3,4 e 6 (RINAUDO, 2004; SUN, 1994). A geometria do anel dos carboidratos é relativamente rígida, porém as ligações entre os monossacarídeos têm orientação definida por ângulos de torção, que tem rotação livre, mas governada pelo solvente e estado físico do material. Estes podem ser definidos em dois ou três ângulos conformacionais ou de torção, φ (entre C-1 e O) e ψ (entre O e C-2,3,4 ou 5) e o terceiro ω (entre C-6 e C-5). O ângulo de torção ω é definido somente quando há ligação 1-6 entre os anéis. Os dois primeiros pares de torção φ e ψ estão relacionados às forças de van der Waals, polar e ligações de hidrogênio entre os dois monômeros. A conformação do anel de piranose mais comum na natureza e estável para os resíduos de monossacarídeos dos hidrocoloides é a $4C_1$. Exceto para α -D-gulopiranose e β -D-manopiranose, onde a conformação do anel $1C_4$ tem grande estabilidade, apresentando um equilíbrio entre as formas (Figura 1). No caso do alginato, a conformação $1C_4$ permite uma maior eficiência na interação com o íon cálcio, sendo a cadeia de polissacarídeo modelada espacialmente para a interação. A instabilidade das conformações $1C_4$ se deve aos grupos hidroxila de C-6 em posição axial, juntamente com uma hidroxila de C-1 ou C-3. Na natureza as configurações D são mais abundantes para carboidratos que as configurações L. Para hidrocoloides são comuns apenas a L-ramnopiranose e L-arabinofuranose, já os demais tem em sua maioria configuração D. A configuração de C-1 pode ser α e β , tendo estrutura em α uma energia de $1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ menor que a β , devido à repulsão entre o oxigênio do anel e o da hidroxila de C-1. Apesar disso quando em solução aquosa a D-glicopiranose assume mais a forma β (64%) do que a α (36%), isto devido à alta constante

dielétrica do solvente polar, no caso a água. A conformação anomérica do C-1 assume grande importância na exibição das propriedades funcionais dos polissacarídeos, afetando propriedades físico-químicas, de reação química e digestibilidade (CUI, 2005).

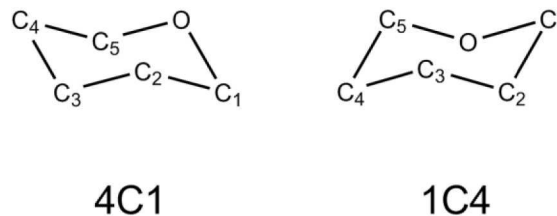


Figura 1 - Estrutura de anéis de piranose em 4C1 e 1C4

A composição em monossacarídeos varia para os diferentes hidrocolóides não só em função da composição centesimal. Vários fatores estruturais são importantes para determinar o comportamento do material em meio aquoso, como localização do monossacarídeo (cadeia principal ou ramificação), homogeneidade da distribuição destes monossacarídeos na estrutura, presença de radicais associados à estrutura (como acetil e metil), tamanho das ramificações e tipo de ligações entre os monômeros. Na Tabela 1 é possível identificar as frações de diferentes hidrocolóides permitidos pelo Codex Alimentarius para uso em alimentos, com os monossacarídeos relacionados e os radicais associados.

Tabela 1 – Frações de polissacarídeos de hidrocoloides autorizados pelo Codex Alimentarius com aditivos de BPF com monossacarídeos da cadeia principal, monossacarídeos presentes nas ramificações e substituintes possíveis de estar presentes na estrutura dos polissacarídeos

Estruturas	Cadeia principal	Ramificações	Substituintes	Referencias
Ácido Algínico	β -D-ManpA; α -L-GulpA		Derivatização (propil glicol)	(MESSION et al., 2012)
Agarose	β -D-Galp; α -L-3,6-A-Galp			(MAURER; JUNGHANS; VILGIS, 2012; SOUSA et al., 2012)
Agarpectina	β -D-Galp; α -L-Galp		Metil Sulfato	(SOUSA et al., 2012)
κ-Carragena	α -D-Galp; β -D-3,6-A-Galp		Sulfato	(CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011)
ι-Carragena	α -D-Galp; β -D-3,6-A-Galp		Sulfato	(CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011)
λ-Carragena	α -D-Galp; β -D-Galp		Sulfato	(CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011)
Goma Xantana	β -D-Glcp	β -D-GlcpA; β -D-Manp; α -D-Manp	Piruvato Acetil	(DESPLANQUES et al., 2012; PTASZEK, 2012)
Goma Gelana	β -D-GlcpA; β -D-Glcp; α -L-Rhap		Acetil Gliceril	(MORRIS; NISHINARI; RINAUDO, 2012a)
Curdlan	β -D-Glcp			(WU et al., 2012a)
Pullulan	α -D-Glcp; α -D-Glcp			(SINGH; SAINI; KENNEDY, 2008)

Tabela 1 - Frações de polissacarídeos de hidrocoloides autorizados pelo Codex Alimentarius com aditivos de BPF com monossacarídeos da cadeia principal, monossacarídeos presentes nas ramificações e substituintes possíveis de estar presentes na estrutura dos polissacarídeos (continuação)

Estruturas	Cadeia principal	Ramificações	Substituintes	Referencias
Celulose	β -D-Glcp		Derivatização (metil, carboximetil e hidroxipropil)	
Tragacanthin (Solúvel)	β -D-Galp; α -D-GalpA;	β -D-Xylp; α -L-Fucp		(HATAMI; NEJATIAN; MOHAMMADIFAR, 2012)
Bassorin (Insolúvel)	β -D-Galp; α -L-GalpA	β -D-Xylp; α -L-Fucp		(HATAMI; NEJATIAN; MOHAMMADIFAR, 2012)
Arabinogalactan	β -D-Galp	β -D-Galp; GlcpA; Rhap; Ara		(DESPLANQUES et al., 2012; LI et al., 2011; YADAV et al., 2007)
Goma Karaia	α -D-GalpA; α -L-Rhap	β -D-Galp; β -D-Galp; β -D-GlcpA	Acetil Metil	(MIRHOSSEINI; AMID, 2012)
Goma Ghatti	β -D-Galp; β -D-GlcpA; α -L-Rhap; α -L-Araf	β -D-Galp; β -D-GlcpA; α -L-Rhap; α -L-Araf		(DESHMUKH et al., 2012)
Carroba	β -D-Manp	α -L-Galp; α -L-Galp		(KLYOSOV et al., 2012; MUSCHIN; YOSHIDA, 2012; WU et al., 2012b)
Goma Guar	β -D-Manp	α -L-Galp; α -L-Galp		(KLYOSOV et al., 2012; MUSCHIN; YOSHIDA, 2012; WU et al., 2012b)

Tabela 1 - Frações de polissacarídeos de hidrocoloides autorizados pelo Codex Alimentarius com aditivos de BPF com monossacarídeos da cadeia principal, monossacarídeos presentes nas ramificações e substituintes possíveis de estar presentes na estrutura dos polissacarídeos (continuação)

Estruturas	Cadeia principal	Ramificações	Substituintes	Referencias
Goma Tara	β -D-Manp	α -L-Galp; α -L-Galp		(KLYOSOV et al., 2012; MUSCHIN; YOSHIDA, 2012; WU et al., 2012b)
Goma Cássia	β -D-Manp	α -L-Galp; α -L-Galp		(KLYOSOV et al., 2012; MUSCHIN; YOSHIDA, 2012; WU et al., 2012b)
Konjac HG	β -D-Manp; β -D-Glcp α -D-GalpA	β -D-Glcp	Acetil Metil Acetil	(WU et al., 2012a) (MOHNEN, 2008; POSÉ et al., 2012; VINCKEN et al., 2003)
RG I*	α -D-GalpA; α -L-Rhap	β -L-Galp; α -L-Rhap; Araf; Fuc	Metil	(MOHNEN, 2008; POSÉ et al., 2012; VINCKEN et al., 2003)
RG II**	α -D-GalpA	Galp; GalpA; GalpA; Rhap; Glc; Ara; Fuc; Api; AcefA; Dha; Kdo	Metil Acetil	(MOHNEN, 2008; POSÉ et al., 2012; VINCKEN et al., 2003)
XGA	α -D-Galp	β -D-Xylp	Metil Acetil	(MOHNEN, 2008; POSÉ et al., 2012; VINCKEN et al., 2003)

2. Conformação dos hidrocoloides

Em alimentos os hidrocoloides podem estar em concentrações que permitam as soluções serem classificadas como diluídas ou semidiluídas. Em soluções diluídas cada molécula se comporta isoladamente e ocupa espaço correspondente ao domínio hidrodinâmico. A partir da concentração crítica micelar há a formação de interação intermolecular, formando uma rede entrelaçada, sendo o sistema definido como semidiluído. Esta concentração está relacionada com o volume que o polímero necessita em um sistema para assumir determinada conformação, o qual está associado às suas características químicas (composição e tamanho de monômeros e ligações entre estes) e às características do meio (pH, força iônica, tipos de íons, temperatura, etc). A temperatura modifica a elasticidade da cadeia, a rigidez da estrutura da macromolécula e o tempo de colapso (CUI, 2005; SUN, 1994). Assim as partículas coloidais são formadas por agregação de substâncias devido ao balanço das forças de atração fracas e forças de repulsão (SUN, 1994).

Apesar de sistemas aquosos de hidrocoloides serem tratados como soluções, estes podem se apresentar como soluções reais somente se as cadeias do hidrocoloide forem pequenas. Porém as propriedades exibidas por estes polímeros, como viscosidade e dispersão de luz, estão relacionadas com sistemas heterogêneos, que possuem uma fase dispersa e outra coloidal. Assim, por convenção, estes sistemas são tratados como soluções, apesar de serem, na verdade, dispersões coloidais. Além disto, os hidrocoloides não podem ser tratados como simples partículas coloidais esféricas compactas, pois as ligações entre monômeros permitem ângulos de ligação diferentes. Esta característica permite que o polímero tenha diferentes conformações, com modificações na estrutura espacial e interação com a fase contínua (WALSTRA, 2003). Com isto estes materiais apresentam atributos relacionados à química de superfícies, as quais afetam suas propriedades no sistema. Assim sendo, é importante considerar os aspectos conformacionais dos hidrocoloides, bem como as interações que estes podem estabelecer entre si.

A conformação de macromoléculas em geral é avaliada por componentes vetoriais, por volume ou por raio de estruturas definidas ou da macromolécula como um todo. Para a determinação destes parâmetros são

utilizadas técnicas de dispersão de ondas eletromagnéticas, técnicas reológicas, como viscosidade intrínseca, e microscopia de força atômica. Estudos baseados na hidrodinâmica de soluções diluídas estão relacionadas com a conformação dos polímeros conforme lei da potência de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada. Nesta lei a viscosidade intrínseca, coeficiente de sedimentação e raio de giração estão diretamente relacionados à massa molar média por pesos (M_w) elevados a coeficiente específico (α). A razão friccional de translação, a zona de conformação e o tamanho de persistência são utilizados para estimar a conformação de polímeros em solução (MORRIS; RALET, 2012).

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) é a expressão do volume hidrodinâmico do polímero isolado, sendo expresso em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta propriedade está relacionada com a massa molar volumétrica (M_v), $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, tipo de polímero, solvente e temperatura, conforme Equação 1, conhecida com equação de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada.

$$[\eta] = KM_v^\alpha. \quad (1)$$

A expansão do emaranhado é representada por um aumento no valor de K. Já α e $[\eta]$ estão relacionados com a qualidade do solvente. Valores de α entre 0,5 e 0,8 representam bons solventes, valores acima de 2,0 indicam um polímero rígido e estendido, um α inferior a 0,5 indicam uma conformação mais compacta da estrutura. A composição de eletrólitos no solvente afeta a viscosidade intrínseca, pois este diminui a repulsão elétrica entre as cargas da própria molécula, diminuindo a viscosidade intrínseca (CUI, 2005). Deste modo a viscosidade intrínseca permite estudar a relação do polímero com o solvente, porém somente em concentrações muito diluídas, onde a equação é válida em função de não existirem interações entre as moléculas de hidrocoloides.

O modelo de Flory-Huggins auxilia na descrição matemática de sistemas contendo macromoléculas. Este modelo interpreta o sistema como um cubo dividido, onde cada divisão pode ser ocupada ou por uma molécula do solvente ou por um monômero do polímero. Assim diferentes configurações podem ser obtidas desde que haja sequência entre os monômeros do polímero. Através de modelos matemáticos de coordenadas é possível modelar o sistema, obtendo parâmetros de caracterização do polímero, como o parâmetro de

interação segmento-solvente Flory-Huggins (χ), energia de interação do segmento de polímero com solvente e a contribuição entalpia de solubilização. Este modelo trabalha com uma distribuição randômica dos segmentos de polímero e não encontra suporte para sistemas poliméricos emaranhados diluídos. O modelo de Flory-Krigbaum trabalha com a mesma ideia, porém o modelo matemático adotado segue uma distribuição gaussiana do centro de massa, o que permite a inclusão dos conceitos de temperatura θ e volume de exclusão (ALGER, 1997).

A mudança de conformação do hidrocoloide é governada pela flexibilidade da cadeia, a qual é provida por rotação nas ligações entre os anéis. Estas rotações podem ser grandes o suficiente para permitir diferentes arranjos estruturais. Esta flexibilidade é limitada a uma conformação que tenha o mínimo de energia absoluta possível, sendo esticada apenas por um fornecimento de energia de excitação térmica. A flexibilidade da molécula pode ser medida por sua persistência em se manter linear, sendo o comprimento de persistência a medida de estiramento local da cadeia (GROBERG; KHOKHLOV, 1994; RINAUDO, 2005). O comprimento de persistência da xantana é próximo do comprimento total da molécula (MAURER; JUNGHANS; VILGIS, 2012). Devido à dificuldade experimental da medição do comprimento de persistência, alguns optam pelo comprimento do segmento efetivo de Kuhn (l_k - nm) (Equação 2). Ambos têm a mesma ordem de grandeza, porém o segmento efetivo de Kuhn pode ser obtido por medidas simples ao microscópio, como o comprimento fim-a-fim (R) e o comprimento de contorno (L) (GROBERG; KHOKHLOV, 1994).

$$\langle R^2 \rangle = Ll_k. \quad (2)$$

O tamanho de um polieletrólito é proporcional à sua quantidade de cargas na estrutura, isto em soluções diluídas livres de contra íons. Assim quanto maior a carga, maior a distância fim-a-fim e o comprimento de persistência, sendo os polieletrólitos com grande carga completamente estendidos (GROBERG; KHOKHLOV, 1994).

Vários volumes podem ser descritos para as macromoléculas, entre eles tem-se o volume de interação. Esta região é definida pelo modelo de DLVO como o espaço onde as forças de interação e repulsão do coloide são

significativas em sistemas diluídos. Porém em sistemas semidiluídos, onde há interação entre as cadeias, os volumes de interação são menores e um coeficiente virial é definido. Os coeficientes virais são definidos como o desvio do padrão ideal de leis termodinâmicas em função da interação na colisão de duas partículas (coeficiente virial secundário – B) ou na colisão de três partículas (coeficiente virial terciário – C). Quando $B > 0$ a repulsão prevalece entre partículas, já $B < 0$ tem a atração como efeito soberano (GROBERG; KHOKHLOV, 1994).

O raio de giro (R_G) é outra grandeza relacionada à estrutura básica. Este é definido como o raio do momento de inércia para um dado corpo, ou a distância média entre todas as frações de massa da molécula com o seu centro de massa (DOI; EDWARDS, 1994). O raio de giro de uma molécula real é dado pela Equação 3, onde se tem o tamanho médio dos segmentos (b), número de segmentos (N), o volume de exclusão (v) e o raio de giro de um sistema ideal sem o volume de exclusão (R_{G0}) (Equação 4) (IKEDA; ZHONG, 2012).

$$R_G \cong R_o \left(\frac{vN^{1/2}}{b^3} \right)^{1/5} \sim bN^{3/5}. \quad (3)$$

$$R_{G0} = \frac{1}{\sqrt{6}} bN^{1/2}. \quad (4)$$

O parâmetro de inchamento da cadeia (α) pode ser definido em função do raio de giração presente e o ideal, conforme Equação 5, sendo valores de $\alpha < 1$ definido como uma cadeia compactada, já valores de $\alpha > 1$ são tidos como cadeias estendidas em relação ao padrão. Se há um domínio da repulsão as cadeias tendem a se estender. No caso do domínio da atração as cadeias tendem a se tornar mais compactadas. Porém existe uma dada temperatura em que as forças de repulsão e de atração se anulam e o coeficiente virial desaparece, definido como ponto de Boyle. Em temperaturas superiores à de Boyle, caso o solvente tenha grande interação com o hidrocóide, este tende a aumentar seu valor de α e do segundo coeficiente virial. No caso de um solvente de baixa interação o aumento da temperatura tende a diminuir o valor de α e do segundo coeficiente virial. Este parâmetro é definido entre o equilíbrio de forças entre o volume de interação e a elasticidade da cadeia, que é de origem entrópica (GROBERG; KHOKHLOV, 1994).

$$\alpha = \frac{R_G^2}{R_{G0}^2}. \quad (5)$$

O volume de exclusão é o volume que a macromolécula efetivamente exclui outras macromoléculas em sistemas diluídos. Este somente é proporcional ao segundo coeficiente virial se os polímeros que interagem forem esferas sólidas. Este volume depende da energia de mistura de Gibbs e Helmholtz para polímero solvente e não é um volume geométrico da macromolécula (IUPAC, 2001).

O vetor fim-a-fim da molécula tem uma razão bem definida com o tamanho da molécula (Equação 6), definida pela proporção :

$$\langle R^2 \rangle \propto N^{2\nu}. \quad (6)$$

3. Interações de hidrocóides

A energia livre de Gibbs (G) é determinante no comportamento de um sistema fechado. A variação da energia livre de Gibbs em um sistema termodinâmico isolado (dG) pode ser definido pela Equação 7, onde os termos definem a contribuição da energia entrópica em função da variação da temperatura, a contribuição entálpica em função de grandezas físicas (volume e pressão) e químicas (potencial químico das substâncias envolvidas) e da energia relacionada à superfície entre duas fases relacionada à sua área. Este último termo está intimamente ligado à importância desta região de interação entre duas fases, interagindo este principalmente com o termo anterior para o equilíbrio do sistema em uma menor energia livre de Gibbs para o sistema, quando não há variações significativas de temperatura e pressão.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA. \quad (7)$$

em que dG é a variação da energia livre de Gibbs do sistema, S a entropia do sistema, dT a variação da temperatura, V o volume do sistema, dp a variação de pressão do sistema, μ_i o potencial químico da espécie química i, dn_i a variação da quantidade de mols da espécie química i, γ a tensão interfacial entre duas fases, dA a variação de área entre duas fases.

A área de interação de duas fases se amplia com a diminuição do tamanho das partículas, o que aumenta a energia livre de Gibbs do sistema.

Para o equilíbrio do sistema este aumento da energia livre do sistema deve ser compensado pelos demais termos da Equação 7, como o coeficiente do último termo que é a tensão interfacial (PIRES; SILVA; SILVA, 2009). O potencial químico está relacionado à energia média das moléculas, a qual em condições constantes de temperatura e pressão equivale à energia livre de Gibbs molar parcial (IUPAC, 2012). O potencial químico está relacionado à conformação da molécula, interações realizadas, estado físico, temperatura e pressão submetidas. A tensão interfacial pode ser definida como o trabalho necessário para a ampliação da área da superfície de interação (IUPAC, 2012). Para a ampliação do número de coloides e ampliação da área de interação total do sistema, a energia oriunda do cisalhamento tem que ser superior à energia necessária para ampliar a área de interface, rompendo as partículas dispersas em tamanhos menores. Porém com o aumento da área há também um aumento da energia livre de Gibbs total do sistema, relacionado ao aumento do potencial químico. Assim o tamanho das partículas coloidais tende a um equilíbrio dependendo do sistema em que estão inseridos.

A teoria de Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) modela a interação de partículas coloidais carregadas em sistemas. A DLVO configura as interações baseadas em forças de atração de van der Waals e de repulsão eletrostática em dupla camada (LEBOVKA, 2012). A soma das forças de atração de van der Waals e de repulsão eletrostática define o potencial de atração entre as partículas, sendo que a intensidade destas forças se altera com a distância.

Em solução as partículas coloidais estão em movimento browniano. Se a energia associada ao movimento Browniano (V_B) é suficientemente grande para vencer a repulsão eletrostática, há uma distância entre as partículas que esta agregação é estável. Quando a distância entre as partículas é grande não há interação entre estas. Com a aproximação existe uma repulsão, representada por um valor positivo no potencial de interação total. Este valor se deve basicamente a uma repulsão eletrostática oriunda da superfície dos coloides e de íons próximos. A adição de sais eclipsa a carga associada à molécula e diminui o valor do potencial associado às cargas da superfície do polímero. Caso a energia do movimento Browniano seja maior que o potencial de interação entre as partículas estas podem se aproximar até o potencial de

interação mínimo. Após isto a energia associada à esta agregação é grande e muitas vezes difícil de ser desfeita. Em alimento o conceito de DLVO é interessante por explicar alguns pontos da interação entre macromoléculas, porém deve-se levar em consideração que sistemas complexos tem uma série de interações e fatores que interferem na resposta da interação entre hidrocoloides (IKEDA; ZHONG, 2012).

As partículas coloidais carregadas podem ser caracterizadas pelo comprimento de Debye (λ_D). Este comprimento indica a distância característica na qual as cargas da superfície do coloide têm significativa influência. Com a adição de cloreto de sódio a tendência é que o comprimento de Debye diminua. Outro item que auxilia na descrição do comportamento é o volume fracional juntamente com o potencial VB. Estes itens definem se a agregação é um gel, cristal ou vítreo. Para valores de VB pequenos a tendência é a formação de gel, já volume fracional pequeno associado com alto valor de VB forma um sistema vítreo. No caso deste volume fracional seja elevado e com elevado valor de VB tem-se um sistema cristalino (IKEDA; ZHONG, 2012). Na agregação de partículas tanto a distância entre elas quanto a morfologia dos agregados influenciam na cinética de agregação. Quando as distâncias entre as partículas são $\lambda_D \leq 0,2r$ as partículas estão compactas, se $\lambda_D \leq r$ as partículas tem pequena dimensão fractal e a agregação se dá entre os pares próximos. Já para $\lambda_D > r$ a agregação ocorre com a sobreposição de camadas e de forma organizada (LEBOVKA, 2012).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2\rho e^2}}. \quad (8)$$

Onde ε e ε_0 são as constantes dielétricas do meio e do vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, densidade do sal adicionado e e a carga do elétron.

4. Formação da estrutura de gel

As características reológicas de um sistema estão associadas à sua composição. A utilização de componentes simples e com moléculas de baixa massa molar em sistemas aporta à matriz uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação (fluido Newtoniano). No caso dos hidrocoloides e demais polímeros de alta massa molar esta relação não é

linear, e ainda afeta o módulo de relaxamento (G) de maneira temporal. O módulo de relaxamento é dependente do tempo e das taxas de deformação anteriores, ou seja, do seu histórico de cisalhamento. Este módulo é afetado diferentemente em sistemas diluídos, concentrados e semidiluídos. Alguns modelos matemáticos podem ser utilizados para definir a contribuição do hidrocoloide nas propriedades viscoelásticas do sistema em regime de viscoelasticidade linear. O modelo de Rouse pode ser utilizado na relação entre a viscoelasticidade e as propriedades físico-químicas dos hidrocoloides (DOI; EDWARDS, 1994).

Os hidrocoloides dispersos em solvente estão presentes em estado sol ou estado gel. O estado sol é quando um sistema coloidal é fluido. Este fato pode ocorrer devido ao fato da concentração de partículas coloidais ser menor que a concentração crítica micelar (sistema diluído) ou pelo fato das interações formadas não serem capazes de formar uma rede com retenção da fase contínua. O estado gel de um sistema é uma estrutura organizada em rede e não fluida. Neste estado estão presentes partes organizadas do polímero, onde há interação intra/ inter molecular através de ligações covalentes, ligações de hidrogênio e similares. No interior desta rede há fase contínua, o que faz com que a fase gel possua propriedades similares a esta, como índice de refração e densidade. O precipitado se difere do gel por ter propriedades diferentes, como densidade, e ser separado por centrifugação. Para a formação de gel a solução deve ser ao menos semidiluída, uma vez que em soluções diluídas, por definição, não há interação entre as partículas coloidais (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; IUPAC, 2012). Em estado sol a maioria dos hidrocoloides está em desordem conformacional ('randon coil') ou em estruturas cristalinas, como o amido. Já no estado gel há pontos de organização e desorganização.

Conceitualmente a transição sol-gel em géis físicos se assemelha à transição vítrea, onde tem-se uma mudança de estado físico, porém as interações ou alterações estruturais entre os hidrocoloides não findam com esta mudança. Com a modificação de condições de processo, por exemplo a temperatura, o número de interações e a estrutura se modificam, não havendo um equilíbrio, diferentemente dos géis químicos (DE-GENNES, 1979).

A determinação do estado sol ou gel é realizada por técnicas reológicas. Os sistemas onde os valores do módulo elástico (G') superam o valor do módulo viscoso (G'') são géis. O ponto de gel é um ponto no processo de transição do sistema de um estado sol para o estado gel, sendo definido onde o módulo elástico é igual ao módulo viscoso. A temperatura de gel é definida como o limiar da temperatura de um sistema em resfriamento que forma uma rede organizada, alterando o perfil reológico (CUI, 2005; IUPAC, 2012). A temperatura de gel pode ser a mesma que o ponto de gel caso a transição sol-gel ocorra em função da temperatura. A concentração crítica de sol-gel é definida como a concentração mínima de um eletrólito para que as partículas em estado sol passem para o estado gel (IUPAC, 2012). Em hidrocoloides a formação de zona de junção, ou seja, de uma ordenação dos polímeros, pode ocorrer de diferentes formas. Assim a transição de sol-gel é uma transição de desordem-ordem, mas o inverso não é verdadeiro sempre.

Para o estudo da transição de hidrocoloides, os testes reológicos em geral comparam a curva de escoamento ou os ensaios dinâmicos com a sua composição estrutural (RINAUDO, 2005). Os métodos de dispersão de raio-X são capazes de apontar mudanças no comportamento do sistema indicando pontos de transição, porém não conseguem caracterizar o tipo de transição (primeira ou segunda ordem) que pode ser realizado pelo método de calorimetria de varredura diferencial (DSC) (KIM et al., 1998). Já a ressonância magnética nuclear (NMR) é uma excelente ferramenta no estudo da autodifusão da estrutura do gel, e para analisar os mecanismos de formação do gel. A difusão do hidrocoloide diminui com o aumento das interações intermoleculares (DAI; MATSUKAWA, 2012).

Existem sistemas definidos como géis fluidos que são partículas gelificadas dispersas em um meio não continuamente gelificado. Neste processo o sistema é gelificado e depois é submetido às forças de cisalhamento que restringem a ordenação molecular com a formação de pequenas partículas. Para que géis de κ -carragena se conservem é necessário manter o sistema abaixo da temperatura de transição sol-gel. Isto preserva as cadeias parcialmente desordenadas, sem que haja formação de novas regiões de ordenação entre as moléculas de partículas de géis diferentes (GARREC; NORTON, 2012).

A conformação do polissacarídeo está relacionada com seu estado de ordem-desordem. Nas regiões da molécula com apenas um resíduo de monossacarídeos tem-se as seguintes conformações: fita torcida ('twisted ribbon-like'), fita reforçada ('buckled ribbon'), hélice ('hollow helix'), fita amassada ('crumpled ribbon') e de ligação livre ('loosely jointed'). O primeiro tipo, a fita torcida, é comum para homopolissacarídeos com ligações 1-4 de β -D-glicopiranosose e α -D-galactopiranosose. Estas cadeias são alongadas e rígidas, não sendo muito flexíveis. Estas, porém, podem se agregar e formar regiões cristalinas. Já as cadeias de fita reforçada são características de ligações 1-4 entre açúcares ácidos, como ácido α -D-galactopiranurônico e ácido α -L-gulopiranurônico. Estes formam ligações nos quais os resíduos de carboidrato ficam paralelos entre si, facilitando a interação da estrutura com os íons do meio, principalmente o cálcio. As conformações em hélice são formadas por ligações em U, capazes de rotacionar os resíduos. Esta conformação permite uma compactação da cadeia, além de permitir a junção das hélices em duplas ou trios, dependendo da sua composição. Além disso, estes podem se organizar em feixes. Os tipos de fita amassada e ligação livre já não são tão comuns em hidrocoloides. Alguns hidrocoloides tem distribuição homogênea dos resíduos em toda a cadeia, mas a maioria tem regiões mais ricas em determinado monossacarídeo, o que permitem uma mudança conformacional regional na molécula (CUI, 2005).

Os substituintes da cadeia têm um papel na interação inter e intra cadeia. A localização, o tipo de substituinte e em qual polímero é alocado são importantes para a definição das propriedades físicas. A presença de ramificações pequenas de carboidratos blinda o acesso de íons, tornando mais resistente à ação destes, e estabiliza a dupla hélice, como no caso de gelana desacilada comparada com wellana e S-657. Estas duas últimas são variações estruturais da molécula de gelana com ramificações e diferenças quanto a alguns monossacarídeos da cadeia principal. Já para ligações 1-6, as quais tem maior flexibilidade, as ramificações dificultam, mas não impedem o acesso de íons ao grupo carboxílico, menos sensíveis à mesma concentração de íon se comparado a estruturas não ramificadas. Estas ramificações em 1-6 ainda ajudam a estabilizar a dupla hélice através das ligações de hidrogênio. A distribuição dos substitutos de acetil é importante nas propriedades exibidas,

pois quanto maior a não-homogeneidade na distribuição, maior a formação de interações com o mesmo grau de substituição (RINAUDO, 2004).

A transição hélice-coil está relacionada como uma transição sol-gel cooperativa, o que envolve um rearranjo de todo o sistema, seja de mudança de estado como de deslocamento. A transição hélice-coil é induzida pelo aumento de temperatura, e seu valor de referência se altera com o aumento ou diminuição da concentração de íons. O grau de estabilidade da hélice aumenta com a neutralização dos grupos carboxílicos (RINAUDO, 2005).

Importante diferenciar a transição coil-hélice e transição sol-gel. A primeira trata da organização do sistema, com mudança de sistemas isotrópicos para anisotrópico, tendo um intermediário bifásico. Esta posição depende do volume fracional e da temperatura absoluta do sistema. No caso da transição sol-gel este também depende da temperatura absoluta e volume fracional, porém está relacionada a uma mudança de estado em função da interação entre os hidrocoloides, que podem se agregar formando uma rede (IKEDA; ZHONG, 2012).

As interações entre os hidrocoloides permitem a formação de um gel elástico. Esta elasticidade está relacionada a uma baixa densidade de interações entre as cadeias, caso contrário o gel se tornaria rígido. A elasticidade do gel está relacionada à configuração destas cadeias, ou seja, à entropia conformacional. A extensão do hidrocoloide causada pela força de cisalhamento (relacionada à taxa de deformação) diminui a entropia da cadeia por limitar as configurações possíveis. A elasticidade e outras propriedades reológicas do gel não são definidas por parâmetros moleculares, não havendo uma relação linear. A temperatura do sistema e a distribuição/densidade das zonas de junção das macromoléculas são parâmetros mais relevantes para afetar a reologia do meio. Esta densidade de zonas de junção depende em muito das condições e técnicas utilizadas na formação do gel, o que ocorre se as zonas de junção estiverem bem definidas, sem que haja impedimento espacial ou conformacional no encontro potencial de duas regiões de interações entre moléculas (GROSBURG; KHOKHLOV, 1994).

A velocidade de formação do gel afeta a sua estrutura. Se a construção do gel é lenta, como, por exemplo, com uma baixa taxa de diminuição da temperatura, este gel tende a ter uma conformação estrutural mais compacta,

expelindo maior quantidade de água. Já para uma taxa de diminuição da temperatura mais rápida isto acarreta em uma menor eliminação do solvente, formando um gel com estrutura de regiões mais densas e outras mais diluídas. Esta diferença está associada ao volume de exclusão que não se altera na velocidade de modificação dos parâmetros do solvente (DE-GENNES, 1979). Com isto em altas taxas de resfriamento os hidrocoloides interagem com estruturas ainda inchadas e o solvente fica retido em diferentes pontos da estrutura. Em geral a mudança no inchamento da cadeia não modifica apenas a entropia do hidrocoloide, mas também a concentração de zonas de junção. Além disso, a variação do gel ainda ocorre lentamente durante um período de armazenamento, podendo haver mudanças na retenção de líquido e do módulo elástico (GROSBURG; KHOKHLOV, 1994).

Pela classificação de Flory (1974) os géis são agrupados conforme à sua estrutura em (1) estruturas lamelares ordenadas em grandes regiões (associado a argila, sabonetes e fosfolípidios, onde há um empacotamento das estruturas estabilizadas por ligações intermoleculares), (2) redes poliméricas covalentes (apresentam grande desordem, mas as ligações covalentes permitem a formação de géis elásticos, com aumento do volume e irreversíveis, em alimento tem-se a rede de glúten e da caseína com suas ligações de bissulfeto), (3) redes poliméricas formadas por agregação física (estão associadas aos polissacarídeos, formado por regiões ordenadas e regiões desordenadas, sendo os géis reversíveis) e (4) redes de particulados (como na formação de géis de proteína por agregação, podendo estar associada a desnaturação e a ligação intermolecular entre a sítios específicos ou não). Os hidrocoloides são classificados como géis físicos, sendo em sua maioria reversíveis, afetados pela mudança de temperatura ou do solvente. A formação da rede é associada à formação de uma região ordenada, que é responsável pela interação intercadeia, e regiões desordenadas da molécula, com a função de interligar as regiões ordenadas.

Os géis físicos formados pelos hidrocoloides ainda se diferenciam quanto ao mecanismo de gelificação. Este pode ser realizado pela mediação de cátions (gel ionotrópico), por intermédio do calor (gel termoinduzido) ou por interações fracas, que formam zonas de junção com cadeias em hélice (tripla, dupla ou simples) ou em fita, onde cátions podem auxiliar na agregação destas

estruturas (gel de interações brandas) (Tabela 2) (SAHA; BHATTACHARYA, 2010; VERBEKEN, 2006).

Os géis ionotrópicos são o resultado da interação cooperativa entre íons de cálcio e os ácidos urônicos da cadeia do hidrocoloide (Figura 2). Este tipo de gel é destruído em presença de excesso de cátion monovalente ou pela adição de agentes complexantes. Ácido galactopirranurônico (GalpA) e ácido gulopirranurônico (GulpA) estão envolvidos nesta interação, porém resíduos de ácido manopirranurônico (ManpA) não formam complexos com o cálcio (RINAUDO, 2005).

Tabela 2 - Tipos de géis formados por hidrocoloides

Tipo de Gel		Hidrocoloides
Gel Ionotrópico		Alginatos e pectina de Baixo Metoxil
Gel Termoinduzido		Metilcelulose (MC); Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e Curdlan
Gel de Interação Branda	Fita	Galactomanana, Celulose, Pullulan
	Hélice	Pectina de Alto Metoxil, Carragena (κ , ι e λ), Gelana, Xantana, Amilose, Agar
Aglomerção		Goma konjac e Goma tragacante

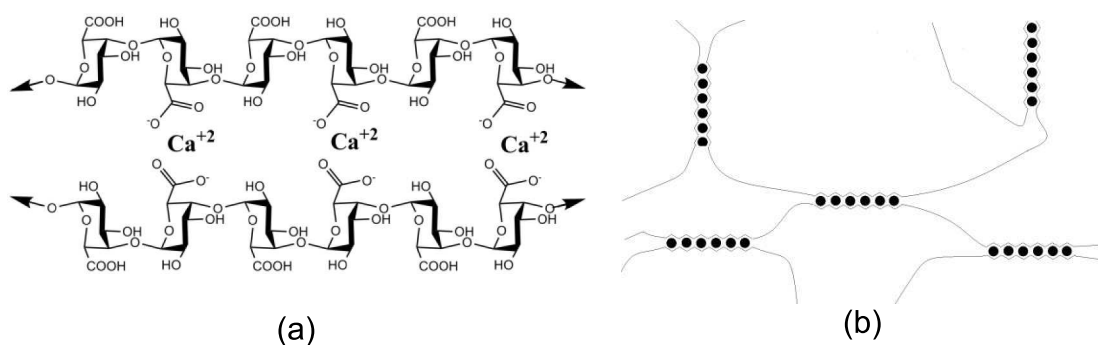


Figura 2 - Estrutura do gel ionotrópico focando a interação do íon cálcio com as cadeias (a) e mostrando a interação intermolecular para a formação do gel (b).

Estes géis podem ser termoreversíveis ou irreversíveis dependendo da concentração de íons e do tamanho da região linear de α -L-GulpA. Além disso, a estrutura do gel depende destes dois fatores, podendo ser mais elástico ou

quebradiço (MONTERO; PE; PEREZ-MATEOS, 2002). Altos teores de β -D-ManpA na molécula tornam o gel turbido e elástico. Os alginatos, com altos teores de α -L-GulpA, apresentam géis transparentes, rígidos e mais brilhantes. Com o aumento das regiões irregulares na molécula há também um aumento na deformação do gel (FUNAMI et al., 2009; HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998).

Os cátions divalentes Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} são agentes de ligação cruzada entre as moléculas de alginato, mas os cátions monovalentes ou o Mg^{2+} não exercem esta função. As interações com íons divalentes resultam na formação das zonas de junção, já os demais segmentos de alginato interagem por forças de van der Waals resultando em rede de gel tridimensional. A disposição 1C4 nos segmentos de α -L-GulpA facilita o encaixe complementar de átomos de oxigênio com os cátions vizinhos. Já íons trivalentes lantanídeos (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) interagem tanto com segmento de α -L-GulpA quanto de β -D-ManpA. As diferenças nas interações estão relacionadas com o raio iônico, o número de interações destes íons com outros íons/moléculas (número de coordenação) e da presença de água de hidratação ao redor dos íons. Íons divalentes de maior raio iônico (pe. Ba^{2+} e Sr^{2+}) produzem pellets de alginato mais fortes do que o Ca^{2+} (GOH; HENG; CHAN, 2012).

Agulhon et al. (2012) avaliaram géis de alginato com diferentes íons divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+}) e diferentes teores de GulpA. O Cu^{2+} interage fortemente com ambos os monossacarídeos da cadeia. Já Co^{2+} e Zn^{2+} interagem somente com a fração de GulpA afetando a morfologia do gel. O íon Mn^{2+} e géis ácidos não formam zonas de associação fibrilar como nos demais géis, sendo a junção de natureza múltipla. O cálcio induz zonas de junção com regiões na ordem de 10-20 angstroms. Já os géis ácidos de alginato formam grandes estruturas aglomeradas da ordem de 50 angstroms

Os alginatos contam com estruturas formadas por resíduos de ácido β -D-mannopiranurônico (β -D-ManpA ou M) e de ácido α -L-gulopiranurônico (α -L-GulpA ou G) em ligações 1-4. A proporção destes dois monômeros pode variar conforme a origem, condições de cultivo da alga e tecido do organismo, já o tamanho do polímero é afetado pelo método de extração (FUNAMI et al., 2009; HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998). Os alginatos não são uniformes na

distribuição dos ácidos na sua cadeia, podendo haver regiões exclusivas em determinado ácido. São nestas regiões que se formam as zonas de junção do gel, com o auxílio de íons divalentes, como o cálcio (ZHANG; DAUBERT; FOEGEDING, 2007). Funami et al. (2009) avaliaram dois tipos diferentes de alginato de sódio com relação ao teor mais elevado de cada um dos ácidos. Os íons cálcio tendem a se ligar preferencialmente em zonas ricas em α -L-GulpA (G), sendo a razão entre Ca/G indicativo do tipo de ligação entre estes. Para valores inferiores a 0,25, o íon se liga apenas a uma molécula, blindando apenas o polieletrólito e diminuindo a repulsão entre as cadeias. Para valores entre 0,255 e 0,55, inter-relações entre as cadeias começam a se formar, mas em pares. Nos valores superiores a 0,55 a associação entre várias cadeias se formam, tornando o gel ou o precipitado formado irreversível. Os autores ainda observaram que a quantidade de Ca^{2+} não está diretamente relacionada com a elasticidade do sistema, dependendo também da associação das regiões do polissacarídeo ricas em G e GM e da característica ácida do material (carga).

Mao et al. (2001) estudaram os poros de géis de alginato e sua capacidade de retenção de água. Os géis de poros pequenos retém melhor a água, enquanto géis rígidos são obtidos com poros grandes e de paredes grossas. Foi observado que a partir de uma concentração crítica de 6-8 mmol.L^{-1} de Ca^{2+} os poros são cada vez maiores e de parede mais grossa.

Os géis de pectina de baixo grau de metoxilação são formados pelo cálcio, e são favorecidos pelo sódio. Mas a mistura de cristais de celulose com pectina na presença destes íons é deletéria para as propriedades reológicas. No caso da mistura de 0,5/0,5 (celulose/ pectina) é formado um sistema com duas fases, um gel com pectina e partículas de celulose no interior, e outro composto de celulose. Os melhores resultados foram com 0,25/0,75 (celulose/ pectina), com 3 mmol.L^{-1} de cloreto de cálcio e 100 mmol.L^{-1} de cloreto de sódio. Pectinas com altos teores de açúcar neutro e baixo de metoxil se ligam a cristais de celulose, em presença ou não de cloreto de sódio ou cloreto de cálcio (AGODA-TANDJAWA et al., 2012).

Já Montero & Perez-Mateos (2002) avaliaram o uso de alginato de sódio em gel de pedaços de peixe com diferentes sais (cloreto de potássio, cloreto de sódio e cloreto de cálcio) e em diferentes concentrações. Os sais mono e divalentes apresentaram diferentes resultados para a dureza. Em avaliação de

compressão normal do material, o trabalho de penetração tende a diminuir com o aumento da concentração dos sais. A adesividade diminui com os sais monovalentes. Para o cálcio observou-se um aumento da elasticidade e uma diminuição da coesividade do gel.

Nos géis de interação branda por hélice a estabilização é realizada, sobretudo, por ligações de hidrogênio, mas é reforçada por interações de van der Waals. Este tipo de gel é termoreversível e também afetado pela presença de cátions no meio, mas estes últimos são coadjuvantes no processo e afetam apenas os hidrocoloides polieletrólitos. No uso deste hidrocoloide em meio aquoso o material, que se encontra em estado sólido, é disperso no solvente, sendo observadas estruturas emaranhadas. Com o aquecimento há o estiramento dos hidrocoloides e diminuição da turbidez do sistema. Com o resfriamento, as moléculas tendem a formar estruturas mais compactas e organizadas, como hélices. Caso a concentração dos hidrocoloides no meio seja superior à sua concentração crítica, a qual está relacionada com o seu volume de exclusão, há a interação intermolecular (Figura 3). Inicialmente os hidrocoloides interagem pela formação de estruturas em hélice (simples, duplas ou tripla). Em seguida estas hélices podem formar agregados, definidos como feixe de hélices. A formação do feixe depende da estrutura do hidrocoloide (carregado ou neutro), a qual é afetada de maneira significativa pela força iônica e pH (BARRANGOU; DAUBERT; FOEGEDING, 2006; KOHAJDOVÁ; KAROVIČOVÁ, 2009; NÚÑEZ-SANTIAGO et al., 2011).

Na transição sol-gel, a formação de hélice permite a diminuição da energia do sistema em função do aumento das interações das ligações de hidrogênio com a redução da entropia configuracional. Isto ocorre porque parte da cadeia encontra-se enrijecida pela formação da estrutura de hélice. A diminuição da energia por ligação é da mesma ordem da energia de ligações de hidrogênio (0,1-0,2 eV), mas a perda de entropia é pequena, da ordem de poucas unidades (GROSBERG; KHOKHLOV, 1994).

No caso da gelificação da agarose, Dai & Matsukawa (2012) observaram que as cadeias do polissacarídeo formam feixes de hélices durante a formação do gel. Os hidrocoloides de elevadas de massa molecular tiveram preferência na etapa de agregação e formação de gel. Os hidrocoloides não envolvidos na agregação ficam retidos no interior da rede, formando agregados soltos. No

reaquecimento, estes agregados soltos são facilmente dissociados, enquanto os feixes de agregados mostraram alta estabilidade térmica, o que corresponde com a estabilidade térmica do gel. Este processo em duas etapas é visualizado em DSC, o qual demonstra um pico no resfriamento, porém no aquecimento este exibe dois picos (um dos feixes de hélice e outro de hélices isoladas) (RINAUDO, 2005).

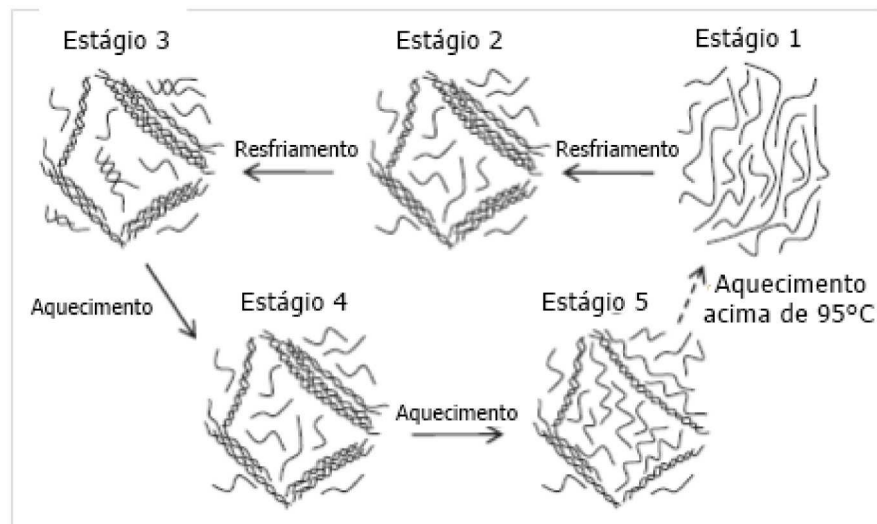


Figura 3 – Etapas da formação de gel por interação de estrutura em hélice com gel termoreversível.

Para as carragenas, que são hidrocoloides carregados, os cátions monovalentes são mais efetivos para as frações de menor grau de sulfatação (κ -carragena). O K^+ , Rb^+ e Cs^+ são mais efetivos na indução da formação de gel do que o Li^+ e Na^+ , necessitando de menores concentrações. Íons de sódio formam feixes de hélice flexíveis e géis fracos, enquanto que K^+ formam feixes de hélice esticada. Cátions divalentes como o Ca^{2+} são mais efetivos para carragenas com maior grau de sulfatação, como ι -carragena, pois permitem fazer interações inter e intramoleculares com grupos sulfatos adjacentes. Já para κ -carragena os íons K^+ são mais efetivos que Ca^{2+} . Os sais alteram a conformação e a gelatinização, mas os efeitos são distintos para os diferentes sais e carragenas (GOMES et al., 1997; HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998; STONE; NICKERSON, 2012). Estes cátions alteram tanto a formação da dupla hélice quanto à associação entre as hélices, modificando temperaturas de

gelatinização e provocando uma histerese nas curvas aquecimento-resfriamento. A elasticidade do gel será determinada pelos tamanhos dos alongamentos e dobras da estrutura da macromolécula (HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998).

Núñez-Santiago et al. (2011) estudaram a interação do K^+ na cinética de formação do gel de κ -carragena. O estudo indicou a necessidade de uma concentração crítica tanto para o polissacarídeo quanto para o cloreto de potássio para que houvesse a formação de gel. Através destas variáveis e da temperatura foi possível manter o polissacarídeo em diferentes tipos de organização, emaranhado (coil) ou esticado sem agregação, ou formando agregados de duplas hélices com a formação de géis.

No trabalho de Núñez-Santiago et al. (2007) foi avaliada a mudança do perfil viscoelástico e calorimétrico da solução de κ -carragena em função da concentração de cloreto de potássio na faixa de 0-300 mM. O aumento da concentração de cloreto de potássio e do polissacarídeo ocasionou um aumento da rigidez. A concentração de cloreto de potássio tem um limiar para promover a formação de gel ($0,0086 \text{ eq.L}^{-1}$), e acima de 100 mM não há incremento significativo na força de gel.

Almeida et al. (2010) avaliaram as propriedades de κ -carragena em diferentes valores de pH e soluções salinas. Em soluções de carragena diluídas, o pH não afetou a viscoelasticidade, mostrando uma desordem do sistema. Nos sistemas com concentrações superiores a 0,7%, o pH e a concentração de cloreto de sódio modificaram os módulos viscoelásticos, indicando a formação de géis fracos.

A temperatura para a transição coil-hélice diminui com o aumento da força iônica, sendo que para a κ -carragena isto depende do tipo de sal, já para a ι -carragena não há esta dependência. A temperatura de derretimento de gel é a mesma da temperatura de transição coil-hélice no caso da ι -carragena. No caso da κ -carragena a temperatura de transição coil-hélice é menor que a temperatura de derretimento do gel (NONO; DURAND; NICOLAI, 2012).

No caso de ι -carragena, associações laterais (força de rede) aumentam na seguinte ordem crescente: Na^+ , K^+ e Ca^{2+} . A sensibilidade ao cálcio relaciona-se com a capacidade de formar ligações intra e intermolecular entre os grupos sulfato de resíduos adjacentes de anidro-D-galactopiranosose e D-

galactopirranose. Íons de potássio formam ligações mais fracas entre o oxigênio do grupo sulfato de D-galactopirranose. Em contraste, a κ -carragena tem uma maior sensibilidade ao K^+ do que a Ca^{2+} , formando interações intra- e intermoleculares por ligação iônica entre íon K^+ e o grupo sulfato de D-galactopirranose. Além disso, há uma associação eletrostática entre K^+ e o anel anidro de 3,6-A- β -D-Galp. No caso da λ -carragena, não há conformação ordenada em solução devido à elevada densidade de carga linear associada com os 3 grupos sulfato por unidade de repetição do dissacarídeo. Isto gera grande repulsão eletrostática entre as cadeias. Assim κ -carragena e ι -carragena são normalmente utilizadas com o intuito de formação de gel (gelificante), enquanto que λ -carragena é utilizada como agente de espessamento (espessante) (STONE; NICKERSON, 2012).

A temperatura de transição média de formação de gel decresce linearmente com o logaritmo da concentração dos cátions. Os cátions divalentes são mais efetivos na atuação sobre a estrutura helicoidal. Dispersões de goma xantana pura formam microgéis fracos ou agregados que tem comportamento pseudoplástico. O estudo da formação de gel pela goma xantana é de interesse quando associada a outros hidrocoloides, como galactomananas, glucomananas, goma gelana e carragenas (HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998). A presença de sais afeta a conformação da goma xantana, uma vez que este blinda a repulsão eletrostática das cargas na cadeia e permite a estabilização da hélice por ligações de hidrogênio (RINAUDO, 2005).

Em altas concentrações de co-soluto (xarope de glicose - 85%) a transição de rede de κ -carragena (0,5%) é realizada em temperatura superior a 80°C, sendo a temperatura de transição vítrea do sistema cerca de 60°C. Já a transição sol-gel desta carragena ocorre a 28°C em água durante o resfriamento (KASAPIS, 2012).

A adição de açúcares (sacarose, frutose, glicose ou xarope de glicose), acima de 40%, afeta a estrutura de rede para géis de κ -carragena, agarose e gelana desacidada. A diminuição da água disponível e as ligações de hidrogênio com os açúcares redutores diminuem as interações entre macromoléculas, aumentando a componente de desordem do gel. Isto pode ser visualizado por DSC onde há redução de ΔH . Para a amilose este efeito não é observado, pois esta molécula não passa por uma transição coil-hélice,

sendo a interação com o meio aquoso menor e conseqüentemente a importância das ligações de hidrogênio é menor. Já para valores de sólidos solúveis acima de 65% há um grande aumento do módulo elástico este fato ocorre devido a uma vitrificação do sistema e uma modificação nas possíveis conformações da cadeia, passando a ser uma transição vítrea, possuindo uma temperatura de transição vítrea (T_g) (KASAPIS, 2012).

Nos géis de interação branda por fita os hidrocoloides são caracterizados por regiões que tem maior interação com o solvente e outras de menor interação. Estas regiões de menor interação tendem a coalescer em estruturas de nódulos. Dependendo da temperatura esta região pode estar em estado sólido (cristalino ou vítreo) ou estado líquido (micelas). Estes últimos permitem a formação de estruturas com transição sol-gel reversíveis (DEGENNES, 1979).

Em solução as galactomananas assumem a forma de uma esfera emaranhada (random coil) em soluções aquosas iônicas e não iônicas (HORINAKA; YASUDA; TAKIGAWA, 2012; RAYMENT; ROSS-MURPHY; ELLIS, 2000), sendo que nas regiões puras em β -D-Manp há interação intermolecular. Assim uma redução no teor de resíduos de α -D-Galp reduz a solubilidade, mas amplifica o poder de gelificação (CUI et al., 2006). As galactomananas são fracamente afetadas pelo pH, eletrólitos e tratamento térmico. As soluções usualmente têm um perfil não Newtoniano, no qual o modelo de Cross é utilizado com sucesso. A interação sinérgica com outras macromoléculas é governada pela razão entre os dois monossacarídeos (BOURBON et al., 2010). Wang et al. (2000) avaliaram a estabilidade de goma guar em soluções diluídas à diferentes temperaturas e pH, sendo estável à pH 3,5 na temperatura de 50°C e à pH 2,0 na temperatura de 25°C.

Nas galactomananas a ausência de α -D-Galp forma cadeias principais formadas unicamente de β -D-Manp ligadas, as quais são insolúveis em água. Estas regiões tendem a formar agregados e diminuir a solubilidade do polissacarídeo. O sinergismo na formação de géis de galactomananas e xantana está relacionado à interação das regiões de pura β -D-Manp nas galactomananas. Como a goma guar não possui grandes regiões puras de β -D-Manp, a interação entre goma guar e goma xantana é fraca ou inexistente, ao contrário de LBG (MAO; ZENG; CHEN, 2012). Para galactomananas a

distribuição das ramificações de galactose afeta o estiramento da cadeia principal de manoses, afetando o comportamento de interação entre as cadeias em soluções semidiluídas. As ramificações de galactose diminuem o estiramento da cadeia (RINAUDO, 2004).

Já a pullulan tem a capacidade de sobrepor as fitas e formar fibras, podendo com isto ser utilizada na confecção de filmes. Estes filmes têm grande adesividade e impermeabilidade ao oxigênio, além de serem comestíveis e biodegradáveis. O pó dissolve bem em água fria ou quente, não forma gel e tem um perfil de escoamento Newtoniano, sendo a viscosidade dependente da sua massa molar. Estes hidrocoloides são altamente estáveis à pH, temperatura, e à maioria dos metais (LAZARIDOU; BILIADERIS; KONTOGIORGOS, 2003; LEATHERS, 2003). O hidrocoloide contém em seu raio de hidratação cerca de treze moléculas de água por resíduo de glicose, existindo em solução como um emaranhado (random coil), onde na equação de Mark–Kuhn–Hauwink, da viscosidade intrínseca o coeficiente exponencial é de 0,56 a 0,67, já para a amilose o coeficiente é de 0,68-0,70 (SHINGEL, 2004). A derivatização do polímero pode ser realizada para a otimização dos resultados desejados em algumas aplicações específicas (LEATHERS, 2003; SHINGEL, 2004).

Nos géis induzidos pelo calor as moléculas anfifílicas formam gel a partir de uma temperatura crítica, geralmente acima de 30°C (RINAUDO, 2005). Um exemplo são os géis de Curdlan, onde as propriedades reológicas são diferentes da grande parte dos hidrocoloides, sendo as propriedades do gel dependentes do histórico térmico do material e concentração do hidrocoloide (WARRANT, 2006). Se aquecido acima de 80°C e resfriado abaixo de 40°C o gel formado é rígido e não termorreversível, já aquecimentos a 55-60°C formam géis fracos e termorreversíveis. A solubilidade do curdlan é baixa em meio aquoso e dependente de sua estrutura, massa molar e conformação. A produção de derivados de curdlan com radicais amina, sulfato e fosfato aumentam a sua solubilidade (FUNAMI; NISHINARI, 2007; XIU et al., 2010). A adição de sais afeta negativamente a formação de gel pela curdlan, tornando o gel menos rígido. Os íons de Rb^+ e K^+ são mais efetivos na inibição da gelatinização que íons Li^+ e Na^+ (FUNAMI; NISHINARI, 2007).

A metilcelulose (MC) e hidroxipropilmetil celulose (HPMC) formam géis quando aquecidos e voltam à forma de sol quando resfriados, inversamente o que ocorre com a maioria dos polímeros. O mecanismo de atuação ainda é desconhecido, mas acredita-se que esteja relacionado a uma diminuição da solubilidade (HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998).

Durante a formação do gel, zonas de junção podem ser formadas ou destruídas, sendo a estabilidade da rede seriamente afetada pelas variações de temperatura, especialmente para a pasteurização e cozimento de produtos reestruturados. Géis de Konjac a 3% e com pH 6,5-6,8 foram tratados termicamente. O melhor resultado foi para os géis tratados a 70°C/20', obtendo grande elasticidade e estabilidade para condições de consumo de produtos reestruturados (50-70°C). Géis tratados a 90°C/20' não obtiveram resultados desejados, pois produziram géis rígidos e brilhantes, indesejados para produtos reestruturados (HERRANZ et al., 2012).

5. Hidrocoloides em sistemas complexos

Na utilização de hidrocoloides na indústria alguns pontos devem ser observados para o bom emprego do material. Grande parte do sucesso da aplicação dos hidrocoloides nos alimentos está associada à escolha correta dos mesmos à realidade do produto a ser aplicado. Este deve ter uma dispersão adequada durante o processamento e interagir de forma padronizada em diversas produções, considerando os fatores de variação dentro de uma linha de produção. Aspectos qualitativos e quantitativos, tais como pH, força iônica e proteína, são relevantes na performance destes hidrocoloides em sistemas alimentícios. Além do que estes têm seus aspectos afetados pelo histórico de processamento do alimento, como temperatura, tratamento térmico, umidade, taxa de deformação, irradiação, etc.

5.1 Solubilização de Hidrocoloides

A solubilidade das macromoléculas é definida pela estrutura molecular e a estrutura de partícula. Polissacarídeos neutros e com estruturas cristalinas são geralmente menos solúveis que estruturas carregadas. A solubilidade aumenta com o aumento da regularidade da molécula, pois evita a formação de zonas de junção na molécula. Ramificações e substituições na cadeia de polissacarídeos também reduzem a possibilidade de interação molecular,

aumentando a solubilidade. Regiões altamente ramificadas são em geral de grande interação com a água. A adição de pequenas ramificações tem pouco efeito na interação, pois estas acabam por rotacionar e não causar nenhum impedimento espacial expressivo. Os grupos hidroxila e átomos de oxigênio são importantes na interação com a água através de ligações de hidrogênio. A dissolução é um processo entrópico onde, para ocorrer o aumento da entropia, o polissacarídeo deve ter energia suficiente para modificar a sua conformação. O tamanho das partículas de pó e sua distribuição, o tamanho da molécula, tem relação inversa com a taxa de dissolução. Já a pressão e a temperatura tem relação direta com a taxa de dissolução (CUI, 2005).

A dissolução dos hidrocoloides passa por dificuldades no ponto em que estes hidratam rapidamente e acabam por formar agregados que são difíceis de dispersar. Para contornar este problema alguns artifícios são utilizados, como aumento da temperatura, mistura vigorosa com tempo estendido e agitação em baixa pressão. Todas estas alternativas causam perdas de energia e tempo que culminam nos custos de produção. Outra possibilidade é a mistura do hidrocoloide com emulsificantes antes da secagem, onde o pó formado tem boa dispersibilidade (KURITA; MIYAKE; YAMAZAKI, 2012).

As propriedades de hidratação dos hidrocoloides são importantes na sua aplicação. A interação da água com a macromolécula se faz por ligação, capilaridade, bem como pela formação de zonas de junção. Estes fenômenos ocorrem em função do número e tipos de grupos hidrofílicos, disponibilidade de grupos polares, porosidade e irregularidade da partícula de pó e estado físico do pó (EINHORN-STOLL; HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 2012).

A variação entrópica conformacional das macromoléculas é baixa quando ocorre a dissolução. Isto ocorre pelo fato da difusão não ocorrer entre os monômeros covalentemente ligados, diferente dos monossacarídeos isolados. A solubilidade dos polímeros tende a diminuir com o aumento da massa molar, sendo a contribuição entrópica pequena na dissolução. Assim resta obter da entalpia do sistema uma variação negativa suficiente para diminuir a energia livre de Gibbs do sistema. Esta variação negativa da entalpia pode ser obtida das interações intermoleculares fracas, as quais formam complexos solúveis em casos de compatibilidade ou agregados insolúveis em caso de incompatibilidade (TOLSTOGUZOV, 2006).

5.2 Mistura de Hidrocoloides

A mistura entre diferentes biopolímeros, proteínas e/ou polissacarídeos, permite interações que exibem propriedades funcionais relevantes em sistemas isolados. Em solução estas interações podem ser compatíveis, incompatíveis ou de complexação. Nas misturas compatíveis, as interações são inexpressivas e estes biopolímeros coexistem em uma única fase homogênea, estando em geral em regime diluído. A co-solubilidade é comprometida a partir de determinada concentração, ajustada com o volume de exclusão. A compatibilidade de dois biopolímeros pode ser estudada por uma curva binodal com a concentração dos dois polímeros em cada eixo. Valores acima da curva formam soluções incompatíveis, e abaixo são co-solúveis. As misturas incompatíveis são formadas por forças repulsivas entre os biopolímeros, formando fases distintas com concentrações diferentes dos polímeros em cada uma destas. Nas misturas de complexação a atração entre os biopolímeros forma complexos em uma única fase do sistema ou podendo formar precipitados. Este comportamento é descrito em função da energia livre de mistura (ΔG_{mix}), a qual é determinada pela contribuição entálpica das energias de interação entre os diferentes componentes do sistema, pois o ganho de energia entrópico com a dissolução é pequeno. Assim, para que haja interação entre os diferentes componentes, a entalpia de interação deve ser menor entre diferentes polímeros do que para interações entre polímeros similares ou intracadeia (TOLSTOGUZOV, 2003).

Os fenômenos de incompatibilidade de polissacarídeos são importantes nas seguintes aplicações na área de alimentos: mistura de polissacarídeos em alimentos, uso de polissacarídeos como aditivos no controle de textura e estabilidade, incompatibilidade de proteínas e polissacarídeos na formação da estrutura dos alimentos. Várias operações na industrialização de alimentos favorecem a separação de fase de hidrocoloides em alimentos: a auto associação devido à desnaturação e a alta concentração de hidrocoloides, ligações cruzadas com íons metálicos, ligações com aminoácidos, complexação com outros hidrocoloides, proteínas, e complexação de compostos amiláceos com compostos hidrofóbicos de baixa massa molar. O volume de exclusão é o responsável pela compatibilidade entre as moléculas, e aumenta com o tamanho e a rigidez da molécula. Os polímeros são co-solúveis

até o ponto que o volume de exclusão de todas as moléculas não exceda ao limite do sistema. A partir daí tem-se a formação de interações no intuito de reduzir o volume de exclusão do sistema. Como produto desta interação tem-se a cristalização, auto associação, gelificação ou a formação de complexos inter polímeros (TOLSTOGUZOV, 2006).

A proteína em meio contendo polieletrólitos com carga negativa, como polissacarídeos com ácido urônico, tende a complexar com o polieletrólito e diminuir as zonas hidrofílicas de ambas as moléculas, formando um complexo eletrostático. Com estas interações as regiões hidrofóbicas de ambas também interagem, formando uma estrutura ainda mais compacta. A interação entre proteína e polissacarídeos afeta as propriedades reológicas e a microestrutura de sistemas. Estas interações podem ser repulsivas ou atrativas dependendo da natureza dos biopolímeros (densidade de carga linear do polissacarídeo, densidade de carga da superfície da proteína e estiramento da cadeia de polissacarídeo), composição da solução em biopolímeros (razão proteína/polissacarídeo), condições da solução aquosa (pH, força iônica e co-solutos). Condições de processamento também afetam a formação dos complexos, como temperatura, taxa de deformação e taxa de acidificação. A formação de complexos solúveis é possível desde que um dos biopolímeros esteja em concentração muito baixa em relação ao outro (HATAMI; NEJATIAN; MOHAMMADIFAR, 2012; *RU et al.*, 2012; TOLSTOGUZOV, 2003). Dependendo da força de interações eletrostáticas, as estruturas formadas podem ser consideradas um coacervado ou um precipitado. O primeiro é reversível, contém uma quantidade significativa de solvente móvel retido, e tipicamente envolve a interação de uma proteína com um polissacarídeo fracamente carregado. Em contraste, a estrutura de precipitado é irreversível, contém menos solvente retido, é mais compactada que a do coacervado, e envolve tipicamente uma proteína com um polissacarídeo altamente carregado (STONE; NICKERSON, 2012).

Os complexos entre WPI e as três frações de carragena foram estudados por Stone & Nickerson (2012), onde estes observaram que a adição de cloreto de sódio aumenta a estabilidade do complexo para κ -carragena até a concentração de 0,5 M. Já para as outras frações de carragena esta instabilidade aumenta até 0,2-0,3 M, depois começa a decair, tornando-o mais

estável. A complexação foi maior para pH próximo a 4,5, onde todas as misturas obtiveram maiores densidades ópticas. A densidade ótica foi maior para misturas de WPI:Carragena em diferentes razões (20:1 para ι-carragena 12:1 para κ- e λ-carragena).

As carragenas em baixas concentrações podem interagir com a caseína formando géis fracos. No caso de caseinato de sódio e as frações κ e ι da carragena esta interação ocorre de maneira diferente. A ι-carragena permite uma maior quantidade sem separação de fases macroscópicas. Já para a fração κ a interação com o caseinato de sódio afeta mais as propriedades reológicas que as da fração ι-carragena, aumentando em muito o módulo elástico com pequenas concentrações de caseinato de sódio. A adição de caseinato de sódio não afeta a transição coil-hélice, mas afeta a temperatura de sol-gel, aumentando-a devido à interações com as carragenas (NONO; DURAND; NICOLAI, 2012).

Martínez & Pilosof (2012) avaliaram a tangente de ângulo de desfase ($\tan \phi$) de misturas de proteína hidrolisada de soja com κ-carragena e HPMC utilizando como ferramenta a metodologia de superfície de resposta. A interação entre todos os ingredientes se mostraram significativas ($p < 0,05$) ao fim do resfriamento da amostra (10°C), porém as misturas com HPMC foram as mais relevantes no controle da viscoelasticidade relativa. O uso de quantidades inferiores de proteína (2,0%) e carragena (0,2%) e elevadas quantidades (1,8%) de HPMC permitem obter maiores valores para $\tan \phi$.

A mistura de dois biopolímeros capazes de gelificar podem formar diferentes estruturas sejam de complexação, como por entrelaçamento de redes individuais ou por uma interação de redes, ou ainda por incompatibilidade, onde um gel aprisiona as moléculas do outro, seja como microgéis ou como moléculas individuais. A rede de gelatina/cálcio/alginato é um exemplo de uma rede entrelaçada, onde a destruição de um gel não afeta o outro (TOLSTOGUZOV, 2003; VERBEKEN, 2006).

Maurer et al. (2012) avaliaram géis de agarose e agarose: xantana (1:1) com diferentes concentrações de frutose ou sacarose. Foram observadas mudanças no comportamento do módulo elástico para os diferentes testes. A adição de carboidratos em grandes quantidades envolve a perda da estrutura tradicional e produz géis mais claros e com melhor capacidade de retenção de

água, diminuindo sinérese. Nas concentrações entre 20-40% de frutose e sacarose há um aumento de G' para os géis de agarose. Já para concentrações de 60% ainda há um aumento do módulo elástico para a frutose, mas uma diminuição do módulo para a sacarose. O valor obtido para a mistura de hidrocoloides (agarose: xantana) é 3 vezes menor que os obtidos para o gel de agarose, sendo a diferença entre os açúcares desprezível. Com o aumento da concentração de açúcares o gel se torna mais brilhante, mas com a adição de xantana não há mudança na turbidez destes.

Normalmente concentrações superiores a 200 mM de cloreto de sódio estimulam a auto associação ou a incompatibilidade de polieletrólitos. A natureza de polieletrólito de alguns polissacarídeos aumenta a sua entropia de mistura (TOLSTOGUZOV, 2006).

Os componentes de sabor podem interagir reversivelmente a biopolímeros durante o processamento ou estocagem dos produtos alimentícios, estas interações descaracterizam o aroma no produto final. Esta interação também acontece com componentes lipídicos dos alimentos, promovendo uma emulsão (TOLSTOGUZOV, 2003).

Evageliou et al. (2012) avaliaram a retenção de um componente de aromatizantes, o etil butirato, em géis de goma gelana com diferentes concentrações de cálcio. Para concentrações de 400 ppm do etil butirato houve retenção do componente na matriz até concentrações de 40 mM de cloreto de cálcio. Já para concentrações superiores de cloreto de cálcio e concentrações de 1000 ppm do etil butirato o efeito foi inverso. Isso provavelmente ocorreu devido a uma saturação da matriz, o que permitiu que a concentração do componente aromatizante fosse maior na fase vapor que na líquida.

5.3 Aplicação de Hidrocoloides

O uso de hidrocoloides em alimentos é regulamento por legislações de diferentes países para emprego como agente emulsificante, espessante, gelificante ou estabilizante. A quantidade utilizada destes é limitada à quantidade suficiente para obtenção dos resultados adequados para alimentos especificados nos grupos, conforme definido pelo Codex Alimentarius (FAO/OMS, 1995). Ainda há alguns com funções diferenciadas, como antiespumante (alginato de cálcio, INS 404), glaceante (pullulan, INS 1204;

CMC hidrolisado, INS 469) e espumante (goma xantana, INS 415; metiletilcelulose, INS 465). Logicamente nem todos os hidrocoloides exibem estas quatro funções, e mesmo quando as exibem, podem ser realizadas por diferentes mecanismos. Em geral, a ação estabilizante e emulsificante está pautada na sua capacidade de interagir com proteínas, as quais realmente têm propriedades que afetam a interface. A função primordial destes materiais em alimentos está vinculada à sua capacidade de se integrar à matriz e modificar o seu comportamento reológico, seja por espessamento ou gelificação.

O uso de espessante modifica a viscosidade do meio e diminui a velocidade de cremificação. Em uma emulsão as gotículas de óleo se movem para o topo do sistema, deslocando o líquido ao seu redor e sendo governadas por propriedades reológicas da fase contínua. O uso de xantana só é eficiente no controle da cremificação quando uma rede 3D é estruturada (ABEN et al., 2012).

O processamento de alimentos tem como consequência a desestruturação e formação de interações que não existiam antes, no alimento não processado. A adição de enzimas, aditivos e macromoléculas agregadas, desnaturadas ou hidrolisadas afeta o comportamento do sistema com relação à compatibilidade entre os materiais. Biopolímeros em estado natural são mais co-solúveis e contribuem menos para a viscosidade do sistema do que quando desnaturados. Os polissacarídeos não afetam a desnaturação térmica das proteínas diretamente, mas com a desnaturação o volume de exclusão aumenta. As proteínas desnaturadas são mais viscosas e possuem maior volume de exclusão, tendo como consequência uma maior probabilidade de incompatibilidade e agregação (TOLSTOGUZOV, 2003).

Os hidrocoloides, por sua alta capacidade de retenção de água e aumento de viscosidade são capazes de prevenir o crescimento exagerado de cristais de gelo e controlar a migração de moléculas de água, por restrição da difusão. Os estabilizantes em sorvetes são importantes por suas propriedades de alto volume de exclusão e por serem hidrofílicos. A mistura de gelatina e polissacarídeos tem características de baixo limiar de fase de separação e uma grande assimetria no diagrama de fase. O uso de 0,1-0,5% é efetivo no controle de formação de gelo e estão abaixo do diagrama de fase para a caseína, não ocasionando precipitação (TOLSTOGUZOV, 2003).

Outro estudo avaliou o uso de CMC e goma konjac em produtos reestruturados de peixe. A presença de 1% de CMC ou goma konjac aumentava a capacidade de retenção de água e a adesividade em massas tratada termicamente ou não. O uso de hidrocoloide permite obter uma estrutura com poros menores quando o material é tratado termicamente. O tratamento térmico da massa com hidrocoloides também permitiu obter um massa de menor dureza, coesividade e gomosidade (ANDRÉS-BELLO et al., 2012).

6. Hidrocoloides em estudo

6.1 Goma Gelana

A goma gelana (INS 418) é um polissacarídeo bacteriano extracelular, sintetizado por *Sphingomonas elodea*, também denominado *Auromonas elodea* ou *Pseudomonas elodea*. Variações da gelana podem ser obtidas por diferentes cepas e espécies da mesma família, havendo algumas pequenas mudanças com relação a presença de ramificação ou algum monossacarídeo da cadeia principal, o que afeta suas propriedades e denominação. A gelana é um heteropolissacarídeo aniônico contendo β -D-glicopiranosose (β -D-Glcp), ácido β -D-glicopirranurônico (β -D-GlcpA) e α -L-ramnopiranosose (α -L-Rhap), sendo que pode ocorrer a esterificação no C-2 (com L-Glicerato) ou no C-6 (com acetil) na β -D-Glcp (Figura 4). Para produtos comerciais é realizada a desacilação em pH alcalino e sob aquecimento, o que aumenta o brilho do gel (FIALHO et al., 2008; MORRIS; NISHINARI; RINAUDO, 2012a).

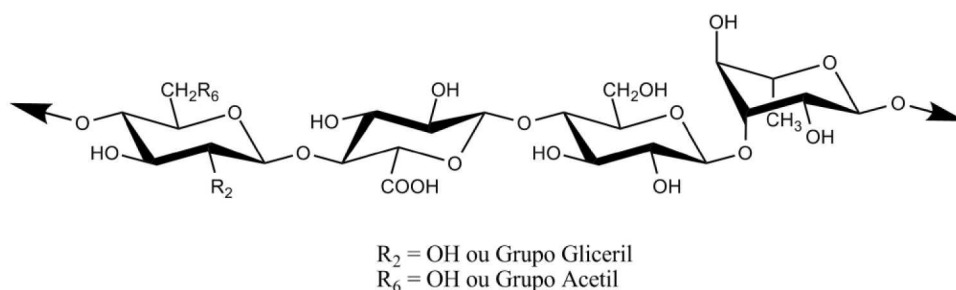


Figura 4 - Estrutura da Gelana

Na gelana os grupos L-gliceril ajudam a estabilizar a dupla hélice frente às variações de força iônica. Já os grupos acetil inibem a formação de gel, evitando agregação, mas não afetam significativamente a transição hélice-coil. Na ausência destes grupos o gel é rígido e transparente (RINAUDO, 2004). A acilação da gelana está relacionada a grupos acetil em C-6 e grupos gliceril em C-2 na β -D-glicopiranosose. Quando exposta a tratamento alcalino a altas temperaturas os grupos acil são hidrolisados e uma gelana de baixo acil é formada. Géis de gelana de alta acilação são macios e elásticos, já os de baixa acilação são brilhantes e fortes (GONZÁLEZ-CUELLO et al., 2012).

Assim como a carragena, a gelana também possui uma transição sol-gel termoreversível, influenciada fortemente pelas características da solução, como pH e força iônica. Na ordenação da gelana inicialmente são formadas duplas hélices e, em seguida, intermediada por cátions monovalentes, estas duplas hélices se agregam em função de ligação de hidrogênio. Na presença de cátions divalentes a transição sol-gel acontece em temperatura inferior à de transição coil-hélice. Este fato ocorre em função dos cátions divalentes terem maior habilidade na agregação de duplas hélices, podendo indicar uma interação diferente para a descrita para cátions monovalentes ou simplesmente pelo fato destes terem maior aptidão para eclipsar a carga do polímero. A formação de gel de gelana de baixa acilação com concentrações de 0,02-0,07% e em soluções com cálcio na razão Ca/Gelana de até 38,80 em meq.L⁻¹, demonstram que a concentração de Ca²⁺ é mais relevante que a razão entre Ca/Gelana. A concentração de Ca²⁺ é relevante para as características reológicas do sistema e uma maior concentração de Ca²⁺ é fator crítico para gelificação e elasticidade dos géis (PÉREZ-CAMPOS et al., 2012)

A temperatura de gelificação da gelana está entre 20 e 75°C, dependente da concentração de polímeros e dos íons presentes. A maior parte dos trabalhos estuda soluções neutras, água deionizada ou destilada, sem ajuste das condições. Mao et al. (1999) avaliaram o comportamento da gelana em diferentes valores de pH com o uso de diferentes agentes tamponantes. Grande parte da carga associada à gelana é oriunda do β -D-GlcpA, o qual tem pKa de 3,5. Assim a gelana em pH próximo a 3,5 possui carga líquida próxima a zero, sendo metade dos grupos protonados e a outra metade com carga negativa. O efeito do cálcio na temperatura de gelatinização a pH 5,0 é menor

que a pH 3,5. Apesar de se esperar que em pH 5,0 o cálcio fosse mais efetivo os autores observaram que o citrato, como tampão, teve importância significativa ao quelar o Ca^{2+} . Em pH próximo a 5,0 o citrato está na forma Cit^{2-} e Cit^{3-} em maior quantidade, sendo um efetivo agente quelante do cálcio.

Os cátions divalentes são mais efetivos na formação de gel de gelana que cátions monovalentes. Na formação do gel tem-se a perda de entalpia (exotérmico) e a organização da estrutura da molécula (diminuição de entropia). Com a adição de K^+ e Na^+ , a temperatura de gelatinização aumenta com o aumento da concentração de cátion e de polímero. Os géis com K^+ tem temperatura de gel 2 a 6°C superior ao de soluções de Na^+ . Isto se deve a uma menor quantidade de K^+ (10 a 22 cátions/ unidade) necessários para formar um gel forte (para Na^+ 15 a 30 cátions / unidade). A adição de Ca^{2+} e Mg^{2+} em concentrações equivalentes a 11 e 7% da concentração dos monovalentes tem a mesma resposta para a força de gel e temperatura de gelatinização. Estes íons agem de forma diferente, pois induzem ligações cruzadas entre polímeros e são mais efetivos na blindagem da repulsão eletrostática. O máximo da força de gel é obtido para 1 cátion divalente para cada duas unidades de repetição da gelana. A taxa de resfriamento abaixo de 0,6°C/min aumenta a temperatura de gelatinização observada. Acima desta taxa a temperatura se mantém constante (TANG; TUNG; ZENG, 1997).

O excesso de íons hidrogênio age sobre o grupo carboxil da gelana, blindando-o e aumentando o número de junções da gelana. Já a repulsão é ampliada com a presença de íons hidroxila. No DSC pode ser observado uma diminuição da entalpia com o abaixamento de pH, possivelmente devido também a uma hidrólise ácida. O aquecimento em pH alcalino provoca a desacilação da gelana, promovendo a agregação e a formação de um forte gel. Íons de potássio são mais efetivos que os de sódio em amplificar a gelificação. Isto se deve ao fato dos íons potássio tamanho condizente com o espaço entre os grupos carboxílicos, permitindo um encaixe mais eficiente que os íons de sódio. Assim podem promover a formação de hélice e junção mais efetiva que as formadas em presença de sódio. Para que ocorra o efeito é necessário aquecer o hidrocóide com o íon. Para os íons de sódio há sempre moléculas de água entre o íon e o grupo carboxílico.

YAMAMOTO & CUNHA (2007) também observaram aumento da rigidez de géis acidificados de gelana devido ao aumento da concentração da goma. Além disso, a redução do pH do meio pela adição de gluco-delta-lactona (GDL) também contribui para a formação de géis de gelana mais rígidos e deformáveis. No entanto, alguns autores relatam que quando a acidificação é feita de maneira direta, como pelo uso de HCl e ácido acético, a tensão de ruptura tende a diminuir com a redução do pH do meio (MORITAKA et al., 1995, 1999; RUNSHENG; TANG; SWANSON, 1999) devido à provável hidrólise do polissacarídeo. Outros trabalhos observaram a gelificação deste hidrocoloide induzida pela adição de cátions (MIYOSHI; TAKAYA; NISHINARI, 1995; TANG; TUNG; ZENG, 1998).

Tang et al. (2001) avaliaram a influência de sacarose e frutose nos géis de gelana. Em ambos os casos houve um aumento da claridade do gel com a adição dos açúcares. Para concentrações inferiores há um aumento da temperatura de gel, até determinado patamar, a partir do qual não há mais alteração com o aumento da concentração. Para baixas concentrações de cálcio, o aumento da concentração de sacarose aumenta a força do gel, mas para altas concentrações do íon o efeito é inversamente proporcional.

6.2 Galactomananas

As galactomananas são estruturas relacionadas ao endosperma de sementes de plantas da família *Leguminosae*. As fontes principais são a árvore de caroba (*Ceretonia siliqua* L.), de guar (*Cyamopsis tetragonolobus* L. Tabu.), de tara (*Caesalpinia spinosa*) (WU et al., 2012b) e Cassia (*Cassia tora* e *Cassia obtusifolia*) (WIELINGA, 2010).

As galactomananas são compostas por uma cadeia principal de resíduos de (1-4)- β -D-mannopiranoose (β -D-Manp) com ramificações com pelos menos duas unidade residuais de α -D-galactopiranoose (α -D-Galp) ligadas em 1-4 e 1-6 (Figura 5) (MUSCHIN; YOSHIDA, 2012). A origem da galactomanana afeta a proporção de resíduos de β -D-Manp e α -D-Galp, o que modifica suas propriedades. A razão de β -D-Manp: α -D-Galp é de aproximadamente 2:1 na goma guar, 3:1 na goma tara, 4:1 na goma caroba e 5:1 na goma cássia. A distribuição das ramificações contendo α -D-Galp pela molécula é irregular, o que proporciona regiões puras em β -D-Manp. A distribuição destas regiões de pura β -D-Manp, em conjunto com a razão de β -D-Manp: α -D-Galp, afeta a

conformação da cadeia no líquido, sendo a α -D-Galp responsável pelas ligações de hidrogênio que diminuem as dimensões da macromolécula (KLYOSOV et al., 2012; WU et al., 2012b). Assim, não apenas a razão β -D-Manp: α -D-Galp é relevante para explicar a conformação da molécula e suas interações intermoleculares, há que se observar também a heterogeneidade da distribuição de β -D-Manp e α -D-Galp pela cadeia da galactomanana (WU et al., 2012b).

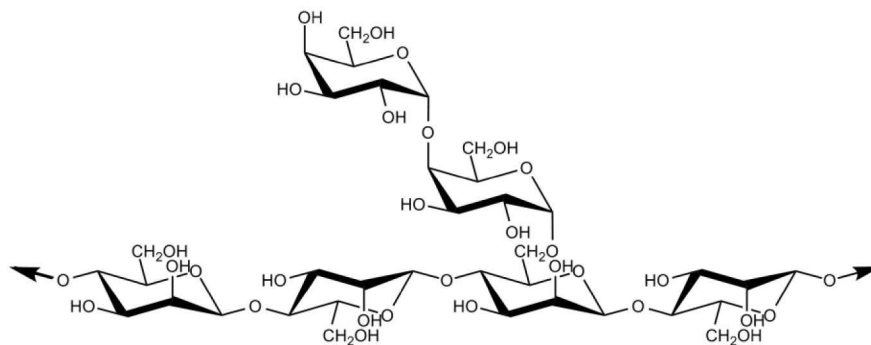


Figura 5 - Estrutura das Galactomananas

D. Material e Métodos

1. Material

Os reagentes utilizados foram água deionizada com resistividade de 18,2 M Ω .cm (obtida de sistema Millipore Simplicity), filtro de 0,45 μ m (HV, diâmetro de poro de 0,45 μ m, Millipore), cloreto de sódio cristal P.A. (Pureza>99% - Cinética reagentes, Brasil), ácido clorídrico P.A.-ACS (36,5-38%, AlphaTec), hidróxido de sódio P.A. microperolado (Pureza >99%-Cromoline – Quimica Fina). Os hidrocoloides analisados foram a goma tara (Gemacom Tech, Brasil) e a goma gelana CM (Gelzan CM, Lote 080M0054V, Sigma-Aldrich).

Os equipamentos utilizados foram centrífuga (Combi-514R com rotor A50S-6C, Hanil), pHmetro (mPA-210, TecnoPON), banho termostático (BT-80, Biothec), micro-ondas (MEV 41, Eletrolux), incubadora (BOD 411D, Nova Ética), espectrofotômetro (SP-220, Biospectro), refratômetro digital de bancada ABBE e determinador de índice de refração diferencial (BI-DNDC 620 nm, Brookhaven Instruments Corp.), espectrofotômetro de indução de plasma (ICP-AES) modelo Optima 7300 DV (PerkinElmer), banho termostático para medição de viscosidade cinemática 25,00 \pm 0,01 $^{\circ}$ C (modelo CT-52, Schott), densímetro digital com precisão de 5.10⁻⁵ g.cm⁻³ (DMA-4500 M da Anton Paar),

O sistema utilizado para a medida de espalhamento de luz foi o BI-200SM equipado com goniômetro (BrookHaven Instruments Corp), laser monocromático com comprimento de onda de 632,8 nm, banho termostático para a cubeta com decalina à 25,0 $^{\circ}$ C e banho ultra termostático a 25,0 $^{\circ}$ C (Modelo Q214M2, QUIMIS).

Para análise de curva de escoamento e tixotropia foi utilizado reômetro tipo Searle (modelo R/S SST Plus 2000, Brookfield) equipado com banho ultra termostático (modelo TC-502, Brookfield) e utilizado sensores de duplo gap (DG) ou de cilindros concêntricos (CC45 ou CC14) escolhidos em função da sua adequação ao perfil de escoamento do material. O software utilizado foi o RHEO 2000 (licenciado para a Fundação Arthur Bernardes - Funarbe). Para os ensaios oscilatórios foi utilizado reômetro rotacional (HAAKE MARS II, Termo Scientific) acoplado a banho termostático (PHOENIX II C30P, Termo Scientific)

e a sensor cone-placa C60/ 1° Ti. Os dados foram obtidos utilizando software Rheowin 4.41 (licenciado para a Fundação Arthur Bernardes - Funarbe).

As análises de titulação micro calorimétricas isotérmica (ITC) foram realizadas em micro calorímetro CSC 4200 (Calorimetry Science Corp, EUA) controlado por software ItcRun com celas de amostra de 1,75 mL (amostra e de referência), sensibilidade de 0,02 μ W e agitação de 300 rpm.

Para tratamento estatístico dos dados foi utilizado software R versão 3.1.2 e nível de significância de 5%.

Para avaliação foi utilizado polinômio quadrático conforme equação abaixo (Equação 9).

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_1 x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_2 x_i^2 + \sum_{i,j=1}^3 \beta_3 x_i x_j + \beta_4 x_1 x_2 x_3 + k. \quad (9)$$

Onde: x_1 está relacionado à concentração do hidrocoloide, x_2 à concentração de cloreto de sódio, x_3 ao pH da solução e β são os coeficientes da equação.

2. Caracterização dos hidrocoloides

2.1 Determinação da massa molar de média ponderada

A goma tara foi preparada em água deionizada em concentração de 2,0 mg.mL⁻¹. A goma gelana foi preparada em solução de cloreto de sódio 25 mmol.mL⁻¹ com concentração de 1,5 mg.mL⁻¹. Em seguida as soluções foram mantidas a 90°C/ 3 horas e depois a 25,0°C por, no mínimo, 12 horas. Ao final do período estas soluções foram centrifugadas a 10.000 g por 120 minutos a 25°C, sendo coletado cerca de 60% do sobrenadante. O sobrenadante das soluções foi filtrado em filtros de 2 μ m e depois em filtro de Nylon de 0,45 μ m. Cinco mililitros das soluções filtradas foram transferidos para cubetas cilíndricas de vidro de diâmetro externo de 27 mm. Para a determinação da massa molar utilizou-se o modelo de ZIMM ((10)), sendo o sistema de espalhamento de luz operando a 25°C e em uma varredura de ângulo de 30° a 150° com leitura a cada 5° e com abertura do detector de 1 mm. Para a variação da concentração foi realizada a diluição das amostras na própria cubeta a partir da injeção de quantidade conhecida de solvente, sendo solução de cloreto de sódio 25 mmol.mL⁻¹ para a goma gelana e água

deionizada para a goma tara. Mediu-se 5 concentrações e as análises realizadas em duplicata. A concentração da solução mais diluída foi medida utilizando método fenol-sulfúrico conforme descrito por (DUBOIS et al., 1956).

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle R_g^2 \rangle \text{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + A_2 c. \quad (10)$$

Onde K é a constante de contraste ótico, c é a concentração do hidrocoloide no meio, R_{θ} é a razão de Rayleigh, M_w é a massa molar ponderal média, n_0 é o índice de refração do meio, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo do feixe incidente, R_g raio de giro, θ é o ângulo de observação e A_2 é o segundo coeficiente virial.

Para a determinação do índice de refração diferencial a solução de hidrocoloide foi diluída com o respectivo solvente perfazendo 10 soluções com concentração conhecida. Destas 10 soluções foi realizada a leitura do índice de refração e um gráfico com a relação do índice de refração versus a concentração da solução foi elaborado. A refração diferencial é obtida da inclinação desta reta.

Para tratamento dos dados foi utilizado o software do próprio equipamento, que utiliza modelo matemático de ZIMM (ZIMM, 1945, 1948). Os dados obtidos foram massa molar média do hidrocoloide e o segundo coeficiente virial (A_2) e o raio de giro (R_g) para o hidrocoloide na solução.

2.2 Determinação de Minerais

As amostras foram digeridas utilizando solução nitroperclórica (3:1), sendo utilizado cerca de 1,0000 g de amostra para a digestão conforme descrito por Neves (2004). A leitura foi realizada em espectrofotômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

2.3 Composição centesimal

Para a obtenção da composição centesimal das gomas foram realizadas análises de umidade, nitrogênio total e cinzas, sendo o teor de carboidratos obtido por diferença. A análise de umidade foi realizada em estufa de secagem

a 70°C e 690 mmHg de vácuo. O peso de amostra foi de 5,0000 g, sendo admitida variação máxima de 0,0005 g para o fim da análise. O teor de nitrogênio total foi realizado conforme método de Kjeldhal, sendo este teor convertido em proteína total com fator de 5,75 para a goma tara (FAO/WHO, 2014). As cinzas foram analisadas em mufla a 550°C por 8 horas, utilizando peso de amostra de cerca de 3,0000 g e admitido variação máxima de 0,0005 g para o fim da análise. Para verificação do teor de carboidratos nos diferentes processos foi utilizada a metodologia fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS et al., 1956), sendo utilizada a própria goma como padrão.

3. Preparo das amostras

Para o preparo dos sistemas de cada tratamento uma solução matriz de hidrocoloide foi preparada em água deionizada com concentração conhecida conforme o hidrocoloide: 5 mg.mL⁻¹ para a goma gelana e 20 mg.mL⁻¹ para a goma tara. Após esta etapa a solução ficou disposta em banho termostático a 90,0 °C por 30 minutos, sendo em seguida armazenada em estufa BOD a 25,0 °C por, no mínimo, 12 horas. A solução matriz de cloreto de sódio foi preparada a 4 mol.l⁻¹, sendo filtrada em filtro millipore 0,45 µm.

As soluções matriz de hidrocoloide e cloreto de sódio foram combinadas para obter as soluções nas concentrações de 0, 18,8, 37,5, 75 e 150 mmol.L⁻¹ para o cloreto de sódio e 1, 2 e 4 mg.mL⁻¹ para a goma gelana e de 4, 8 e 16 mg.mL⁻¹ para a goma tara, sendo a massa completada com água deionizada. Após o preparo o pH foi ajustado para 3,5; 4,5 ou 5,5 utilizando o mínimo necessário de soluções de HCl e NaOH (0,02; 0,1 ou 1 mol.L⁻¹). O pH foi verificado após um intervalo mínimo de 30 minutos, até que a variação fosse menor que 0,10. Assim para cada hidrocoloide foram preparados 45 tratamentos em duplicata. Os tratamentos preparados foram em seguida aquecidos a 90,0°C por 30 minutos em banho termostático e armazenada em estufa BOD a 25,0 °C por no mínimo 12 horas.

4. Caracterização reológica dos sistemas de hidrocoloides

4.1 Comportamento ao escoamento

Para a análise de comportamento ao escoamento as amostras estabilizadas termicamente a 25,0 °C foram colocadas no sensor, mantidas por

3 minutos no equipamento e em seguida analisadas em rampas de taxa de deformação controlada. A rampa de taxa de deformação foi de $0,1 - 200 \text{ s}^{-1}$ em três ciclos de aumento e diminuição da taxa com duração de 3 minutos cada. A área entre os dois primeiros ciclos foi analisada para avaliação da tixotropia. Já a média das duplicatas das análises foi utilizada para obtenção dos coeficientes segundo as equações de Herschel-Bulkley (Equação 11) ou da lei de potência (Equação 12), utilizando a mais adequada em cada para cada tratamento.

$$\tau = \tau_0 + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}. \quad (11)$$

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n. \quad (12)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, k_H é o índice de consistência de Herschel-Bulkley ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), n_H o índice de comportamento ao escoamento de Herschel-Bulkley, k é o índice de consistência da lei de potência ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) e n o índice de comportamento ao escoamento da lei de potência.

Os coeficientes foram obtidos por análise de regressão não linear, sendo os coeficientes utilizados para a comparação entre os tratamentos por teste de média de Tukey ($p=0,05$) e o impacto dos fatores avaliados por meio de polinômio quadrático dos fatores. A tixotropia teve os valores da área avaliados segundo o teste t para verificação se este valor era nulo.

4.2 Viscoelasticidade

Os sistemas foram preparados conforme descrito no item de preparo de amostras, sendo as amostras mantidas a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ por, no mínimo, 12 horas até a medida em reômetro rotacional. Os tratamentos e as leituras foram realizados em duplicata.

No reômetro rotacional foram realizados teste de varredura de tensão (faixa de 10^{-2} a 10^2 Pa em frequência de 0,16 Hz), para determinação da região de viscoelasticidade linear, e de frequência (0,20 a 10 Hz em tensão de 0,10 Pa). Todas as análises foram realizadas à $25,0^\circ\text{C}$ e os valores obtidos de G' , G'' , $\tan \delta$ (G''/G') foram avaliados conforme os testes. Para os testes de varredura de tensão foi obtida a região de viscoelasticidade linear (0,1 Pa), o

qual foi utilizada para fazer a varredura de frequência. Além disso foi obtido a tensão de rompimento para alguns tratamentos, onde a variação de G' foi superior a um ciclo log.

Os testes de varredura de frequência foram caracterizados conforme a regra de Cox-Merz (STEFFE, 1996), conforme as equações abaixo.

$$G' = a\omega^b. \quad (13)$$

$$G'' = c\omega^d. \quad (14)$$

Sendo G' o módulo elástico (Pa), a coeficiente elástico ($\text{Pa}\cdot\text{s}^b$), ω a frequência (Hz), b coeficiente exponencial elástico (adimensional), G'' o módulo viscoso (Pa), c o coeficiente viscoso ($\text{Pa}\cdot\text{s}^d$) e d o coeficiente exponencial viscoso (adimensional).

Os coeficientes de Cox-Merz foram avaliados em função dos fatores de variação em uma equação polinomial quadrática.

5. Caracterização termodinâmica e estrutural dos hidrocoloides

5.1 Viscosidade Intrínseca

Inicialmente o solvente com cloreto de sódio nas concentrações de 0; 18,8; 37,5; 75 ou 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi preparado a partir de solução matriz de cloreto de sódio 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ filtrada em filtro millipore 0,45 μm . Parte do solvente foi utilizada na dissolução da goma e outra reservada para o preparo das diluições. A goma tara foi dissolvida em concentração de 0,6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, já a goma gelana foi trabalhada em concentração de 0,35 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, exceto na concentração de 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto de sódio, onde foi reduzida para 0,17 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. A goma dissolvida foi aquecida em forno micro-ondas em potência máxima por 60 s e em seguida resfriada. A solução e o solvente tiveram então seu pH ajustado para o valor de 3,5, 4,5 ou 5,5, utilizando o mínimo necessário de soluções de HCl e NaOH 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O pH foi verificado após um intervalo mínimo de 30 minutos, até que a variação fosse menor que 0,10. A solução padrão de goma foi então aquecida a 90,0 °C por 30 minutos e mantida a 25,0°C até preparo das diluições.

Antes da diluição a goma tara foi centrifugada a 10.000 g por 30 minutos a 25°C, sendo cerca de 60% do sobrenadante recolhido e definido como solução padrão. Em testes preliminares de centrifugação observou-se variação desprezível do teor de carboidratos na amostra, sendo este verificado por teste de fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS et al., 1956).

A solução padrão de hidrocoloide foi então diluída no solvente com o pH ajustado de forma a obter 5 pontos equidistantes em concentração. Todos os tratamentos foram repetidos por duas vezes. Estas 5 concentrações de hidrocoloides e o solvente tiveram determinados os seus tempos de escoamento em tubo capilar tipo canon-fenske (modelo 51301, Schott), sendo adicionado 10 mL de solução em cada leitura. As leituras foram realizadas 5 vezes e sua média utilizada para o cálculo dos parâmetros de viscosidade intrínseca, segundo os modelos de Huggins (Equação 15) e Kraemer (Equação 16).

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C. \quad (15)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k_{TR}[\eta]^2 C. \quad (16)$$

Onde c a concentração ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), η_{sp} a viscosidade específica, η_{rel} a viscosidade relativa, k_H a constante de Huggins e $[\eta]$ a viscosidade intrínseca ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$).

A variação da viscosidade intrínseca em função dos fatores de variação foi avaliada em uma equação polinomial quadrática, indicando a interação e fatores relevantes.

5.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A goma tara e a goma gelana foram preparadas em água deionizada com concentração de $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e pH ajustado para 3,5; 4,5 e 5,5 utilizando quantidade mínima de NaOH ou HCl em concentrações de 0,001; 0,1 ou $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Em seguida as soluções foram mantidas a 90°C/ 3 horas e depois à 25,0°C por no mínimo 12 horas. Ao final do período estas soluções foram centrifugadas a 10.000 g por 120 minutos e a 25°C, sendo coletado cerca de

60% do sobrenadante (solução padrão). A concentração de hidrocoloide na solução padrão foi medida utilizando método fenol-sulfúrico conforme descrito por (DUBOIS et al., 1956). As soluções foram preparadas a partir de soluções de cloreto de sódio 4 mol.L⁻¹ filtrada (0,45 µm) e água deionizada e solução padrão de hidrocoloide. Após o preparo o pH foi ajustado para os valores de trabalho (3,5; 4,5 ou 5,5) utilizando o mínimo necessário de soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O pH foi verificado após um intervalo mínimo de 30 minutos, até que a variação fosse menor que 0,10. As soluções preparadas foram colocadas nas cubetas de leitura dotadas de tampa (cubetas de vidro cilíndricas) e colocadas em banho termostático a 90,0°C por 60 minutos e depois à 25,0°C por no mínimo 12 horas. A seguir as cubetas foram colocadas em equipamento de espalhamento de luz em modo de espalhamento de luz dinâmico com leituras realizada a 90°, temperatura de 25°C, tempo mínimo de 60 minutos e tempo de correlação de 2,00.10⁻⁷ s a 1,00.10² s. Para a análise foram utilizados apenas dados de soluções que se apresentavam em estado sol.

A partir da curva da função de correlação temporal da intensidade foi obtido o raio hidrodinâmico, para os tratamentos que não se apresentaram como gel, utilizando o software sedfit versão 14.1 para o cálculo da distribuição de tamanho.

5.3 Volume específico parcial

As soluções foram preparadas conforme descrito para a viscosidade intrínseca. A densidade foi medida em densímetro digital e o volume específico parcial (\bar{v}) foi determinado conforme Equação 17.

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho_0} \left[1 - \left(\frac{d\rho}{dc} \right) \right]. \quad (17)$$

Onde c é a concentração do polímero (g.cm⁻³) e ρ e ρ_0 são a densidade (g.cm⁻³) da solução e do solvente respectivamente. A inclinação $\left(\frac{d\rho}{dc} \right)$ foi obtida pelo gráfico de densidade por concentração (ERRINGTON et al., 1993; HOKPUTSA et al., 2003). O volume específico parcial dos tratamentos foi comparado por teste de média, utilizando para isto o software R 3.1.2 e nível de significância de 5%.

5.4 Calorimetria

As preparações para cada análise calorimétrica foram organizadas em duplicata e divididas em solvente e solução. O solvente era composto de água deionizada e cloreto de sódio, sendo preparado nas diferentes concentrações (0, 18,8; 37,5; 75 ou 150 mmol. L⁻¹) e ajustado para os diferentes valores de pH (3,5; 4,5 ou 5,5). A solução era preparada a partir do solvente e com concentração máxima de goma gelana que não promovesse a gelificação intensa. Foi coletado 20 mL do sobrenadante do tubo que continha 35 mL de solução. O material recolhido teve seu pH ajustado com o mínimo necessário de soluções de HCl e NaOH (0,02 mol. L⁻¹, para pH 4,5 e 5,5, e 0,1 mol. L⁻¹ para pH 3,5), sendo verificado o pH a cada 60 minutos, até que a variação fosse menor que 0,10. Após o ajuste, as preparações foram colocadas em frascos de 20 mL com tampa rosqueada. Os frascos foram submetidos a tratamento térmico a 90,0°C por 30 minutos e depois mantidos no mínimo por 12 horas em BOD a 25,0°C até serem analisado no micro calorímetro de titulação isotérmica.

Para cada ensaio, 20 injeções de 10 µL da solução de hidrocoloide foram adicionadas à cela de amostra contendo 1,75 mL do solvente em intervalos de 180 segundos. Para cada injeção o valor da variação da entalpia (ΔH), dada pela integração da área da potência por tempo dividida pelo número de mols do hidrocoloide adicionado, foi obtida (DA SILVA *et al*, 2008; MAGESTE, 2009; PINHEIRO *et al*, 2012). O ensaio foi realizado em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente (25°C).

Foram avaliados os efeitos térmicos nos diferentes valores de pH e força iônica, sendo avaliada a interação hidrocoloide-hidrocoloide, a natureza destas interações e a natureza da diluição (endotérmica ou exotérmica).

E. Resultados e Discussão

1. Caracterização dos hidrocoloides

Os hidrocoloides apresentaram elevada massa molar média (Tabela 3) e estão de acordo com dados apresentados na literatura. A goma tara apresentou uma massa molar média ponderada de $1,5 \times 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$. Pollard e colaboradores (2010) citam valores entre $0,5\text{-}2,2 \times 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$ para a goma tara e da mesma ordem de grandeza para as demais galactomananas.

A goma gelana apresentou massa molar média ponderada de $3,2 \times 10^5 \text{ g. mol}^{-1}$. Este valor está compatível com o reportado por Novac et al. (2014) ($1 \times 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$), por Ogawa et al. (2006) ($3,2 \times 10^4 - 1,20 \times 10^5 \text{ g. mol}^{-1}$) e por Prajapati et al. (2013) ($2\text{-}3 \times 10^5 \text{ g. mol}^{-1}$ – para a de baixo acil e $1\text{-}2 \times 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$ para de alto acil). Morris et al. (2012b) apontam, em sua revisão, valores que confirmam esta massa molar média da goma gelana e apontam para um raio de giro (R_g) entre 70 e 160 nm. Para a goma gelana o grau de acilação é de 0,2% e o $pK_a = 3,5 \pm 0,2$ (KIRCHMAJER et al., 2014). Fasolin et al. (2013) encontraram valores de pK_a próximos a 3,5 também para gelana de baixa acilação.

Tabela 3 - Logaritmo da massa molar (g. mol^{-1}), Raio de giro- R_g (nm) e logaritmo do segundo coeficiente virial (A_2) da goma tara e da goma gelana.

	Log (Massa Molar)	R_g (nm)	Log (A_2)
Tara	$6,18 \pm 0,02$	108 ± 4	$-3,43 \pm 0,19$
Gelana	$5,51 \pm 0,01$	86 ± 2	$-2,64 \pm 0,01$

Sobre a composição centesimal, Wu et al. (2009) encontraram valores de concentração de proteína de 0,71% e de cinzas de 0,77%, assim como Sittikijyothin et al. (2005), que também encontraram uma concentração de cinzas de 0,77%. Estes valores estão compatíveis com os encontrados para a goma tara (Tabela 4). A goma tara é extraída do endosperma da semente, porém o farelo do gérmen, que é rico em proteínas, pode aumentar o teor de proteínas do material (DEL RE-JIMÉNEZ; AMADÒ, 1989). Para a goma tara

padrão alimentício, a FAO/WHO (2014) determina valores máximos de proteína de 3,5% e cinzas de 1,5%, os quais estão em conformidade.

Para a goma gelana, Sharma & Bhattacharya (2014) e Banerjee & Bhattacharya (2011) obtiveram valores de 84% para o teor de carboidratos, de 6,6% para cinzas e 9,2% para umidade. Já Prajapati et al. (2013) citam valores de cinzas para goma gelana comercial entre 7,0 e 9,5%. Os valores encontrados para carboidratos foram obtidos por diferença, sendo estes valores posteriormente utilizados para a padronização das soluções de hidrocoloides.

Tabela 4- Composição centesimal da goma gelana e goma tara.

	Gelana	Tara
Umidade (%)	5,44 ± 0,77	9,41 ± 0,20
Cinzas (%)	9,73 ± 0,76	1,06 ± 0,13
Proteína (%)	-	1,98
Carboidrato (%)	84,83	87,55
%N	0,12	-

Em grande parte dos trabalhos a caracterização dos componentes minerais para a goma gelana se mantém nos 4 macro minerais (Na, K, Ca e Mg), os quais estão realmente em maiores concentrações. Para a goma tara nenhuma informação sobre a sua composição mineral encontra-se disponível. Porém, observou-se que P e S também estão em concentrações significativas para as duas gomas, compatíveis com as concentrações dos macrominerais (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição em minerais (g. kg⁻¹) da goma gelana e da goma tara.

	Gelana	Tara
K	7,17 ± 1,74	2,19 ± 0,10
Na	11,05 ± 3,32	0,10 ± 0,00
Ca	1,32 ± 0,45	0,26 ± 0,02
Mg	0,60 ± 0,20	0,20 ± 0,01
S	3,63 ± 0,65	0,18 ± 0,01
P	0,69 ± 0,19	0,20 ± 0,01

Na Tabela 6 é possível observar que foram detectados alguns metais pesados ou tóxicos. É importante ressaltar que o teor de chumbo da goma gelana está próximo ao valor máximo determinado pela FAO/OMS (2014) no Codex Alimentarius, que é de 2 mg. kg⁻¹. Para os demais metais não há padrão estipulado.

Tabela 6 - Composição de micro minerais (mg. kg⁻¹) da goma gelana e goma tara

	Gelana	Tara
B	79,98 ± 7,34	84,28 ± 7,21
Al	67,96 ± 26,10	3,60 ± 3,31
Fe	37,66 ± 14,72	15,12 ± 14,76
Mn	4,30 ± 1,48	0,64 ± 0,04
Cr	0,73 ± 0,17	0,74 ± 0,08
Cu	0,07 ± 0,02	2,11 ± 1,65
Mo	0,86 ± 0,80	0,50 ± 0,15
Ni	0,14 ± 0,01	0,46 ± 0,26
Pb	1,89 ± 0,43	<1,28
Cd	<0,07	<0,07
Zn	3,03 ± 1,16	<0,22

2. Caracterização reológica dos sistemas de hidrocoloides

2.1 Comportamento ao escoamento

2.1.1 Gelana

Avaliou-se a goma gelana quanto ao seu comportamento reológico ao escoamento para todos os tratamentos utilizando o modelo da lei da potência. Apesar de alguns parâmetros serem não significativos, para alguns tratamentos, optou-se por mantê-los para que pudesse ser realizada a análise comparativa. Os tratamentos a pH 3,5 não se ajustaram à regressão não linear estipulada. O comportamento reológico ao escoamento para os tratamentos a pH 3,5 se mostrou bem particular, sendo a curva característica obtida em quase todos os tratamentos. A exceção esteve nos tratamentos onde não foi adicionado cloreto de sódio (0 mmol. L⁻¹) (Figura 6). Em todos os tratamentos

com cloreto de sódio é possível observar que um pico é formado a uma taxa de deformação entre $10\text{-}20\text{ s}^{-1}$, sendo após 50 s^{-1} até 200 s^{-1} um comportamento mais ajustado com os modelos reológicos de comportamento ao escoamento (Figura 7). Os picos formados estão associados à concentração salina, onde os maiores picos estão ligados às concentrações de $37,5$ e 75 mmol.L^{-1} . A curva entre 0 e 50 s^{-1} exibe a característica do gel formado não só em função do pH, mas também em função da concentração salina. Os géis, assim, tendem a exigir maior torque do rotor em velocidades menores. Provavelmente esta característica esteja associada a uma maior adesão das partículas ao sensor em velocidade menores, o que não se configura em maiores taxas de deformação.

Para os tratamentos com pH $4,5$ e $5,5$ foi utilizado o modelo de Herschel-Bulkley e o modelo de lei de potência. A tensão de cisalhamento inicial (Tabela 7) foi significativa para concentrações de cloreto de sódio de 150 mmol.L^{-1} , quando a concentração de goma gelana foi de $0,5$ e $1,0\text{ mg.mL}^{-1}$, e de 75 mmol.L^{-1} de cloreto de sódio na concentração de goma gelana de $2,0\text{ mg.mL}^{-1}$. Nos demais tratamentos o valor foi igual a 0 .

O índice de consistência (k) teve resultados maiores em concentração de goma gelana de $0,5$ e $2,0\text{ mg.mL}^{-1}$ para a concentração salina de 75 mmol.L^{-1} (Tabela 7). Na concentração de goma gelana de $2,0\text{ mg.mL}^{-1}$ o índice de consistência atingiu seu valor máximo em 75 mmol.L^{-1} . À 150 mmol.L^{-1} de cloreto de sódio e $2,0\text{ mg.mL}^{-1}$ o sistema obteve grandes quantidades de partículas nos dois valores de pH. Isso promoveu um comportamento ao escoamento similar ao observado para os sistemas com cloreto de sódio a pH $3,5$. Em concentração de $1,0\text{ mg.mL}^{-1}$ nenhuma diferença foi encontrada nos tratamentos com o mesmo pH e entre as concentrações salinas diferentes, excetuando a maior concentração salina. Na comparação entre os tratamentos, em uma mesma concentração de cloreto de sódio e hidrocoloide (linha) e a diferentes valores de pH, apenas 1 par apresentou diferenças significativas. Com relação aos fatores de variação (Tabela 8) é possível observar a importância da concentração de goma gelana e da concentração de cloreto de sódio e a interação de ambas na modificação do índice de consistência, sendo o pH e as demais interações não relevantes.

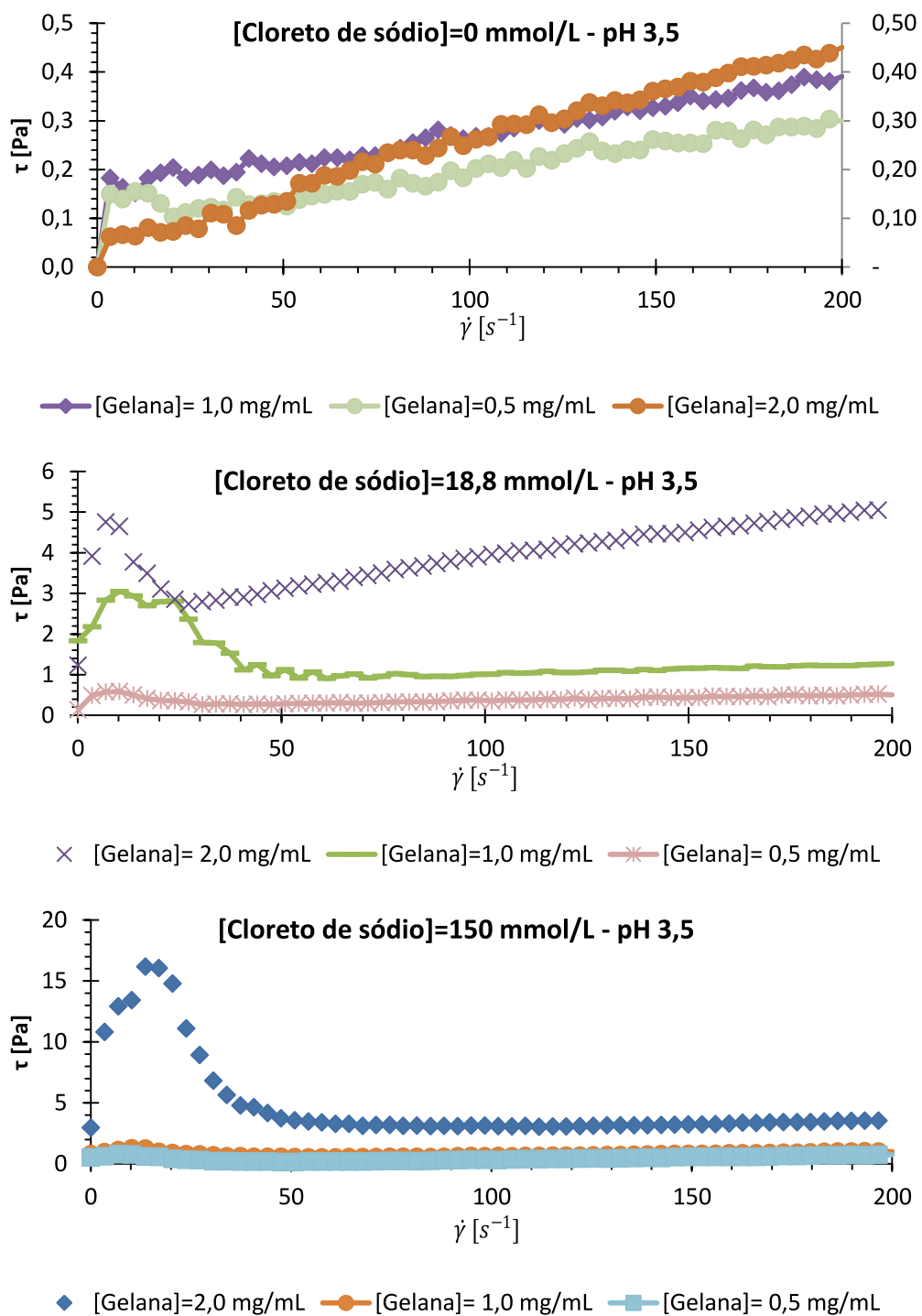
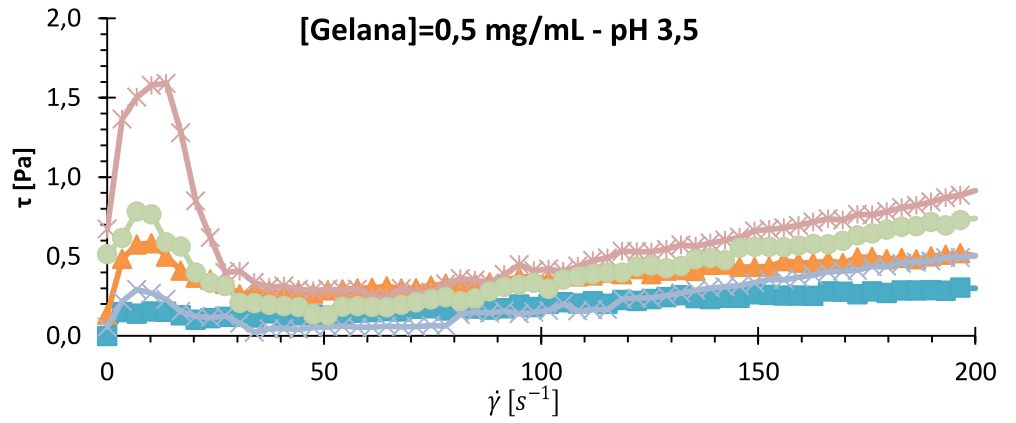
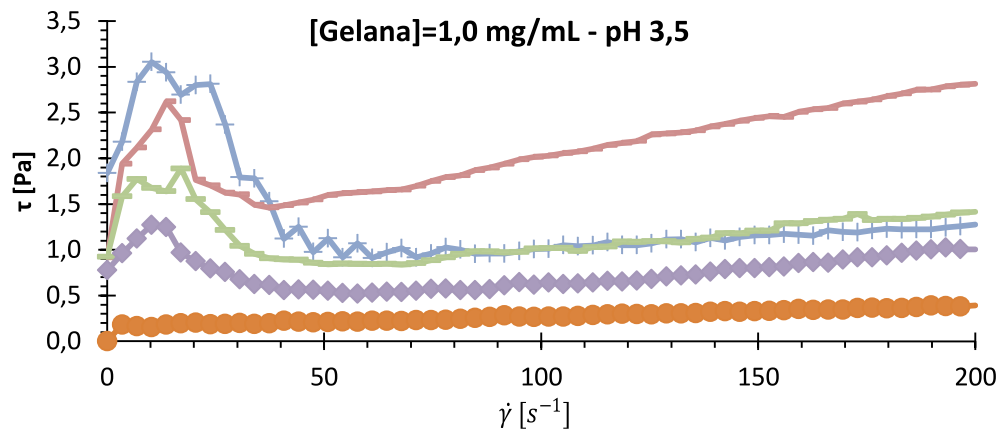


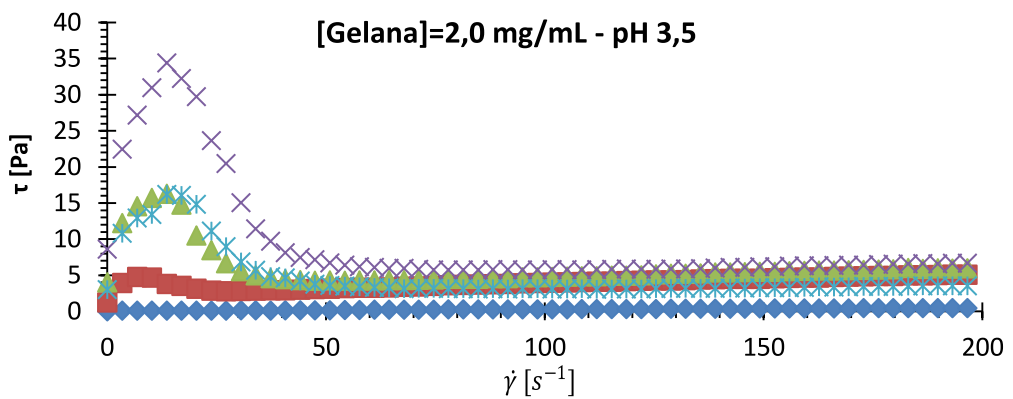
Figura 6 - Comparação entre curvas de escoamento para os tratamentos com diferentes concentrações de goma gelana em concentrações de cloreto de sódio definidas



■ 0 mmol/L ▲ 18,8 mmol/L × 37,5 mmol/L × 75 mmol/L ● 150 mmol/L



● 0 mmol/L ■ 18,8 mmol/L — 37,5 mmol/L — 75 mmol/L ◆ 150 mmol/L



◆ 0 mmol/L ■ 18,8 mmol/L ▲ 37,5 mmol/L × 75 mmol/L * 150 mmol/L

Figura 7- Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana em diferentes concentrações de cloreto de sódio

Tabela 7 - Tensão de cisalhamento inicial (τ_0), índice de consistência (k) e índice de comportamento ao escoamento (n) para os diferentes tratamentos

Goma Gelana (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	τ_0 (Pa)		k (Pa. s ⁿ)		n	
		4,5	5,5	4,5	5,5	4,5	5,5
0,5	0			0,02 ab	0,02 b	0,58 ab	0,62 b
	18,8			0,03 ab	0,02 b	0,60 ab	0,65 b
	37,5			0,01 b	0,01 b	0,72 a	0,75 ab
	75			0,06 a	0,07 a	0,44 b	0,41 c
	150	0,80	0,90	0,04 ab	0,03 b	0,78 a	0,83 a
1	0			0,04	0,01	0,53	0,71
	18,8			0,04	0,04	0,66	0,67
	37,5			0,05	0,03	0,65	0,74
	75			0,34	0,16	0,48	0,57
	150	1,53	1,29	0,19	0,49	0,69	0,46
2	0			0,01 b	0,01 b	0,92	0,79 a
	18,8			0,09 bB	0,13 abA	0,70 A	0,64 bB
	37,5			0,11 b	0,16 ab	0,55	0,62 b
	75	2,21	1,22	0,26 a	0,29 a	0,73	0,68 b

Valores acompanhados da mesma letra minúscula não tem diferenças significativas entre as concentrações de cloreto de sódio a um dado pH. Valores acompanhados da mesma letra maiúscula não tem diferenças significativas entre os valores de pH a uma dada concentração de cloreto de sódio. A ausência de letras indica diferenças não significativas entre todos os valores comparados.

Tabela 8 - Valores de Probabilidade no teste de ANOVA para a os fatores de variação (Concentração de gelana, pH e concentração de cloreto de sódio) para os parâmetros de índice de consistência e comportamento ao escoamento

Fator de variação	k (Pa. s ⁿ)	n
[Gelana]	0,07%	2,14%
pH	58,68%	75,96%
[NaCl]	< 0,01%	0,23%
[Gelana]*pH	85,62%	42,97%
[NaCl]*[Gelana]	1,38%	0,01%
pH*[NaCl]	15,30%	33,32%
[Gelana]*pH*[NaCl]	27,88%	29,07%

É possível observar pelos dados presentes na Tabela 7 que os valores de índice de consistência tendem a aumentar com o aumento do cloreto de sódio, mas em alguns casos esta diferença não é significativa, como na

concentração de goma gelana de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$. É interessante observar que este comportamento está associado à concentração de hidrocoloide no meio. Assim, até determinado ponto de concentração de cloreto de sódio e de goma gelana, as estruturas mais isoladas tendem a ter maior interação com o diluente. Mas, a uma determinada concentração, estas estruturas se agregam, promovendo o aparecimento de uma tensão de cisalhamento inicial, com a formação de estrutura inicial de gel.

Para o índice de comportamento ao escoamento (n_H) (Tabela 7) nota-se que em todos os casos este se situa a valores inferiores a 1, indicando fluido pseudoplásticos. As duas únicas exceções são para os tratamentos com concentração de gelana de $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e concentração de cloreto de sódio de 150 mmol.L^{-1} . Comparando-se os tratamentos, tendo como fonte de variação o pH, mas com a mesma concentração de hidrocoloide e cloreto de sódio, nenhuma diferença significativa é encontrada, à exceção do tratamento com concentração de goma gelana de $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e cloreto de sódio de $18,8 \text{ mmol.L}^{-1}$. Os tratamentos, logo anteriores à formação da tensão de cisalhamento inicial, possuem valores de n com tendência a serem menores. Isto indicada uma modificação do perfil de interações do meio, onde temos um fluido que diminui a sua característica pseudoplástica. Assim como o constatado para o índice de consistência, os valores do índice de comportamento ao escoamento estão atrelados às variações de concentração de cloreto de sódio e do hidrocoloide, assim como a interação entre estes fatores (Tabela 8).

Assim, pode-se observar que para a composição da curva de escoamento a concentração de gelana, a concentração de cloreto de sódio e a interação entre dois fatores é preponderante. Já o pH mostra importância secundária no processo, afetando apenas a tensão de cisalhamento inicial intermediada sobretudo por sua interação como cloreto de sódio. É importante destacar que esta conclusão é válida para os tratamentos de pH 4,5 e 5,5. Já em pH 3,5 o comportamento do material não foi adequado ao modelo utilizado no estudo. Esta pequena contribuição pode ser explicada por uma modificação da carga líquida do polieletrólito até pH próximo de seu pKa. Fasolin et al. (2013) observaram que na faixa de pH entre 4,0 e 7,0 o potencial zeta se mantém negativo e praticamente constante, mas em pH 3,5 e 3,0 este se altera

drasticamente, tendendo à neutralidade. Estes resultados demonstram que em pH 4,5 e 5,5 pouco se altera com relação à carga do hidrocoloide. As curvas de escoamento podem ser visualizadas na Figuras 8, 9 e 10. Nelas é possível observar que com o aumento da concentração de hidrocoloide e da concentração salina as curvas se diferenciam das de menores concentrações até o ponto que em concentração de cloreto de sódio 150 mmol.L^{-1} e goma gelana de 2 mg.mL^{-1} a curvatura se inverte. Assim, observou-se um aumento da viscosidade medida com o aumento da concentração de cloreto de sódio e hidrocoloide.

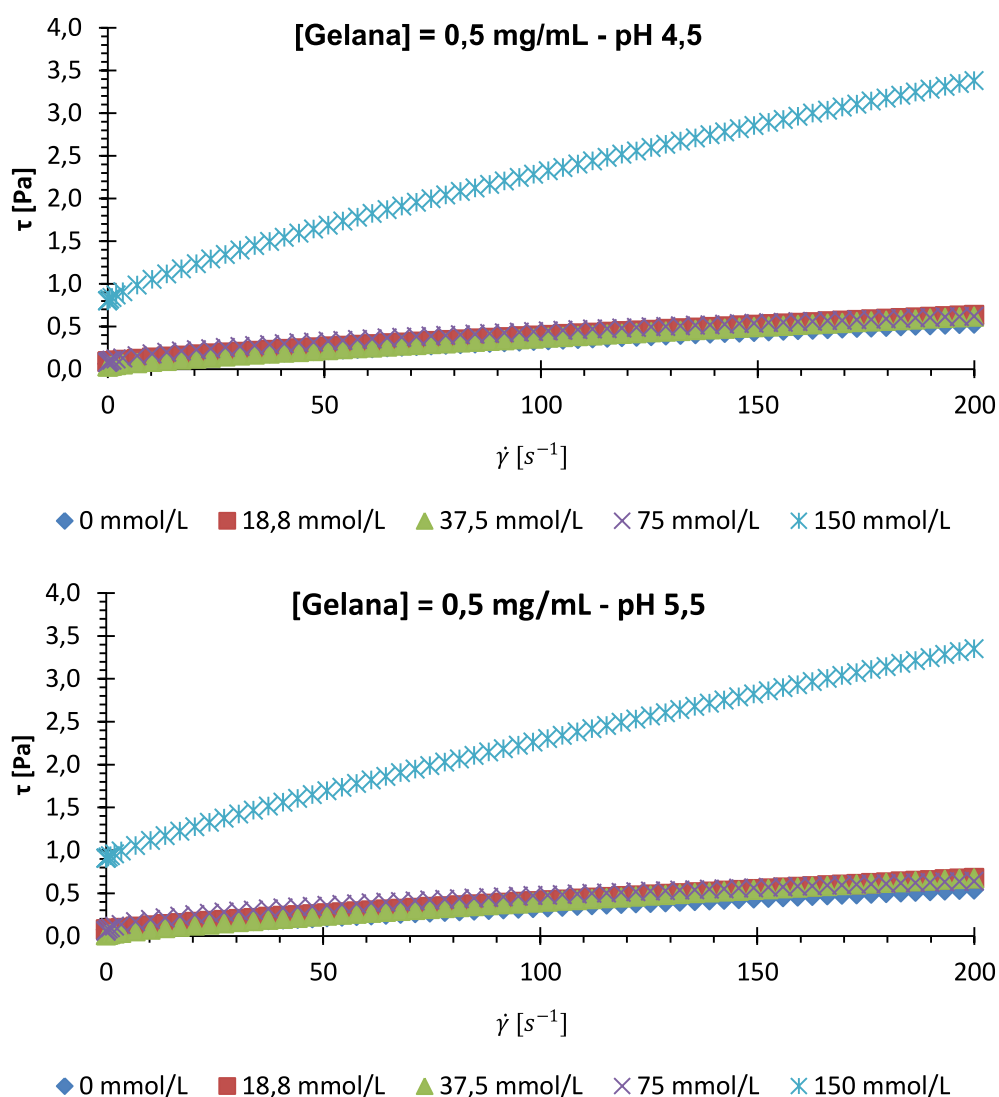


Figura 8 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5

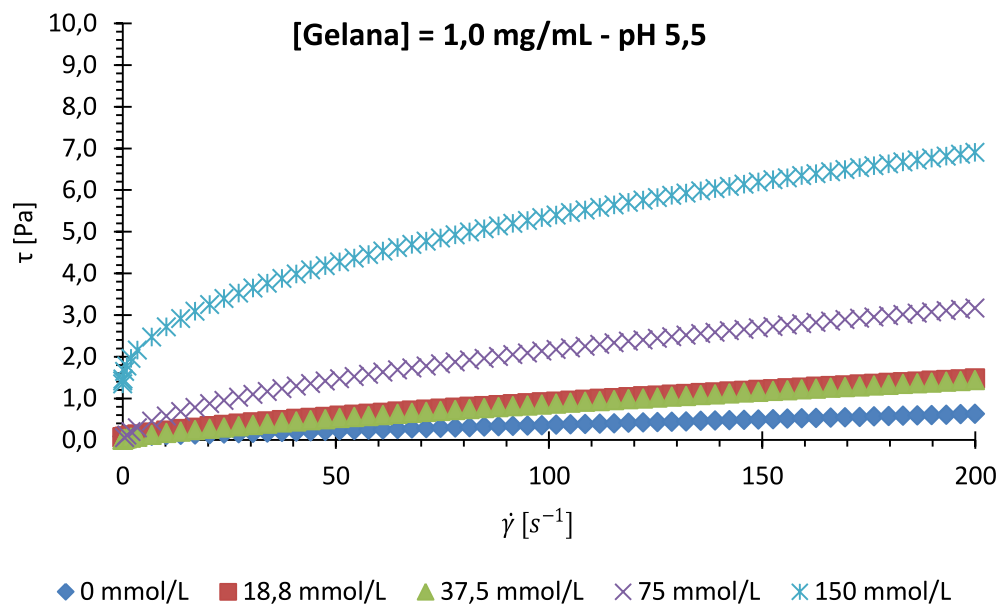
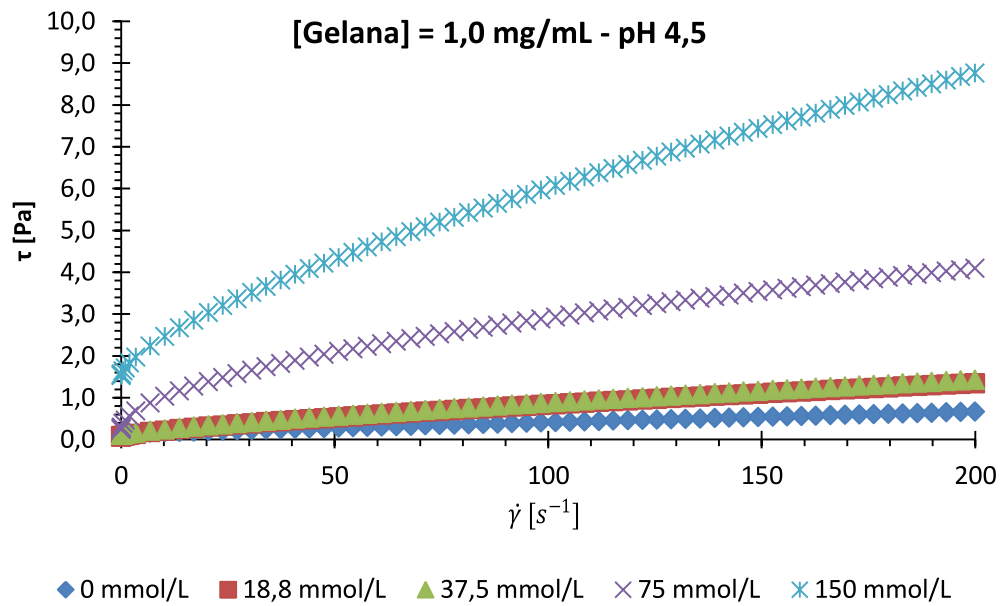


Figura 9 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5.

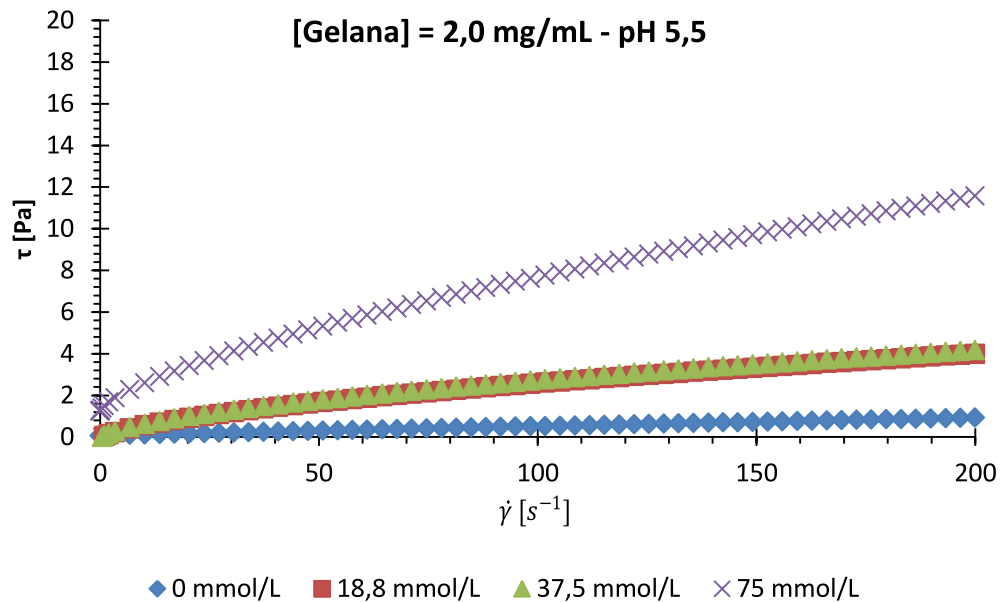
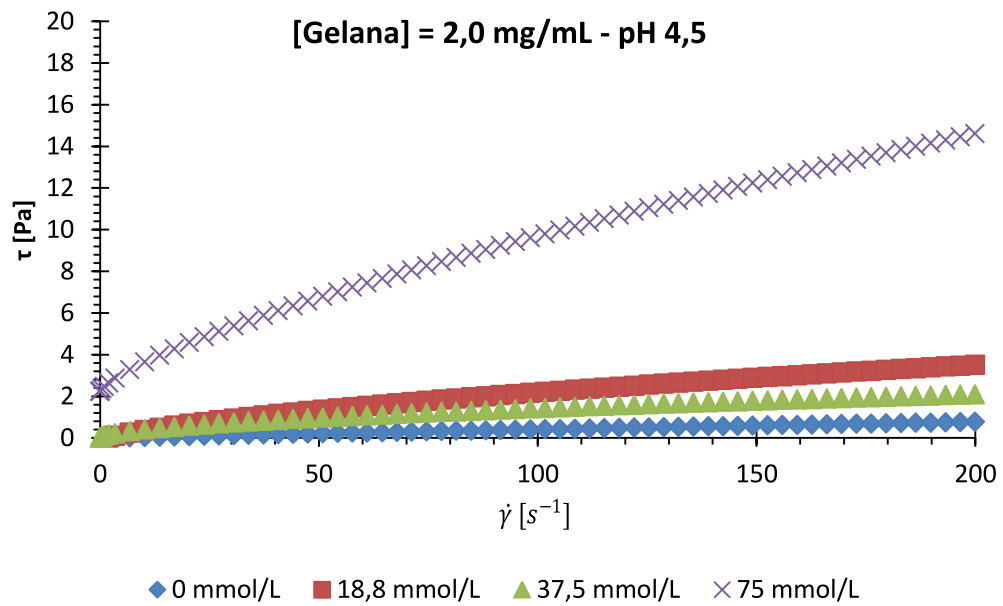


Figura 10 - Curvas de escoamento para os tratamentos de gelana ($2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 4,5 e pH 5,5

Na Tabela 9 é possível visualizar a diferença entre a área da primeira e segunda curva da rampa. Esta área representa a perda de estrutura ocasionada pelo cisalhamento imposto pelo equipamento. Esta perda só é significativa em pH 4,5 e 5,5 para valores de concentração salina de 75 e 150 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para pH 3,5 a perda se torna maior à medida que se aumenta a

concentração de gelana e concentração salina, com valores cada vez menores de cloreto de sódio para as maiores concentrações de gelana. Esta perda maior ou menor está associada a uma maior quebra das interações entre os hidrocoloides, como ligações de van der Waals, interações hidrofóbicas, ligações iônicas e outras associadas à formação de géis físicos. Nos casos de concentrações baixas de sal, goma ou pH mais elevado, as interações são pequenas e sua quebra não afeta de forma relevante o comportamento ao escoamento do material. Já para tratamentos com grande agregação, a energia fornecida ao sistema pode não ser suficiente para promover uma modificação. Isso acaba por diminuir o valor em concentrações maiores de sal.

Tabela 9 – Área de histerese entre as duas primeiras curvas de escoamento ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) para os diferentes tratamentos de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma.

Goma Gelana ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	[NaCl] mM	pH		
		3,50	4,50	5,50
0,5	0	0	0	0
	18,8	0	0	0
	37,5	0	0	0
	75	26,84	0	28,52
	150	0	70,00	73,71
1,0	0	0	0	0
	18,8	0	0	0
	37,5	137,08	0	0
	75	74,46	243,25	289,79
	150	95,70	100,28	98,71
2,0	0	0	0	0
	18,8	175,16	0	0
	37,5	296,58	0	0
	75	463,57	94,34	116,73
	150	144,54	180,12	0

Assim pode-se concluir que dois fatores foram preponderantes no comportamento ao escoamento e tixotropia, o cloreto de sódio e a concentração de goma gelana. O pH se mostra um modificador do perfil, onde

em pH 4,5 e 5,5 o material apresenta comportamento similar, porém a pH 3,5 outra estrutura é formada.

2.1.2 Tara

Para a análise de comportamento reológico ao escoamento foi utilizado o modelo de lei de potência. Neste modelo dois parâmetros são passíveis de avaliação, o índice de consistência ($k - \text{Pa} \cdot \text{s}^n$) e o índice de comportamento ao escoamento ($n - \text{adimensional}$). O modelo e os parâmetros obtidos foram significativos para todos os tratamentos e repetições realizados. As curvas são apresentadas na Figuras 11, 12 e 13.

O índice de consistência (k) para todos os tratamentos pode ser analisado na Tabela 10. Considerando os tratamentos para o valor de pH e concentração de goma tara constantes, a variação da concentração de cloreto de sódio não afeta o índice de consistência para tratamentos com pH 3,5 e 5,5. Já para o pH 4,5 esta observação não é válida. Em todas as concentrações do hidrocoloide tem-se uma tendência à diminuição do índice de consistência com o aumento da concentração salina. Na concentração de goma tara de $4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (em pH 4,5) apenas os extremos de concentração salina se diferenciam, sendo os demais iguais a ambos. O mesmo é observado em uma concentração de $8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, porém o mesmo não é observado para a concentração de $16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Neste grupo de tratamentos apenas na concentração salina de $18,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ tem-se uma igualdade entre todos os tratamentos, sendo que a partir de $37,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ o índice de consistência dos tratamentos se diferencia do tratamento sem a adição de cloreto de sódio. O índice de consistência, para os tratamentos com as três maiores concentrações salinas, tende a se tornar constante.

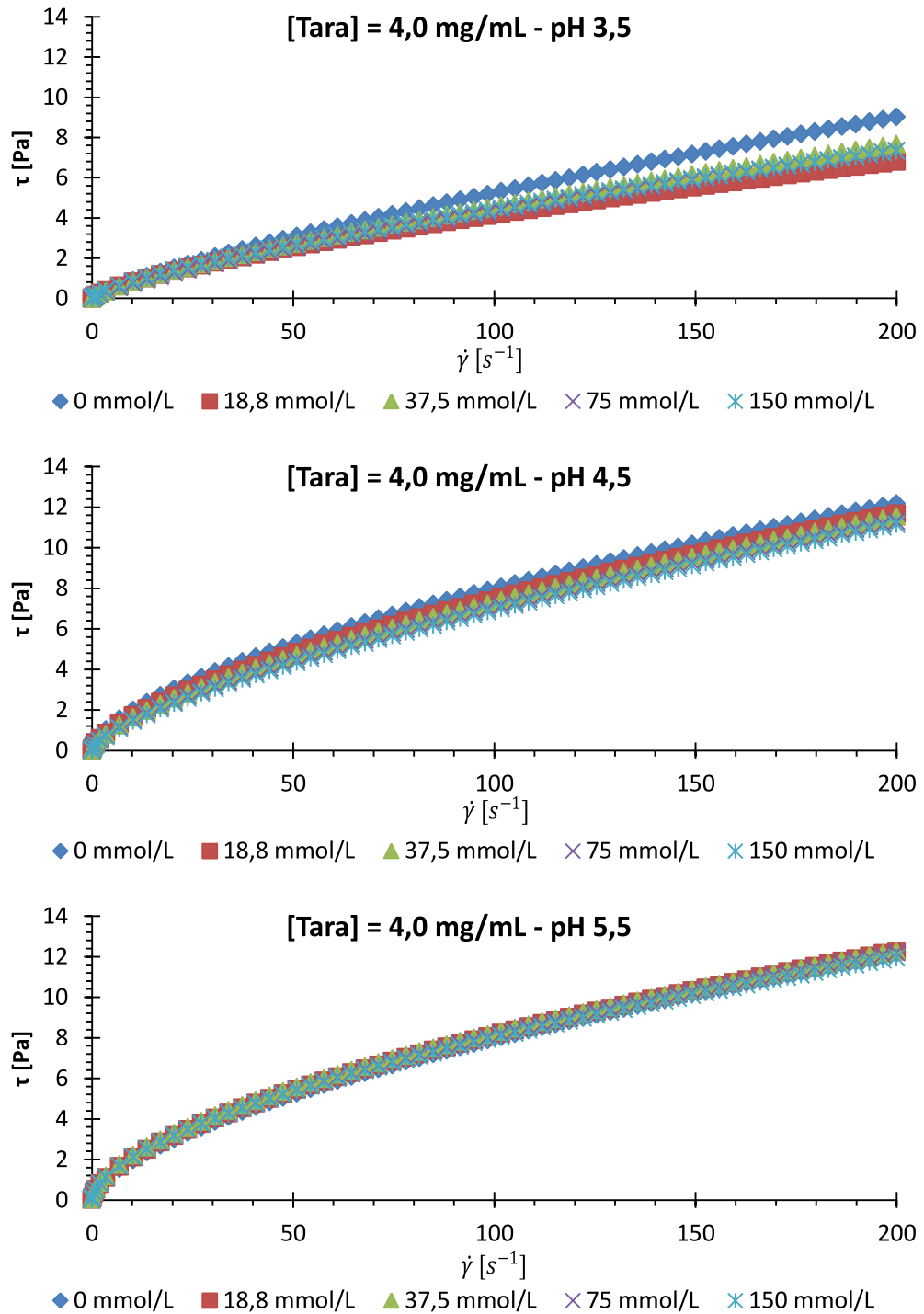


Figura 11 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5

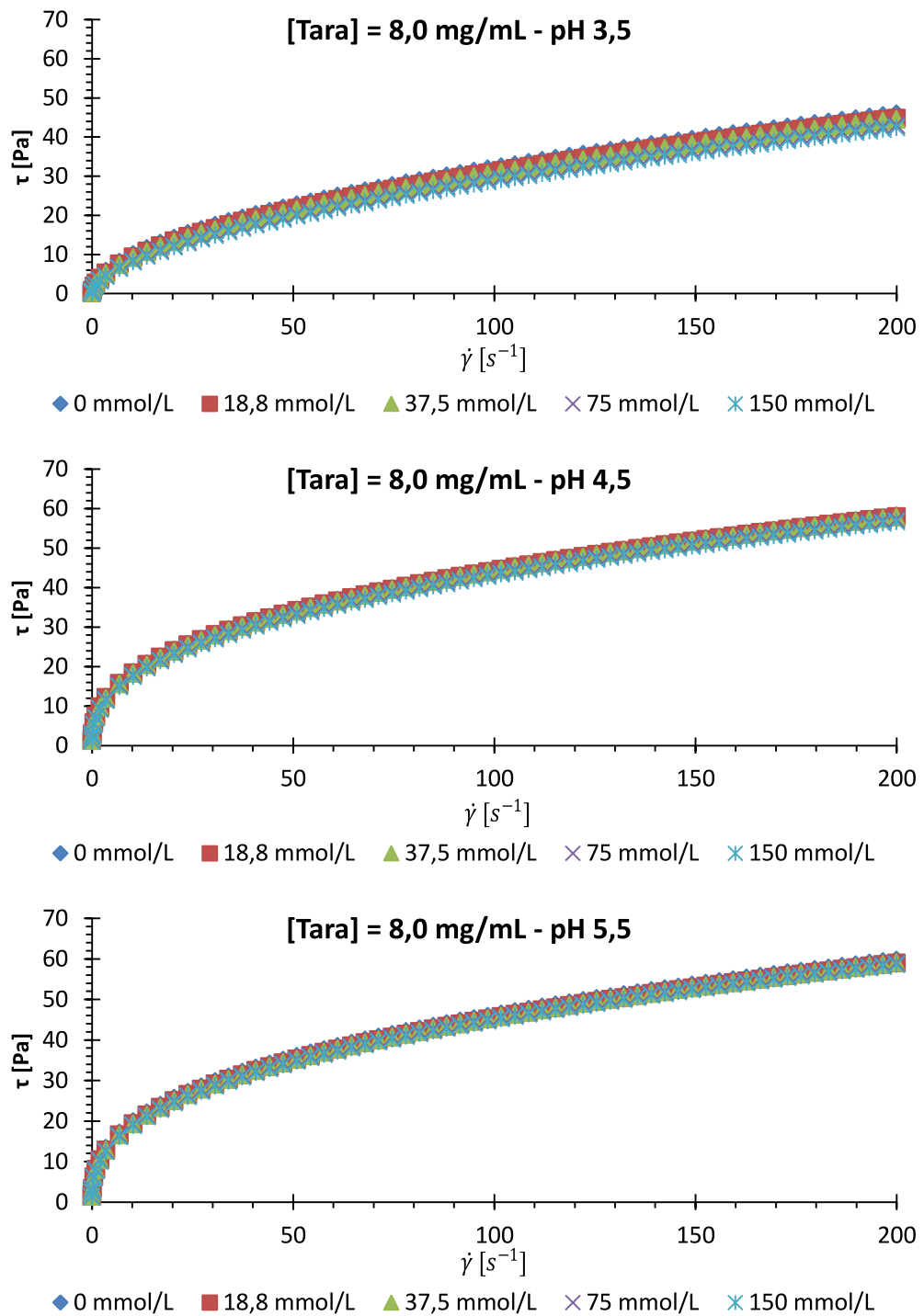


Figura 12 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara ($8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5

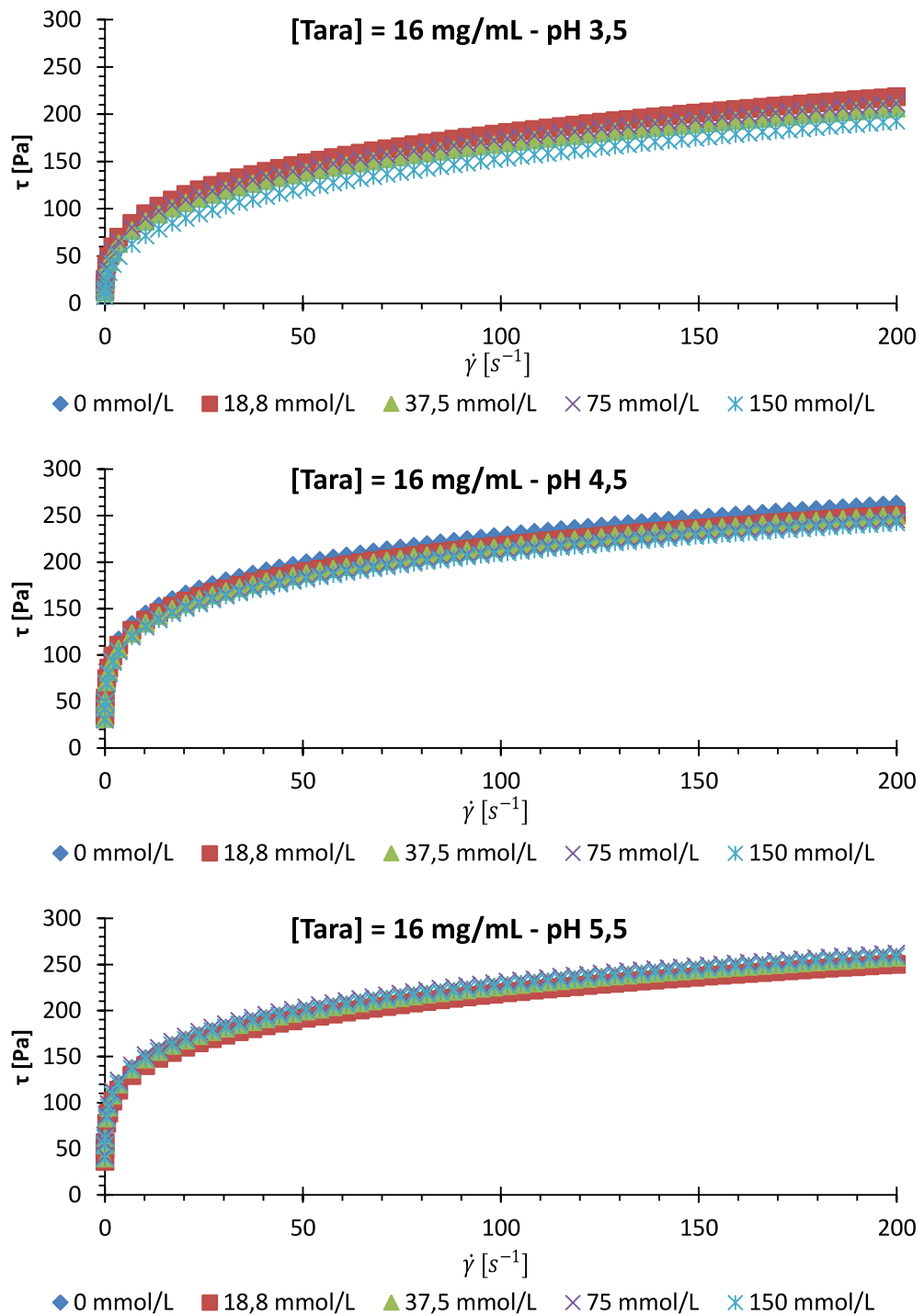


Figura 13 - Curvas de escoamento para os tratamentos de goma tara ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, pH 4,5 e pH 5,5

Ainda para o índice de consistência pode-se ponderar o efeito do pH sobre cada grupo de tratamento de concentração de goma tara e cloreto de sódio (Tabela 10). Em pH 3,5 na concentração de goma tara a $4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e

em concentração de cloreto de sódio de 0 mmol.L⁻¹ observou-se um menor índice de consistência relativo aos dois outros valores de pH. Este fato é evidenciado também em concentração de cloreto de sódio de 18,8 mmol.L⁻¹, porém com o aumento da concentração de cloreto de sódio os três valores de pH se diferenciam. Os tratamentos com pH 5,5 têm maior índice de consistência e os tratamentos com pH 3,5 os de menor valor. Este comportamento pode ser observado nas demais concentrações de goma tara (8 mg.mL⁻¹ e 16 mg.mL⁻¹). O comparativo das curvas sem a adição de cloreto de sódio em diferentes concentrações de goma tara e em diferentes valores de pH pode ser visualizado na Figura 14. Nesta figura é possível observar que o comportamento reológico ao escoamento a pH 3,5 é diferente dos outros dois valores de pH.

Tabela 10 - Índice de consistência (k) e Índice de comportamento ao escoamento (n) segundo modelo de lei de potência para os tratamentos a diferentes valores de pH, concentrações de goma tara e concentrações de cloreto de sódio

Goma Tara (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	K (Pa. s ⁿ)			n		
		3,5	4,5	5,5	3,5	4,5	5,5
4	0	0,14 B	0,48 aA	0,48 A	0,78 A	0,61 bB	0,61 B
	18,8	0,16 B	0,38 abA	0,53 A	0,71 A	0,64 abA	0,59 A
	37,5	0,14 C	0,35 abB	0,58 A	0,75 A	0,66 abB	0,58 C
	75	0,12 C	0,31 abB	0,54 A	0,77 A	0,68 aB	0,59 C
	150	0,16 C	0,29 bB	0,55 A	0,72 A	0,69 aA	0,58 B
8	0	3,00 C	7,55 aB	8,34 A	0,51 A	0,39 B	0,37 cB
	18,8	2,75 B	7,49 abA	8,07 A	0,53 A	0,39 B	0,38 bcB
	37,5	2,65 C	7,36 abB	8,02 A	0,53 A	0,39 B	0,38 abcC
	75	2,33 C	7,14 abB	7,94 A	0,55 A	0,39 B	0,38 abB
	150	2,23 C	6,98 bB	7,78 A	0,56 A	0,4 B	0,38 aB
16	0	48,9 B	90,12 aA	96,11 A	0,28 A	0,20 B	0,18 B
	18,8	49,23 B	85,64 abA	91,64 A	0,28 A	0,20 B	0,19 B
	37,5	43,87 C	82,13 bB	94,86 A	0,29 A	0,21 B	0,19 B
	75	45,86 C	80,00 bB	97,22 A	0,29 A	0,21 B	0,19 B
	150	32,93 C	79,8 bB	95,05 A	0,33 A	0,21 B	0,19 B

Valores acompanhados da mesma letra minúscula não tem diferenças significativas entre as concentrações de cloreto de sódio a um dado pH. Valores acompanhados da mesma letra maiúscula não tem diferenças significativas entre os valores de pH a uma dada concentração de cloreto de sódio. A ausência de letras indica diferenças não significativas entre todos os valores comparados.

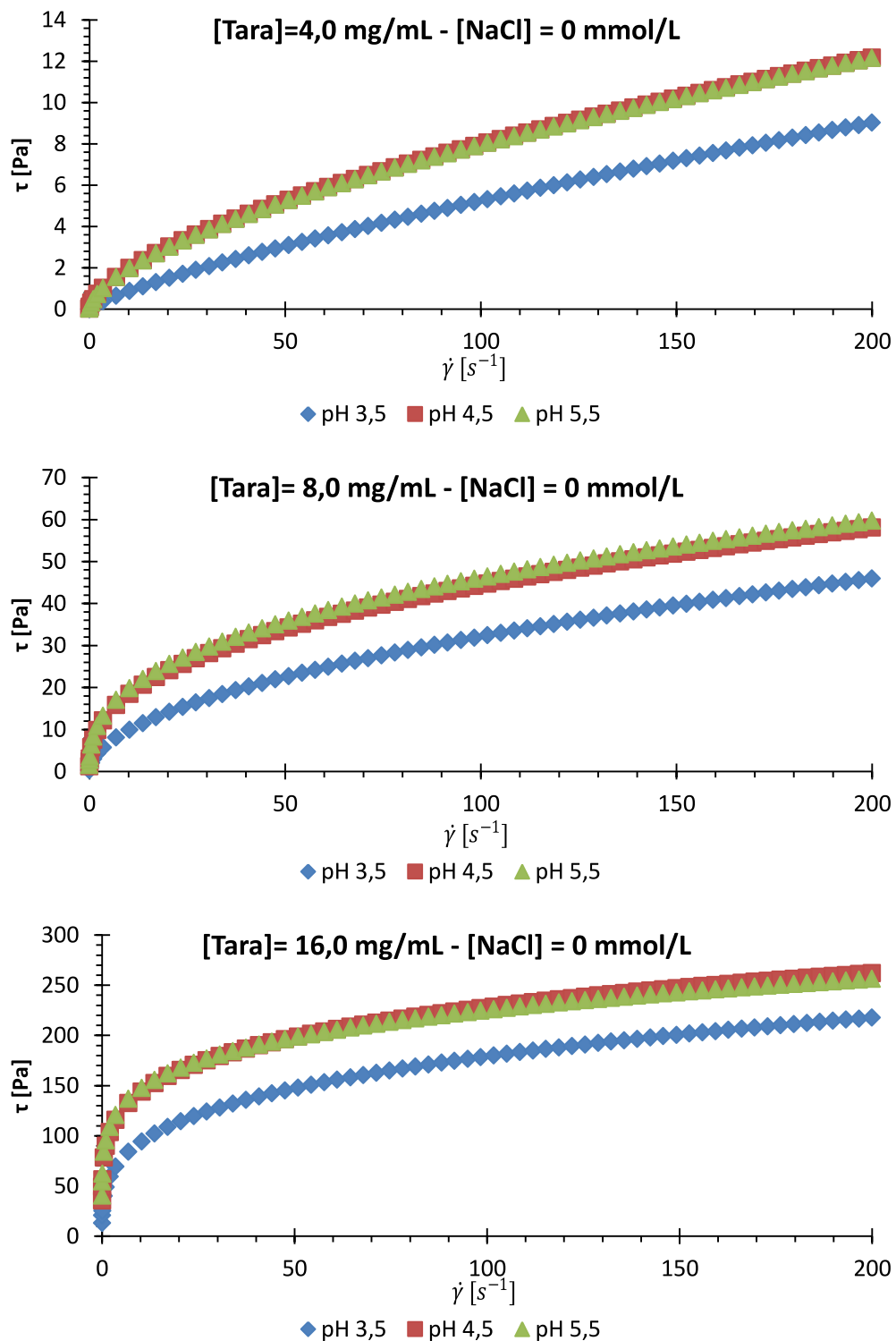


Figura 14 - Curvas de escoamento para os tratamentos com goma tara em diferentes pH (3,5, 4,5 e 5,5) em concentrações de (a) $4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (b) $8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e (c) $16,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

Para o índice de comportamento ao escoamento (n) (Tabela 10) todos os tratamentos obtiveram valores inferiores a um, indicando serem fluidos pseudoplásticos. Com o aumento da concentração da goma tara há uma diminuição do índice de comportamento, permanecendo na faixa de 0,78 a 0,58 para a concentração de $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e de 0,33 a 0,18 para concentrações de $16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Apenas para dois grupos de tratamentos foi observada a influência da concentração salina no índice de comportamento ao escoamento. O primeiro na solução de goma tara $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ a pH 4,5 e o segundo em goma tara $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ em pH 5,5. Em ambos os grupos de tratamentos os extremos se mostraram diferentes, sendo os valores crescentes com o aumento da concentração de cloreto de sódio. Estes resultados estão compatíveis com os observados por Wu et al. (2009). Estes autores avaliaram 4 galactomananas com relação ao perfil de escoamento e obtiveram índices de lei de potência (n) similares aos encontrados neste trabalho. Para concentrações de $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ eles obtiveram valores próximos a 0,6 e para concentrações de $1,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ eles obtiveram valores de 0,2.

Quando observado o índice de comportamento ao escoamento a influência do pH nas diferentes concentrações de cloreto de sódio e de goma tara constata-se uma lógica numérica inversa daquela do índice de consistência, porém com menor diferenciação entre os valores de pH 4,5 e 5,5. O aumento no valor do pH tende a diminuir os índices de consistência dos sistemas (Tabela 10).

O comportamento para os parâmetros da lei da potência é descrito em função da concentração de goma tara, do valor de pH e da interação entre estes (Tabela 11). É interessante observar que para um hidrocoloide sem a presença de grupos carregados (ácidos urônicos) e radicais (acetil, piruvato e etc.) este material apresenta uma resposta significativa ao fator de pH.

Wu et al. (2015) avaliaram o comportamento da goma tara em soluções salinas de cloreto de sódio e de cálcio ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). Segundo os autores, a goma se comportou como um polieletrólito carregado negativamente, sendo que a adição de sais diminui a viscosidade do meio. A goma se mostra mais sensível ao cloreto de cálcio que ao cloreto de sódio na redução da viscosidade. Eles observaram também por microscopia de força atômica que

temperaturas superiores a 80°C por 30 minutos produzem estruturas mais dispersas de goma tara no meio.

Com relação ao aumento de concentração da goma tara tem-se uma diminuição do valor de n e um aumento do índice de consistência, sendo em ambos os casos associado ao pH. É possível observar na Figura 15 que o impacto no índice de consistência com relação à redução do pH é mais crítico que com o aumento da concentração do hidrocoloide.

Tabela 11 – Estimativas dos parâmetros do polinômio quadrático para o comportamento ao escoamento para os tratamentos com goma tara

	K (Pa. sⁿ)	n
Log[Tara]	-692,64 ± 29,73	-0,91 ± 0,06
Log²[Tara]	344,81 ± 14,57	
pH		-0,45 ± 0,05
pH²	-3,26 ± 0,31	0,04 ± 0,01
Log[Tara]*pH	42,74 ± 3,02	0,04 ± 0,01
k	244,68 ± 13,03	2,34 ± 0,11
R²	0,9746	0,9856

Verificou-se que com a redução do pH o índice de consistência (k) tende a diminuir e o valor do índice de comportamento ao escoamento (n) tende a se aproximar de 1. O aparecimento deste fator pode estar associado não a uma modificação das interações em função do pH, mas sim a uma despolimerização da molécula, efeito potencializado pela temperatura durante o preparo do material, o qual foi mantido a 90°C por 30 minutos. Esta despolimerização diminuiu a viscosidade do meio, afetando os parâmetros da lei da potência.

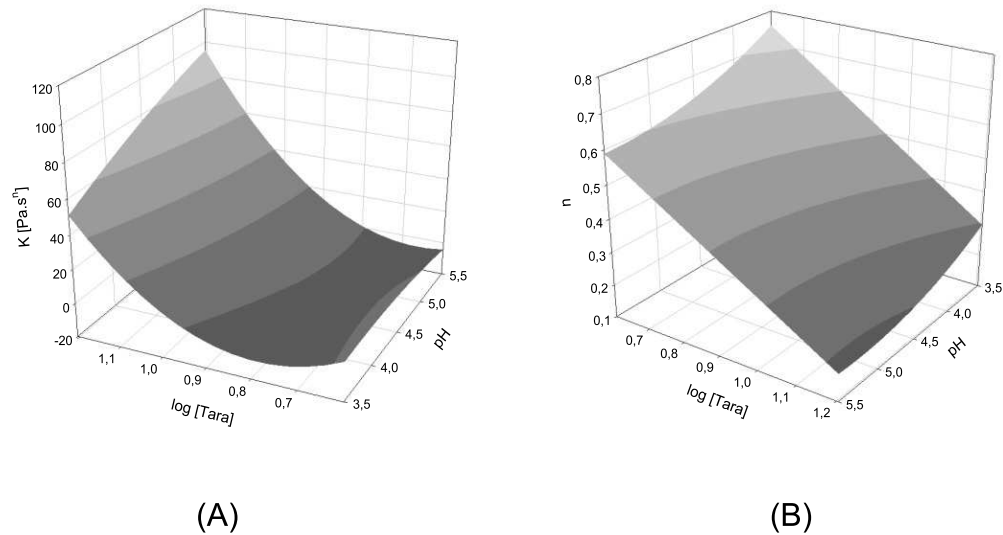


Figura 15 – Variação do índice de consistência (k) (A) e o índice de comportamento ao escoamento (n) (B) em função do pH do meio e concentração de goma tara.

A tixotropia dos sistemas foi avaliada em relação à diferença de área sob as duas rampas dos dois primeiros ciclos, sendo posteriormente verificada se estas eram iguais a 0 pelo teste t. Pode-se verificar que a maior tendência à tixotropia está relacionada à concentração de goma de $8,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e a valores de pH de 4,5 e 5,5 (Tabela 12). Não há diferença significativa para os valores de tixotropia na concentração de goma tara de $8,0 \text{ mg.mL}^{-1}$. Porém diferenças são significativas apenas quando comparados tratamentos com concentração de goma tara de $8,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e de $4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$. Para concentrações de goma tara de $16,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ o cisalhamento imposto não causou modificações estruturais relevantes. Isso deve pelo fato do número de interações ser relativamente alto e não promover um realinhamento significativos dos coloides presentes. Já para concentração de goma tara a $4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ apenas 3 tratamentos se mostraram susceptíveis à mudança relacionada à tixotropia. Nestes tratamentos a concentração de goma tara é mais baixa, sendo a perda de estrutura baixa devido a um menor número de interações entre estes. Já na concentração de $8,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ a perda estrutural foi significativa pois permitiu uma quebra relativa capaz de promover modificações no comportamento do sistema. Wu et al. (2015) avaliaram a tixotropia da goma tara em taxa de 300

s⁻¹ por 10 minutos e não observaram a presença do fenômeno em concentrações de 2 a 10 mg. mL⁻¹ sem a adição de cloreto de sódio ou controle de pH, resultado diferente ao observado neste trabalho para a concentração de 8,0 mg. mL⁻¹.

Tabela 12 - Área entre as duas primeiras curvas de escoamento (Pa.s⁻¹) para os diferentes tratamentos de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma.

Goma Tara (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH		
		3,50	4,50	5,50
4,0	0	0	0	0
	18,8	0	0	0
	37,5	0	18,79	0
	75	0	0	0
	150	0	16,72	11,23
8,0	0	30,42	56,94	48,76
	18,8	0	64,74	55,72
	37,5	28,68	55,06	57,75
	75	0	54,90	40,39
	150	0	52,66	52,79
16,0	0	0	0	0
	18,8	0	0	0
	37,5	0	0	0
	75	0	0	0
	150	0	0	0

2.2 Viscoelasticidade

Os ensaios reológicos oscilatórios são métodos sensíveis à variações na composição química e na estrutura física do material avaliado, o que torna este ensaio útil na caracterização da conformação macromolecular e interações intermoleculares de dispersões de hidrocoloides (BRAGA, 2006). Os fatores que afetam as propriedades de ruptura de géis incluem o número de ligações por seção transversal da rede e a força de cada ligação, que dependem do pH, natureza e concentração das macromoléculas e força iônica do meio (PICONE, 2008).

A caracterização de gel por teste oscilatório isotérmico pode ser realizada por ensaios de varredura de tensão e de frequência. Os ensaios de

varredura de tensão permitem obter dados sobre a região de viscoelasticidade linear e de força de gel quando necessário. Os géis mais fortes tendem a manter constante o seu módulo elástico (G') por uma faixa maior de variação de frequência do que os géis fracos. Já para o ensaio de varredura de frequência é possível avaliar a dependência dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e da razão destes (G''/G') em função da frequência. Quando os valores de G' são maiores que G'' o material é tratado como um sólido viscoelástico, já valores de G'' maiores tem-se um fluido viscoso. Para materiais contendo polímeros pode-se classificá-los em soluções diluídas, semidiluídas ou géis. Para soluções diluídas, G'' será sempre maior que G' (fluido viscoso), mas com o aumento da frequência este último se aproxima de G'' . Para os géis, o módulo G' se mostra mais elevado em toda a escala, sendo que valor 10 vezes maior indica um gel fraco ($G''/G' \sim 0,1$) e 100 vezes ($G''/G' < 0,01$) um gel forte. Já as soluções concentradas apresentam G'' maior em baixa frequência e G' maior na altas frequências (CUI, 2005; STEFFE, 1996).

Assim, por meio da análise da relação entre o módulo elástico e o módulo viscoso pode-se associá-lo à característica do material. Além disso, Steffe (1996) aponta para a relação de Cox-Merz no qual tem-se uma relação direta entre os dois módulos e a frequência à baixos valores (Equações (18) e (19)).

$$G' = a\omega^b. \quad (18)$$

$$G'' = c\omega^d. \quad (19)$$

Ao utilizar o logaritmo é possível linearizar os resultados e permitir uma análise de como os fatores de variação afetam aos parâmetros (a, b, c, d) e as características do material, ou ainda avaliar a razão de G''/G' , conforme a Equação 20, podendo esta também ser linearizada através de logaritmo (Equação 21).

$$\frac{G''}{G'} = \frac{c\omega^d}{a\omega^b} = \frac{c}{a}\omega^{d-b} = e\omega^f. \quad (20)$$

$$\log \frac{G''}{G'} = \log(e\omega^f) \rightarrow \log G''/G' = \log e + f \log \omega. \quad (21)$$

Neste trabalho, a regra de Cox-Merz foi aplicada por meio da linearização do logaritmo.

2.2.1 Gelana

Os dados para os tratamentos com goma gelana são apresentados na Tabelas 13 e 14.

Para os valores derivados da relação do módulo elástico com a frequência pode-se observar que o valor de b nunca é negativo, variando de 0 a 2,75. Assim o módulo elástico sempre aumenta com o aumento da frequência. Em alguns casos o módulo elástico se mantém constante ($b=0$) e igual a uma média (valor da constante a). O valor de $\log(a)$ tem maior amplitude, variando de -2,00 ($G' = 0,01$ Pa) até valores de 3,50 ($G' = 3160$ Pa), mostrando uma diversidade no comportamento viscoelástico dos tratamentos analisados. O coeficiente de determinação (R^2) médio foi de 92,9%, sendo o mínimo de 51,8%. Em apenas um tratamento a regressão foi substituída pela média para a obtenção de $\log a$, pois b apresentava-se nulo.

Pela Tabela 13 pode-se observar que os valores de b diminuem em função da concentração de cloreto de sódio em diferentes pH e concentração de goma. Esta diminuição de b é acompanhada de uma intensa redução do valor de b a determinada concentração de cloreto de sódio. Na maior parte dos tratamentos, relativos ao mesmo pH e concentração de goma gelana, os valores do $\log(a)$ passam de valores negativos para positivos na mesma concentração de cloreto de sódio que os valores de b diminuem drasticamente. Nas Figuras 16, 17 e 18 têm-se um aumento do valor do módulo elástico e uma diminuição da dependência deste parâmetro com relação à frequência com o aumento da concentração salina em cada um dos valores de pH. Para pH 5,5 a curva se mantém quase constante em concentrações superiores a 75 mmol. L^{-1} , já pH 4,5 e 3,5 este valor não é muito bem definido, oscilando em função da concentração de goma gelana. Em pH 4,5 e concentração de cloreto de sódio $37,5 \text{ mmol. L}^{-1}$ temos comportamentos diferenciados em função da concentração de goma gelana, sendo que o aumento da concentração diminui a dependência em relação à oscilação da frequência. No pH 3,5 este limite de oscilação de comportamento, de dependência da frequência, pode ser observado em concentração de cloreto de sódio de $18,8 \text{ mmol. L}^{-1}$. A avaliação

do perfil de G''/G' pode ser visualizados na Tabela 14. Os valores de f variam de -0,97 a 0,22, onde valores negativos indicam uma diminuição do valor de G''/G' com o aumento da frequência. Os valores de $\log(e)$ variam de -1,21 a 1,22, indicando valores para e oscilando de 16,60 a 0,062. O coeficiente de determinação (R^2) se manteve entre 38,3% e 99,6%, com uma média de 69,3%.

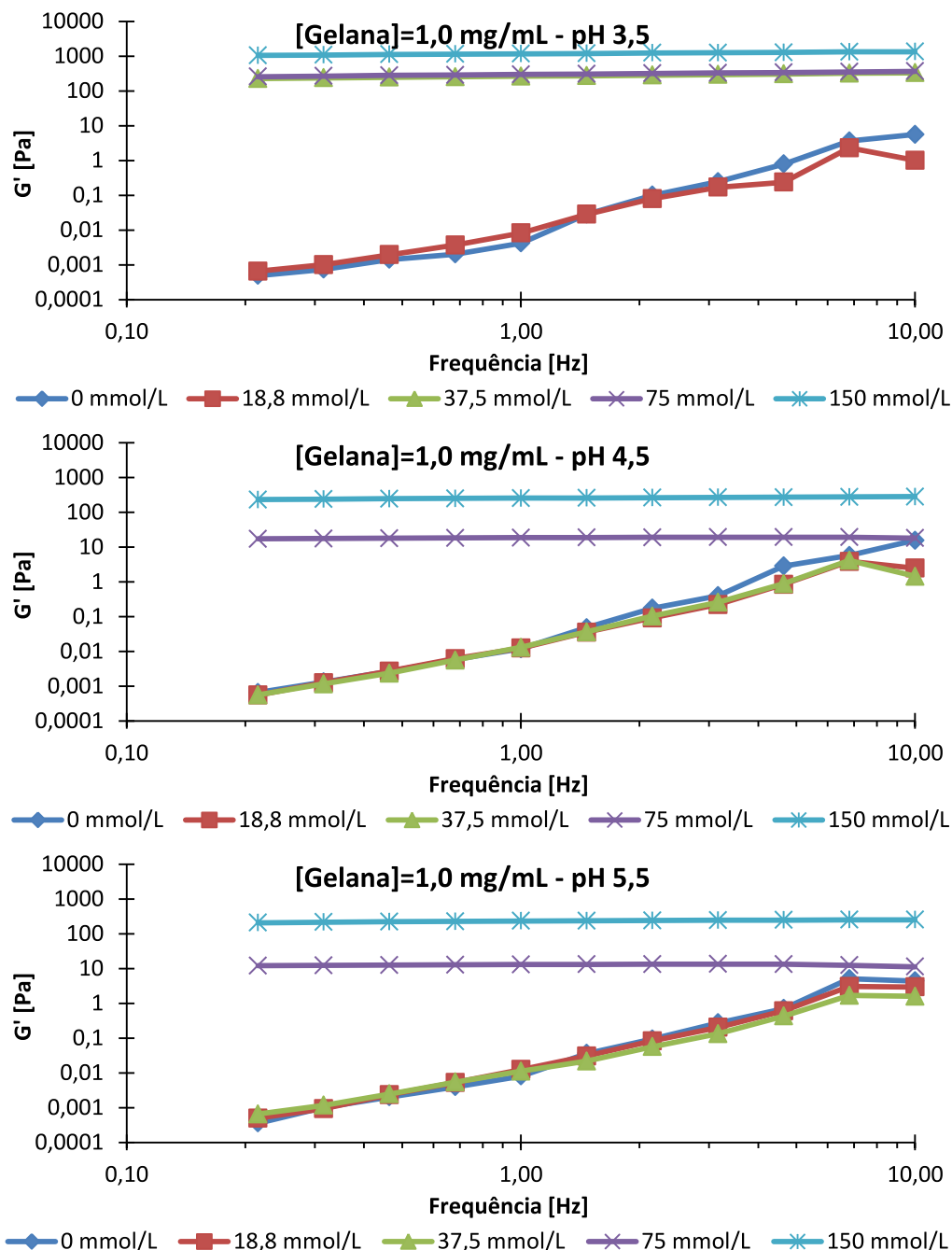
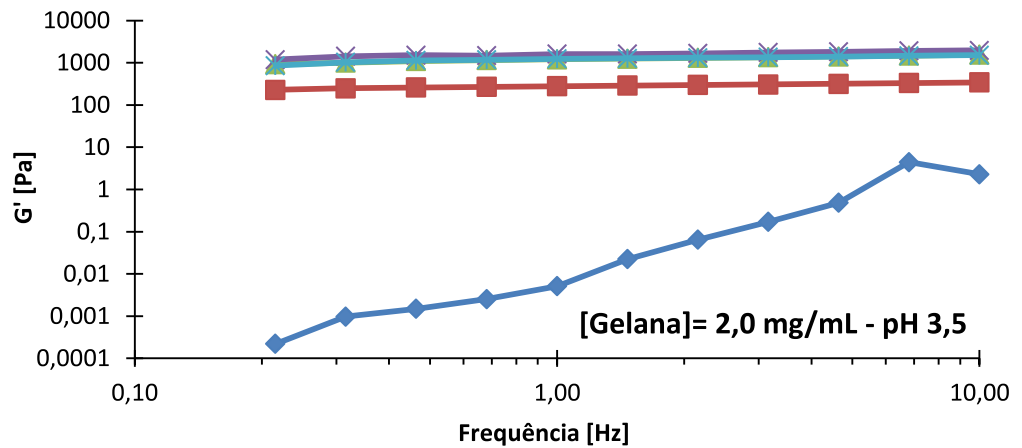
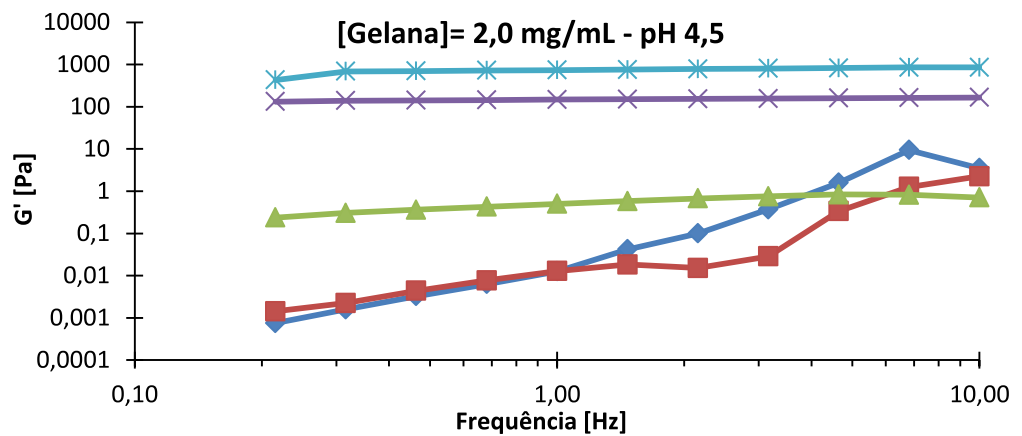


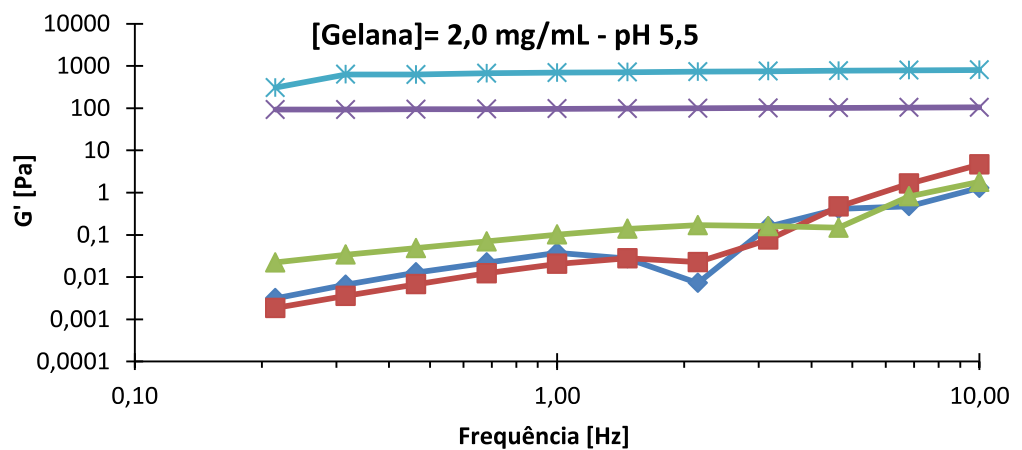
Figura 16 – Variação G' em função da frequência para os tratamentos de goma gelana ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5.



0 mmol/L 18,8 mmol/L 37,5 mmol/L 75 mmol/L 150 mmol/L



0 mmol/L 18,8 mmol/L 37,5 mmol/L 75 mmol/L 150 mmol/L



0 mmol/L 18,8 mmol/L 37,5 mmol/L 75 mmol/L 150 mmol/L

Figura 17 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos de gelana ($2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5

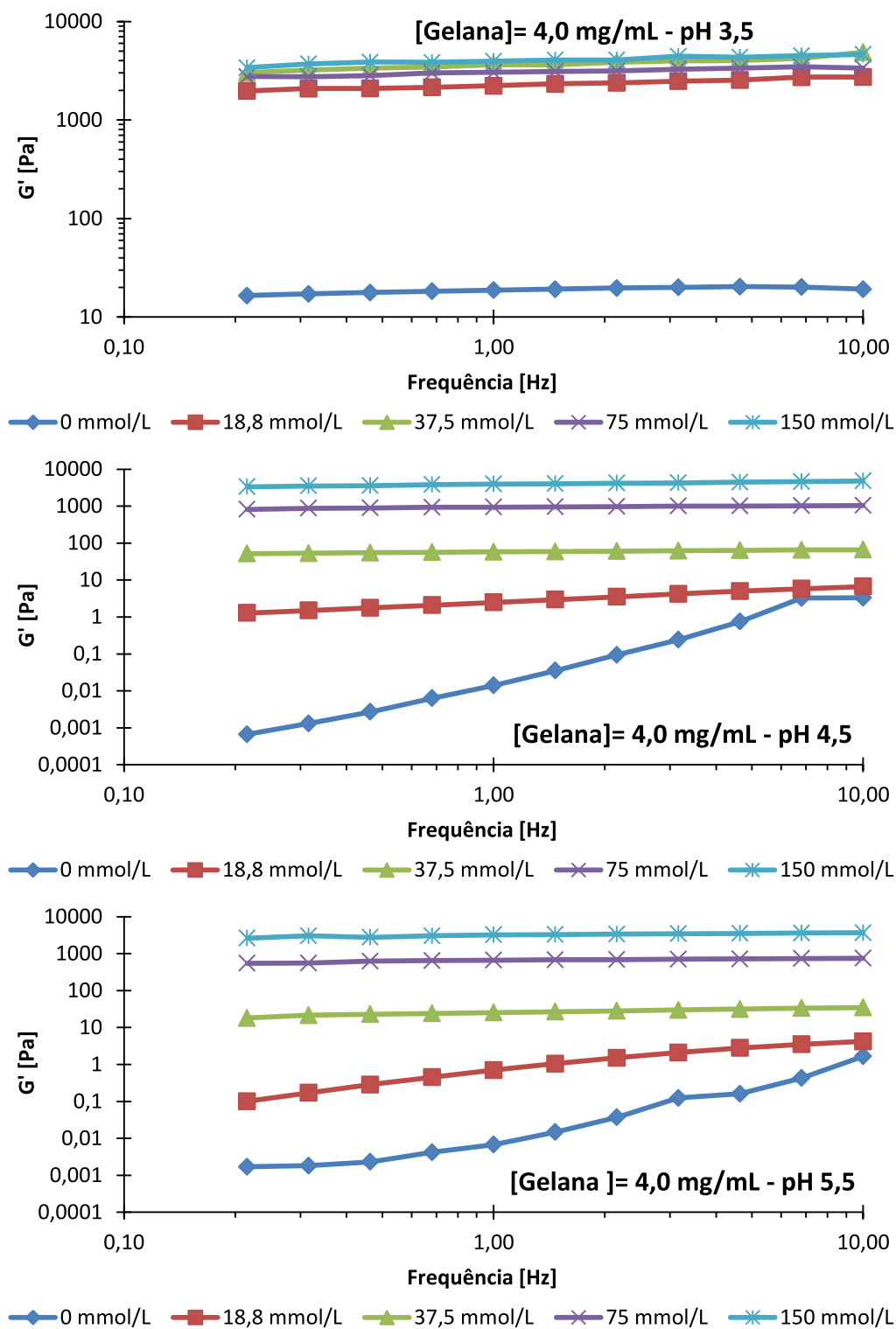


Figura 18 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos de gelatina ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5

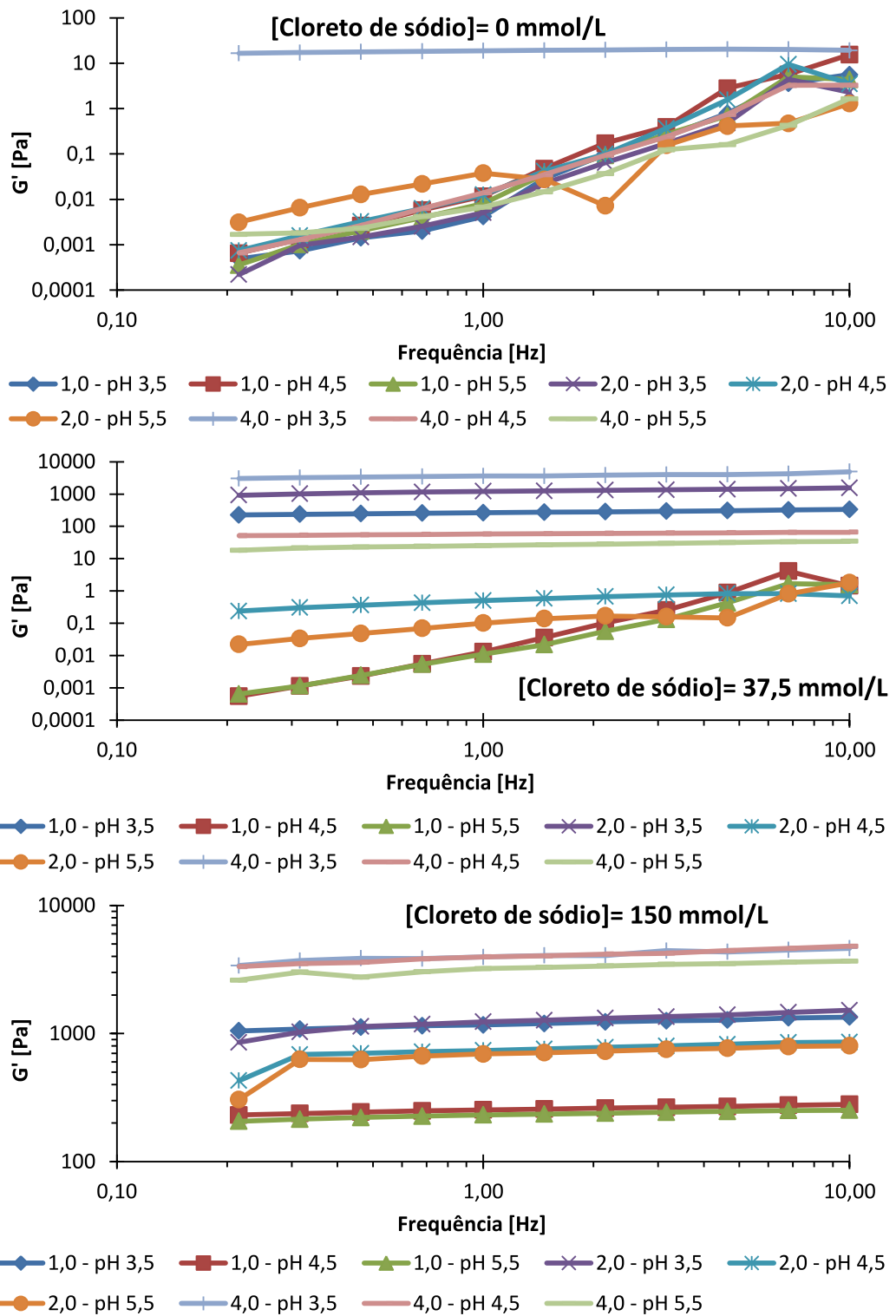


Figura 19 - Variação do Módulo Elástico (G') em função da frequência para os tratamentos com concentrações de cloreto de sódio 0 mmol.L^{-1} ; $37,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e 150 mmol.L^{-1} em diferentes concentrações de goma gelana (1 mg.mL^{-1} , 2 mg.mL^{-1} e 4 mg.mL^{-1}) e pH 3,5 , 4,5 e 5,5 .

O valor do $\log(e)$ é a extrapolação da curva até que a frequência seja próxima a 0. Segundo Steffe (1996), o valor de G'' tende a ser maior em menores frequências, podendo ser ultrapassado por G' no caso de soluções concentradas de polímeros que não formam gel. Assim pode-se antever que valores de $\log(e)$ negativos indicam sólidos viscoelásticos, que podem ter ou não seu comportamento elástico reforçado pelo valor de f negativo ou nulo. Apenas 5 tratamentos dos 45 testados obtiveram valores de f positivos, sendo que 3 destes 5 estão associados aos valores de $\log(e)$ próximo à -1. Para os dois tratamentos com valores positivos, tem-se os valores de G''/G' oscilando de 0,83-1,10 para primeira e de 0,99-1,68 para a segunda, indicando serem soluções semidiluídas. Assim, à exceção destes dois tratamentos, os que obtiveram valores de $\log(e)$ negativos e inferiores à -0,5 podem ser considerados como géis, sendo que nenhum atingiu o patamar de -2, ou seja, de um gel rígido.

Tabela 13 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo elástico (G') em função da frequência, sendo b a inclinação e $\log a$ o intercepto da reta ($G' = a\omega^b$).

Goma Gelana (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH					
		3,5		4,5		5,5	
		b	log a	b	log a	b	log a
1,0	0	2,66	-1,93	2,75	-1,63	2,59	-1,84
	18,8	2,18	-1,92	2,38	-1,77	2,41	-1,83
	37,5	0,10	2,42	2,36	-1,78	2,17	-1,88
	75	0,09	2,47	0,02	1,26	0,00	1,10
	150	0,06	3,07	0,05	2,40	0,05	2,36
2,0	0	2,56	-2,00	2,51	-1,65	1,42	-1,58
	18,8	0,10	2,44	1,85	-1,85	1,90	-1,65
	37,5	0,12	3,07	0,32	-0,33	0,95	-1,04
	75	0,11	3,19	0,05	2,17	0,03	1,98
	150	0,12	3,07	0,12	2,84	0,16	2,79
4,0	0	0,05	1,27	2,37	-1,75	1,83	-1,92
	18,8	0,09	3,35	0,44	0,40	0,98	-0,22
	37,5	0,10	3,55	0,06	1,76	0,15	1,40
	75	0,06	3,48	0,06	2,97	0,08	2,81
	150	0,07	3,60	0,09	3,59	0,08	3,49

Na Tabela 14 ainda é possível visualizar que todos os tratamentos que obtiveram valores de log (e) positivos não ultrapassaram valores de 1,22, indicando que os módulos viscoso e elástico têm valores próximos. Três tratamentos tiveram valor de f igual a 0 e log (e) positivo, fazendo com que $G''/G' = e > 1$, mas muito próximo a este valor. Isto indica que o módulo viscoso é maior, mas não há grande diferença pelo modelo adotado ($1 < G''/G' < 3,5$). Para todos os tratamentos com valores de log (e) positivos e f negativos (14 tratamentos) tem-se o cruzamento do módulo viscoso como o módulo elástico ($G' = G''$) em uma faixa de inferior a 31 Hz, indicado pelo modelo, mas não vislumbrado pelo gráfico. Por estarem com valores próximos ao valor de G''/G' , mas com G'' sempre superiores, estes sistemas foram classificados em soluções diluídas. Na Tabela 15 é possível observar um resumo da classificação dos sistemas obtidos.

Tabela 14 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com G''/G' em função da frequência, sendo f a inclinação e log e o intercepto da reta ($G''/G' = e^{\omega^f}$).

Goma Gelana (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH					
		3,5		4,5		5,5	
		f	log e	f	log e	f	log e
1,0	0	-0,45	0,49	0,00	0,30	-0,54	0,44
	18,8	-0,35	0,31	-0,80	0,48	-0,97	0,68
	37,5	0,07	-0,91	-0,81	0,59	-0,93	0,76
	75	0,00	-0,95	0,00	-1,18	0,00	-1,08
	150	-0,06	-1,06	-0,18	-1,21	-0,19	-1,18
2,0	0	-0,72	0,49	0,00	0,31	-0,47	0,15
	18,8	0,00	-0,95	-0,82	1,22	-0,85	1,11
	37,5	0,00	-0,90	0,22	0,01	0,00	0,54
	75	0,00	-0,93	-0,40	-1,01	-0,24	-1,09
	150	-0,21	-0,85	-0,27	-1,00	-0,53	-0,89
4,0	0	0,00	-0,97	-0,85	0,42	-0,83	0,73
	18,8	0,00	-0,94	0,07	-0,04	-0,32	0,44
	37,5	0,00	-0,94	0,08	-0,94	0,00	-0,54
	75	0,17	-1,10	-0,26	-1,12	-0,46	-0,95
	150	0,00	-1,05	-0,13	-0,89	-0,22	-1,02

Para o estudo do impacto dos diferentes fatores nas características dos sistemas avaliou-se os parâmetros de $\log(c)$, d , $\log(a)$ e b com o modelo quadrático, obtendo os valores para os parâmetros descritos na Tabela 16. As equações apresentaram valores de R^2 de 81,88% e 75,52% para intercepto ($\log(a)$) e inclinação (b) de G' . Para G'' os valores foram de 83,98% e 80,88% para intercepto e inclinação respectivamente.

Tabela 15 – Classificação do perfil viscoelástico dos sistemas obtidos para os diferentes tratamentos da goma gelana.

Goma Gelana (mg. ml ⁻¹)	[NaCl] mM	pH		
		3,50	4,50	5,50
1,0	0	Sol diluída	Sol diluída	Sol diluída
	18,8	Sol diluída	Sol diluída	Sol diluída
	37,5	Gel Fraco	Sol diluída	Sol diluída
	75	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
	150	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
2,0	0	Sol diluída	Sol diluída	Sol diluída
	18,8	Gel Fraco	Sol diluída	Sol diluída
	37,5	Gel Fraco	Sol semidil	Sol diluída
	75	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
	150	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
4,0	0	Gel Fraco	Sol diluída	Sol diluída
	18,8	Gel Fraco	Sol semidil	Sol diluída
	37,5	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
	75	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco
	150	Gel Fraco	Gel Fraco	Gel Fraco

Na Tabela 16 é possível visualizar que os termos para a concentração de hidrocoloide ($\log[\text{Gelana}]$), pH, pH^2 e concentração de cloreto de sódio ($\log[\text{NaCl}]$) são significativos para a explicação do comportamento das variáveis de Cox-Merz. Para os expoentes de G' e G'' (b e d), a interação entre cloreto de sódio e goma se mostrou significativo. Pode-se contrastar os valores de G' e G'' para uma análise da inclinação ($f=d-b$) (Equação 20). Os parâmetros de b (G') são em geral 10-20% maiores que os de d (G''), indicando que uma mudança nos fatores influencia mais G' que o G'' . O mesmo acontece com os valores de $\log(a)$ e $\log(c)$. Os valores para G' são 25 a 50% maiores que os

observados para G'' , onde as maiores diferenças são para os termos pH e $\log[\text{NaCl}]$. Nas Figuras 20 e 21 pode-se observar a mudança que a concentração de hidrocoloide somente altera o nível para os termos $\log(c)$ e $\log(a)$ e influencia na inclinação de b e d. Isso é reflexo da interação da concentração de goma gelana com o cloreto de sódio. Nas Figuras 17, 18 e 19 é possível observar esta mudança de patamar dos valores de G' e sua inclinação com a mudança na inclinação da curva. Com relação ao pH há um aumento nos valores do intercepto ($\log(a)$ e $\log(c)$) relacionado a diminuição do pH, e uma diminuição da inclinação (b e c) com a tendência do pH de se aproximar de 3,5. Derivando as equações obtidas, pode-se verificar que, a partir de pH 4,73-4,98 (ponto de máximo), tem-se a redução dos valores de b e d. Já o aumento dos valores do $\log(a)$ e $\log(c)$ ocorre a partir de pH 7,15-7,73 (ponto de mínimo). A concentração de cloreto de sódio aumenta os valores dos interceptos ($\log(a)$ e $\log(c)$) com o aumento da concentração e diminui os valores da inclinação (b e d) associados à concentração de goma gelana.

Tabela 16 – Parâmetros significativos dos termos do polinômio quadrático para G' e G'' dos tratamentos de goma gelana variando concentração de cloreto de sódio, pH e concentração de cloreto de sódio

	$G'(\text{Pa})$		$G''(\text{Pa})$	
	$\log(a)$	b	$\log(c)$	d
$\log[\text{Gelana}]$	$3,05 \pm 0,58$	$-5,34 \pm 1,25$	$2,44 \pm 0,37$	$-4,6 \pm 0,87$
pH	$-2,01 \pm 0,32$	$2,19 \pm 0,24$	$-1,43 \pm 0,2$	$1,89 \pm 0,17$
$\log[\text{NaCl}]$	$3,93 \pm 0,33$	$-2,5 \pm 0,3$	$2,63 \pm 0,21$	$-2,1 \pm 0,21$
pH^2	$0,13 \pm 0,05$	$-0,22 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,03$	$-0,2 \pm 0,02$
$\log[\text{NaCl}]^*$		$2,45 \pm 0,77$		$2,16 \pm 0,53$
$\log[\text{Gelana}]$				
R^2	81,88%	75,52%	83,98%	80,88%

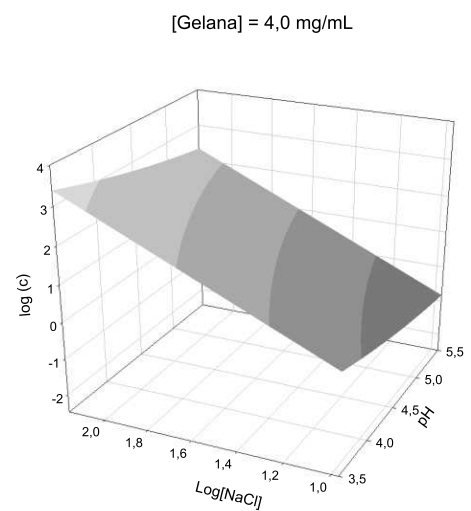
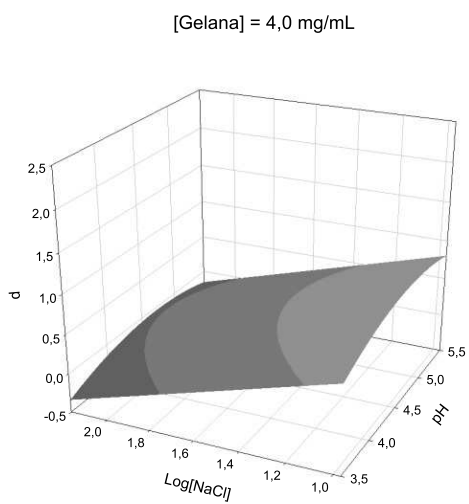
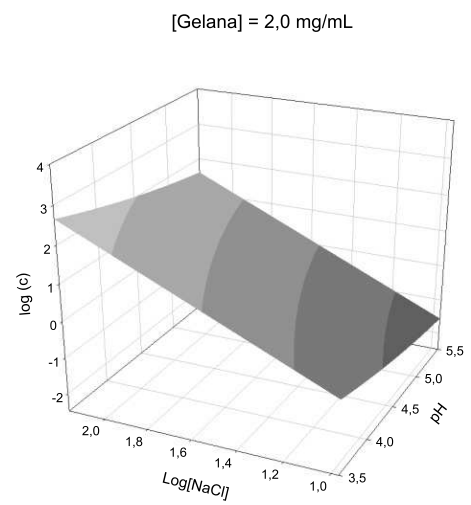
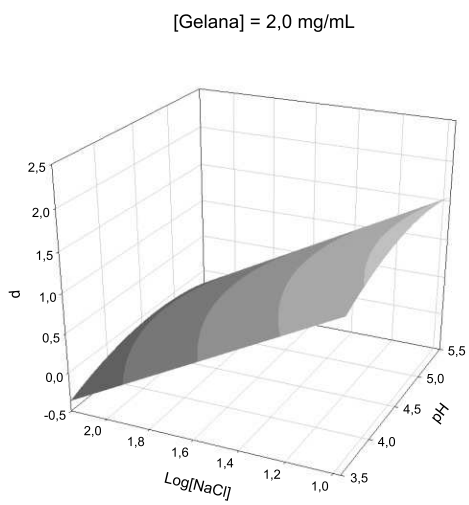
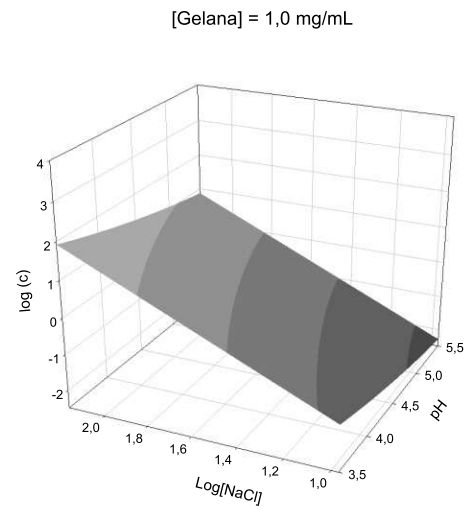
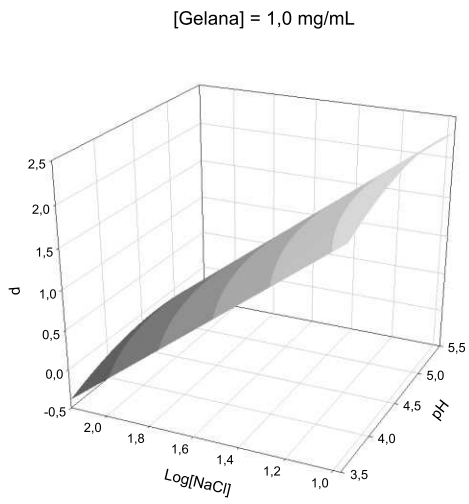


Figura 20 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo viscoso (G'') com variações de pH e concentração de cloreto de sódio para diferentes concentrações de goma gelana

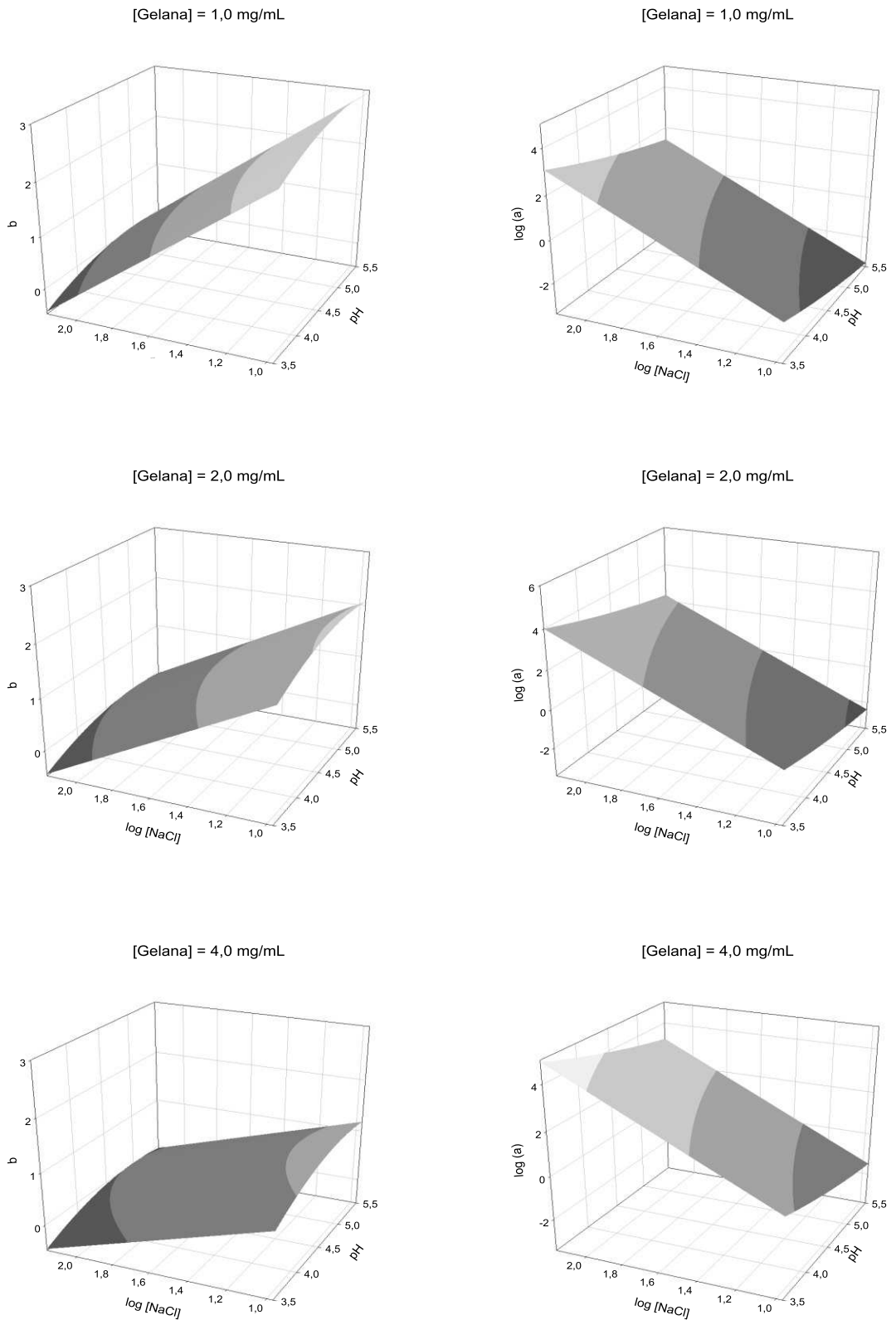


Figura 21 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo elástico (G') com variações de pH e concentração de cloreto de sódio para diferentes concentrações de goma gelana.

Para a varredura de tensão foi possível observar uma queda abrupta do módulo elástico em seis tratamentos e mais suaves em três (Figuras 22, 23 e 24). Alguns tratamentos tiveram quedas brandas a partir de tensões de 1,00 Pa, 0,26 Pa e 0,14 Pa. Esta queda branda é reflexo do baixo valor de G^* para estes tratamentos ($G^* < 0,1$ Pa). Já os demais tratamentos tiveram quedas representativas, da ordem de 1 ciclo log, a partir de tensões de 1,00 a 3,73 Pa. Estes tratamentos representam pontos de transição das soluções semidiluídas para os géis fracos se forem observados os aumentos da concentração salina.

Como observado no teste de escoamento, os fatores concentração de goma gelana, concentração de cloreto de sódio e a interação entre eles tem papel relevante nas características reológicas do meio. Nas análises viscoelásticas foi possível contrastar ainda os valores dos tratamentos à pH 3,5. Observa-se que neste valor de pH (3,5) a goma gelana tem comportamento diferenciado em relação aos demais observados. Isto se deve ao fato do polímero estar com uma quantidade significativa de seus resíduos de ácido urônico protonados (próximo ao pKa) tendo o conjunto baixa carga de repulsa das moléculas.

Em valores de pH 4,5 e 5,5 esta protonação é menor e a presença do cloreto de sódio se torna mais relevante ao processo de interação intermolecular. Na análise de comportamento ao escoamento a diferença entre os dois valores de pH é muito tênue, mas em ensaio oscilatório é possível observar a alteração importante associada à estrutura do sistema. Quanto menor o pH, menor é a concentração de cloreto de sódio necessária para que o sistema se torne gel.

Pode-se concluir que parte da blindagem necessária para a atração das hélices que formam a rede de gel é suportada por H^+ , que protonam o ácido urônico presente, e a outra parte fica associada ao Na^+ que tem o papel de blindar a carga da estrutura. Esta associação permite que a rede formada aumente G' do sistema até determinado limite, o qual foi alcançado mais enfaticamente em pH 3,5 (Figuras 17,18 e 19).

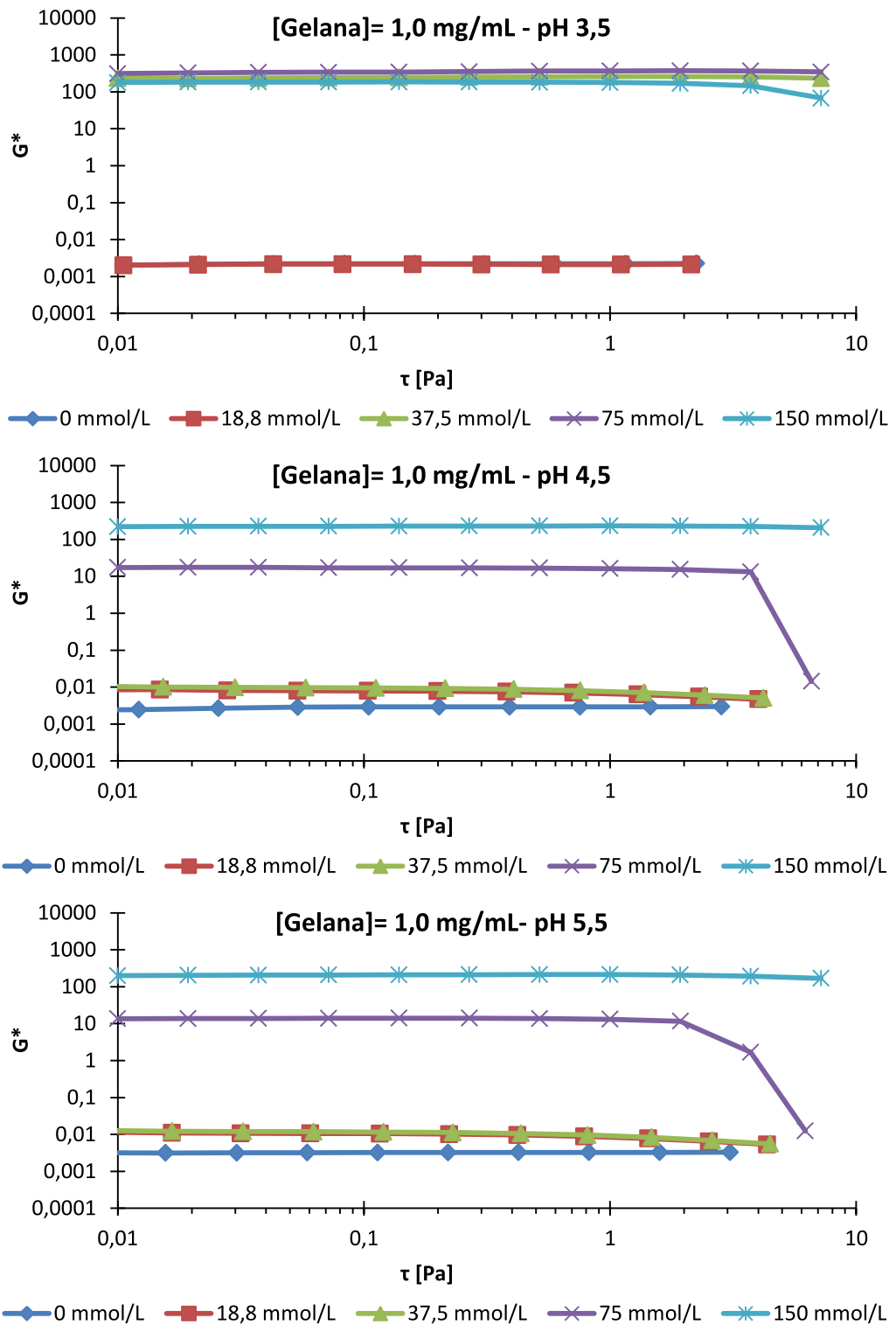


Figura 22 - Variação do módulo complexo (G^*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio

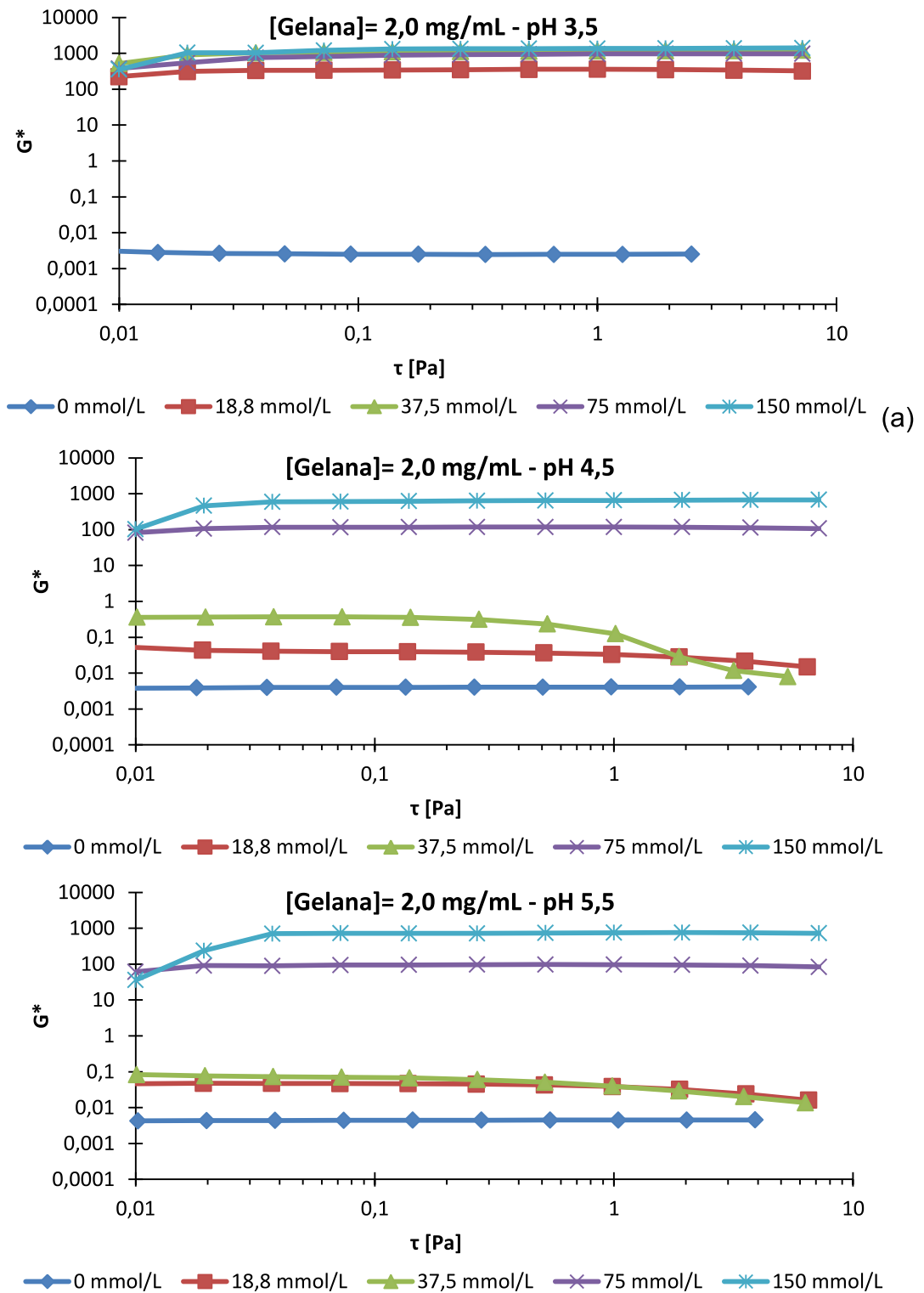


Figura 23 - Variação do módulo complexo (G^*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana ($2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio

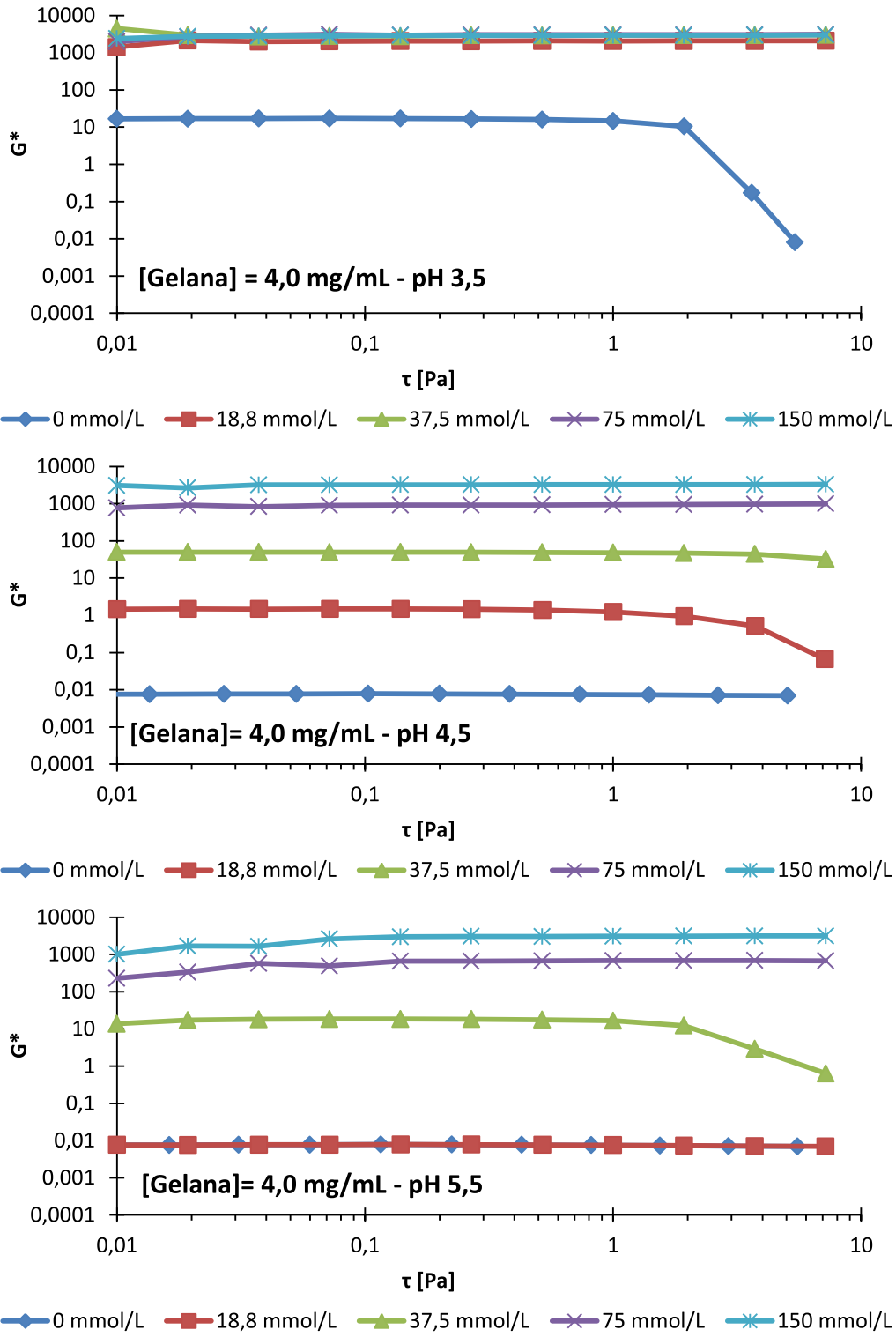


Figura 24 – Variação do módulo complexo (G^*) em função da tensão de cisalhamento para os tratamentos de gelana ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio a pH 3,5, 4,5 e 5,5

2.2.2 Tara

O coeficiente de determinação (R^2) no modelo de Cox-Merz para o módulo elástico foi, em média, 95,7%, sendo que 41 dos 45 tratamentos obtiveram R^2 superior a 90%, com o mínimo de 67,8%. Os valores de log a tendem a aumentar com o aumento da concentração de forma mais intensa que em relação aos outros parâmetros, sendo negativo em concentrações de goma tara de 4 mg. mL^{-1} . Já os valores de b tendem a diminuir com o aumento da concentração da goma (Tabela 17). As curvas para o módulo elástico podem ser visualizados na Figuras 27, 28 e 29. O pH e a concentração de cloreto de sódio têm participação na configuração do módulo elástico do sistema. Segundo Mudgil et al. (2011) há um aumento da viscosidade com a adição de cloreto de sódio em sistemas contendo goma guar. Este aumento está associado ao aumento das interações intermoleculares, o qual é ampliado pelo aumento de densidade de carga do meio.

Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo elástico (G') em função da frequência, sendo b a inclinação e log a o intercepto da reta ($G' = a\omega^b$)

Tara (mg. mL^{-1})	[NaCl] mM	pH					
		3,5		4,5		5,5	
		b	log a	b	log a	b	log a
4,0	0	1,00	-1,36	1,08	-0,86	1,10	-0,77
	18,8	0,92	-1,21	1,02	-0,89	1,19	-0,95
	37,5	1,15	-1,44	0,95	-0,90	1,07	-0,83
	75	1,29	-1,49	0,84	-1,08	0,94	-1,03
	150	1,88	-2,04	1,08	-1,08	1,01	-0,74
8,0	0	0,98	0,48	0,84	0,72	0,83	0,73
	18,8	1,04	0,34	0,89	0,66	0,91	0,61
	37,5	1,15	0,11	0,89	0,67	0,85	0,73
	75	1,09	0,26	0,92	0,60	0,90	0,63
	150	1,08	0,28	0,89	0,67	0,89	0,65
16,0	0	0,70	1,66	0,59	1,82	0,57	1,84
	18,8	0,64	1,73	0,56	1,89	0,60	1,87
	37,5	0,65	1,76	0,55	1,93	0,57	1,87
	75	0,68	1,69	0,57	1,86	0,56	1,91
	150	0,76	1,52	0,59	1,84	0,57	1,83

Na Tabela 18 as estimativas dos parâmetros da função quadrática para $\log(a)$ e b podem ser observadas. Para o $\log(a)$, além da participação individual dos fatores de variação, a interação destes tem importância na composição de seu comportamento. Na Figura 25 é possível verificar que as variações são pequenas quando se fixa a concentração de goma tara no sistema. Apesar disto, estas variações são significativas e promovem um ponto de máximo para cada concentração. Já para o parâmetro b (Figura 26) apenas o pH e a concentração de goma afetam o comportamento do sistema. As interações entre estes dois fatores são não significativas segundo o modelo proposto. Se considerado apenas o pH, teria-se um valor mínimo para b em pH de 4,92. Já o aumento da concentração de goma tara faz com que haja uma diminuição do valor de b . Assim, na configuração do módulo elástico pode-se observar que a concentração é o fator primordial, sendo seguido em grau de importância pelo pH e posteriormente pela concentração de cloreto de sódio, o qual afeta apenas o parâmetro $\log(a)$.

Tabela 18 - Coeficientes da equação quadrática para a previsão dos coeficientes de Cox-Merz segundo os fatores de variação estudados (pH, concentração de cloreto de sódio e goma tara)

	G''/G'		G' (Pa)		G'' (Pa)	
	log(e)	f	log(a)	b	log(c)	d
log[HC]	-4,87	-2,64	10,36		5,58	-1,31
pH	-1,11	0,37	2,08	-1,00	0,97	-0,52
log[NaCl]	0,017		-0,13			0,005
log²[HC]	1,36	1,39	-2,18	-0,46	-0,81	0,218
pH²	0,09	-0,04	-0,17	0,10	-0,08	0,051
log²[NaCl]			-0,03			
pH*log[HC]	0,22		-0,38		-0,16	
log[NaCl]*log[HC]			0,11			
Intercepto	5,82		-11,13	3,66	-5,54	2,817
R² (%)	95,54	25,80	99,26	74,49	99,69	98,99

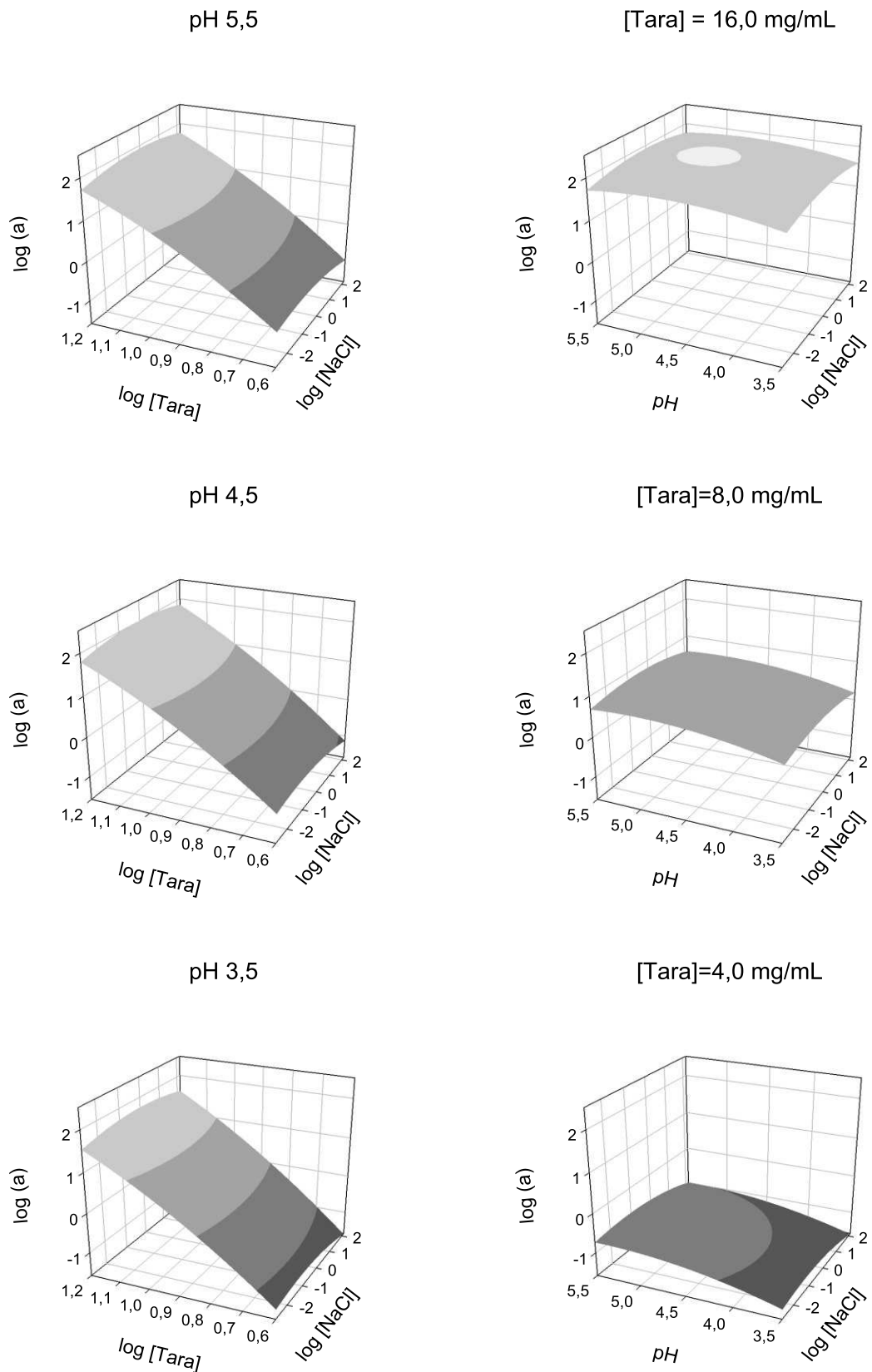


Figura 25 - Variação do parâmetro de Cox-Merz ($\log(a)$) para módulo elástico (G') com variações de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma tara (esquerda pH fixo e direita concentração de goma tara fixa)

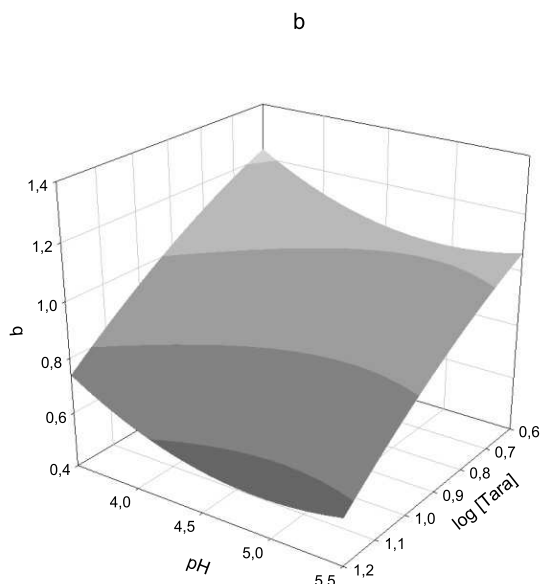


Figura 26 - Variação do parâmetro de Cox-Merz (b) para módulo elástico (G') com variações de pH e concentração de goma tara.

O coeficiente de determinação (R^2) para o módulo viscoso (G'') (Tabela 19) oscilou entre 99,9% e 86,8%, sendo a média de 96,4%. Os valores do $\log(c)$ são negativos nos tratamentos com concentração de goma tara igual a $4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ (baixos valores de G''). O aumento da concentração do hidrocoloide aumentou os valores de G'' (Figuras 30,31 e 32). O modelo quadrático mostrou-se adequado para descrever a ação dos fatores de variação sobre o G'' ($R^2 \geq 0,99$). A concentração de cloreto de sódio afetou pouco apenas o coeficiente c, sendo que a maior importância está associada ao pH e à concentração de goma tara. Estes fatores (pH e goma tara) afetam os dois parâmetros, sendo que no caso de $\log(c)$ a interação é também relevante. A Figura 37 demonstra como a concentração tem papel mais relevante na alteração dos parâmetros do que a variação do pH. O aumento da concentração da goma aumenta os valores de $\log(c)$ e diminui os valores de d, tornando os valores de G'' maiores e mais constantes. O pH promove um valor de mínimo para d em pH 5,09. Já para o $\log(c)$ o valor de máximo para o pH é dependente da concentração de goma tara do meio.

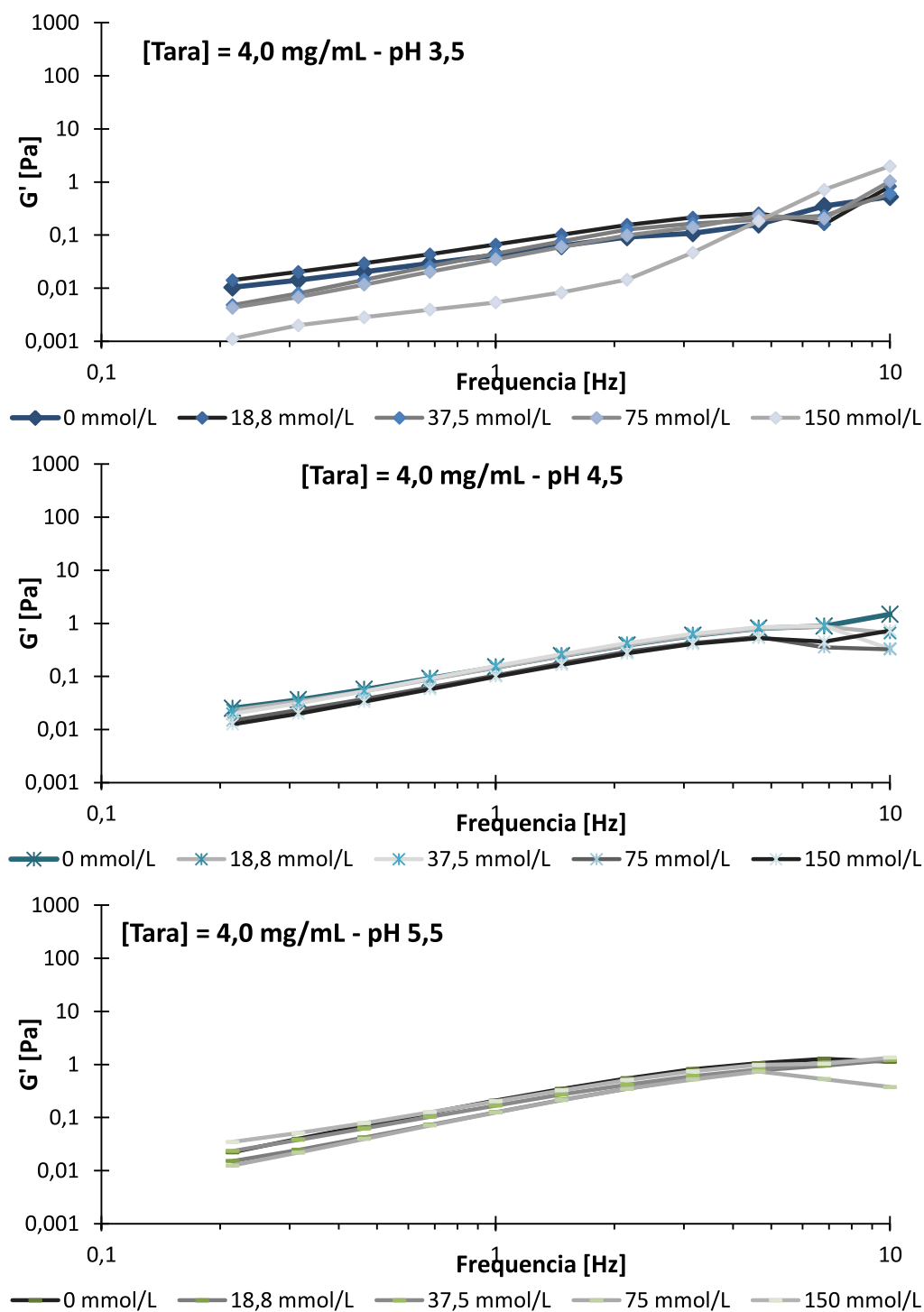


Figura 27 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

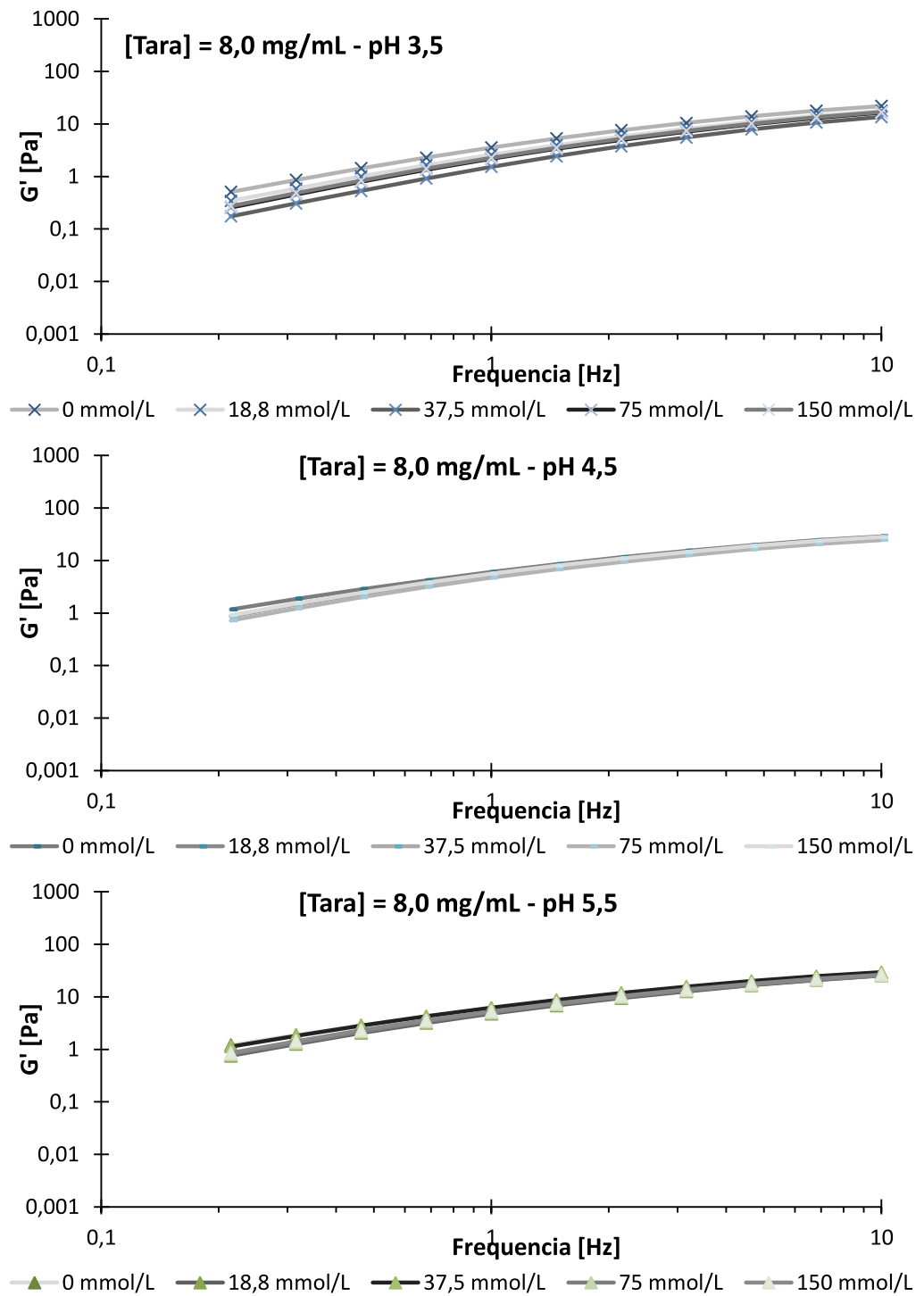


Figura 28 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

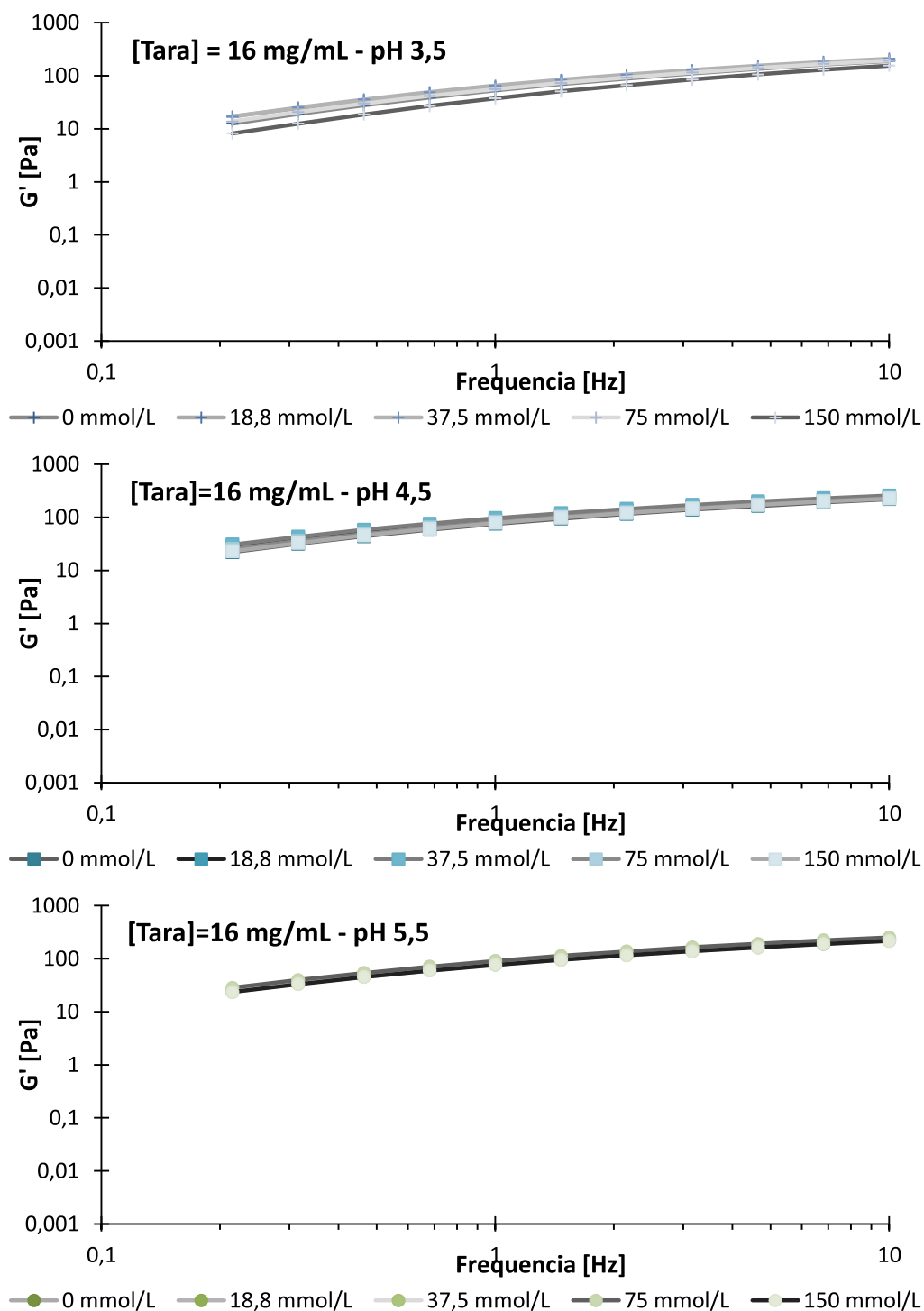


Figura 29 - Variação do Módulo Elástico em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($16,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

Tabela 19 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com módulo viscoso (G'') em função da frequência, sendo d a inclinação e $\log c$ o intercepto da reta ($G'' = c\omega^d$)

Tara (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH					
		3,5		4,5		5,5	
		d	log c	d	log c	d	log c
4,0	0	0,88	-0,43	0,80	-0,17	0,79	-0,06
	18,8	0,89	-0,34	0,82	-0,16	0,82	-0,19
	37,5	0,92	-0,35	0,81	-0,13	0,80	-0,15
	75	0,91	-0,39	0,83	-0,23	0,82	-0,19
	150	0,99	-0,54	0,84	-0,24	0,79	-0,10
8,0	0	0,58	0,83	0,50	0,95	0,49	0,94
	18,8	0,62	0,74	0,51	0,92	0,51	0,88
	37,5	0,71	0,63	0,51	0,93	0,49	0,96
	75	0,64	0,70	0,53	0,88	0,51	0,89
	150	0,64	0,71	0,51	0,94	0,51	0,91
16,0	0	0,38	1,75	0,27	1,79	0,26	1,80
	18,8	0,32	1,77	0,26	1,86	0,27	1,85
	37,5	0,33	1,79	0,25	1,89	0,26	1,83
	75	0,35	1,76	0,26	1,83	0,26	1,87
	150	0,42	1,66	0,27	1,83	0,26	1,80

Os valores descritos na Tabela 20 estão relacionados à G''/G' , os quais tem um coeficiente de determinação (R^2) superior a 95% para todos os tratamentos em concentrações de 8 e 16 mg. mL⁻¹ de goma tara, obtendo média de 98,5%. Já para os tratamentos com concentração de 4,0 mg. mL⁻¹ o R^2 tem mínimo de 46,8%. Este valor baixo para R^2 está associado à maior dispersão dos dados a concentrações inferiores de goma, sobretudo para o módulo elástico. A importância de G''/G' está associada a caracterização do sistema como gel forte, fraco ou solução viscosa. Nas concentrações de goma tara de 8 e 16 mg. mL⁻¹ há uma diminuição de G''/G' para valor inferior a 1 (Figuras 33, 34 e 35). Isto caracteriza estes sistemas como géis fracos. Já as soluções a 4 mg. mL⁻¹ e a 8 mg. mL⁻¹ de goma e pH 3,5 o módulo viscoso é sempre superior ao elástico, sendo os sistemas caracterizados como soluções viscosas.

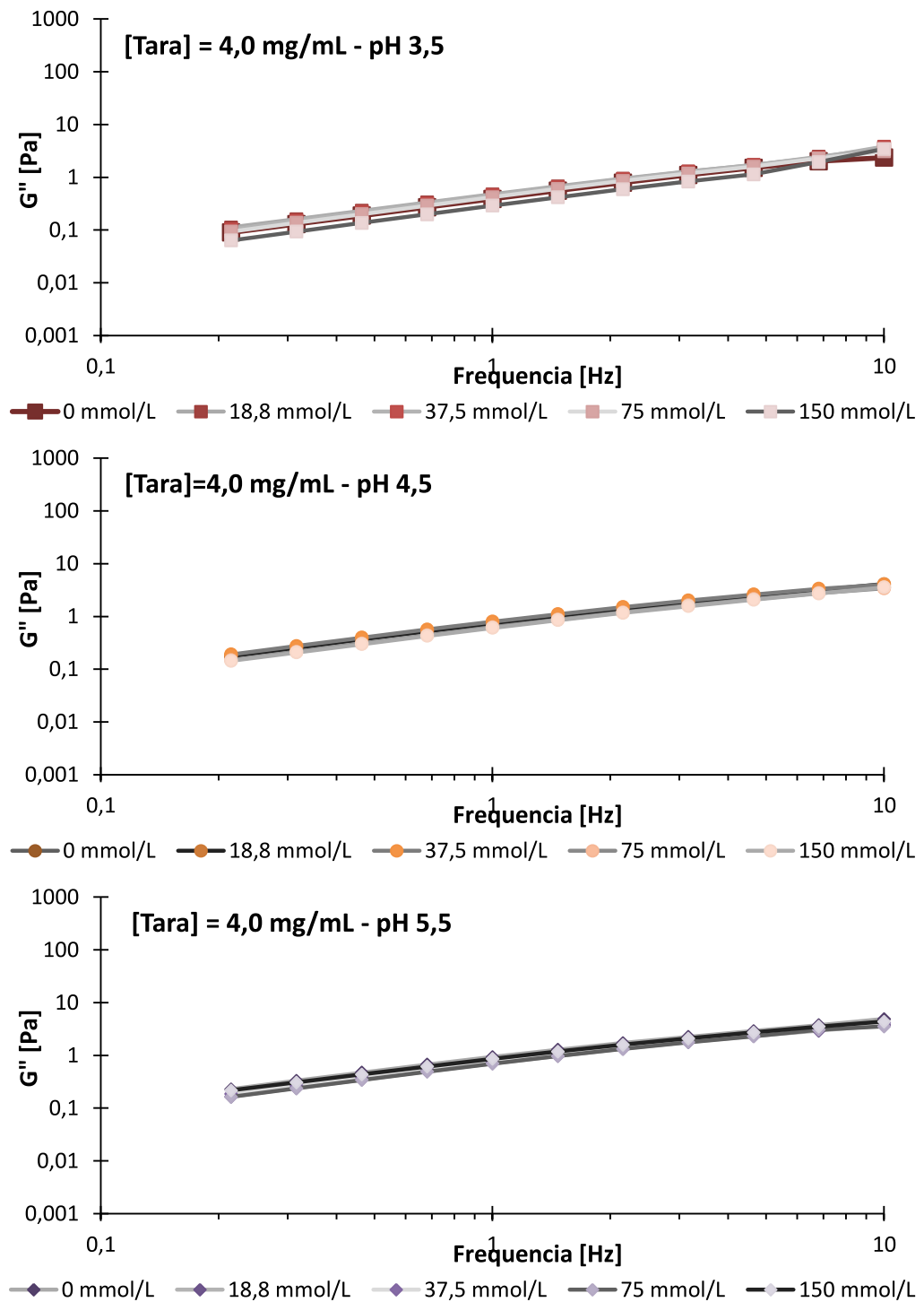


Figura 30 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

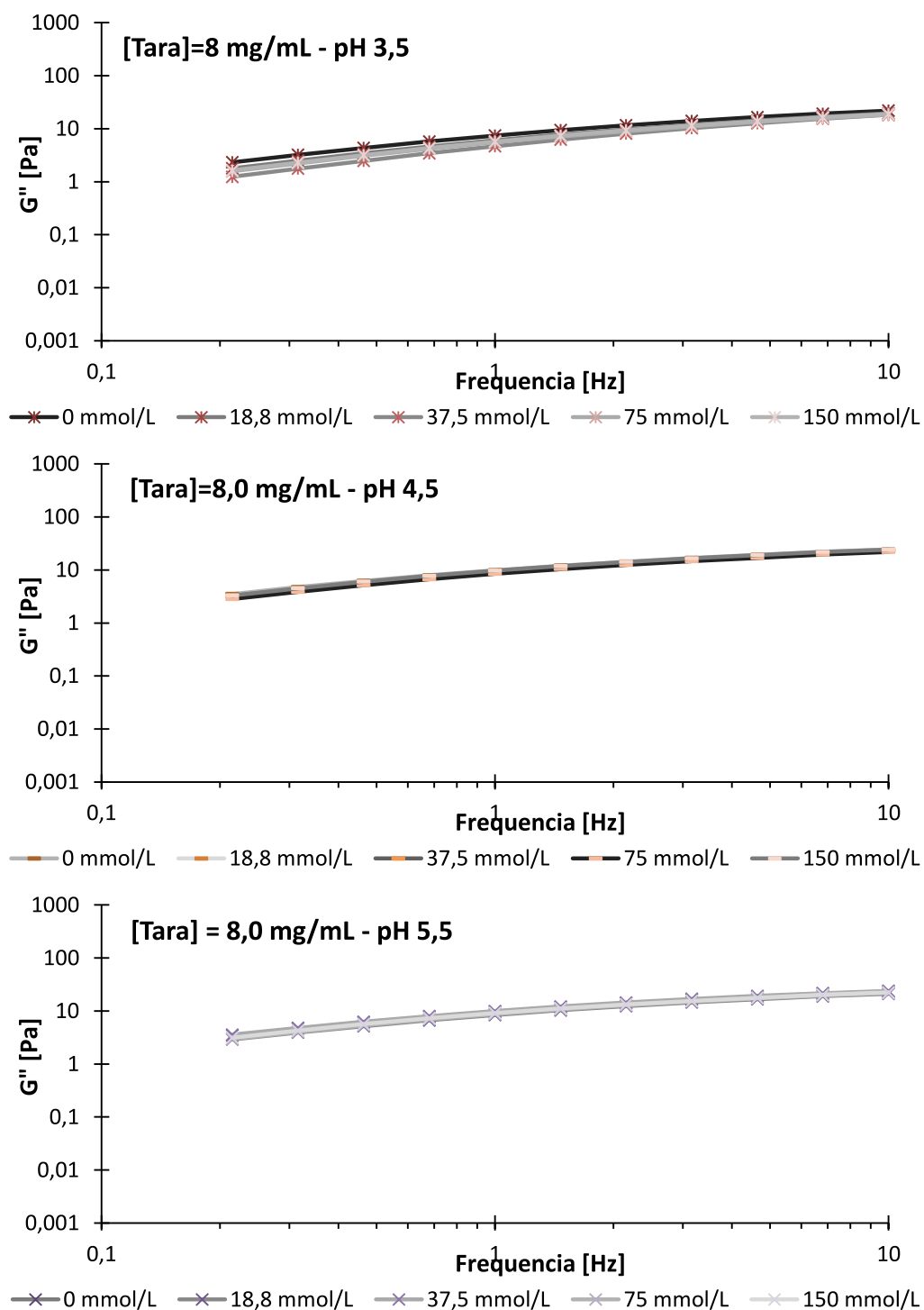


Figura 31 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

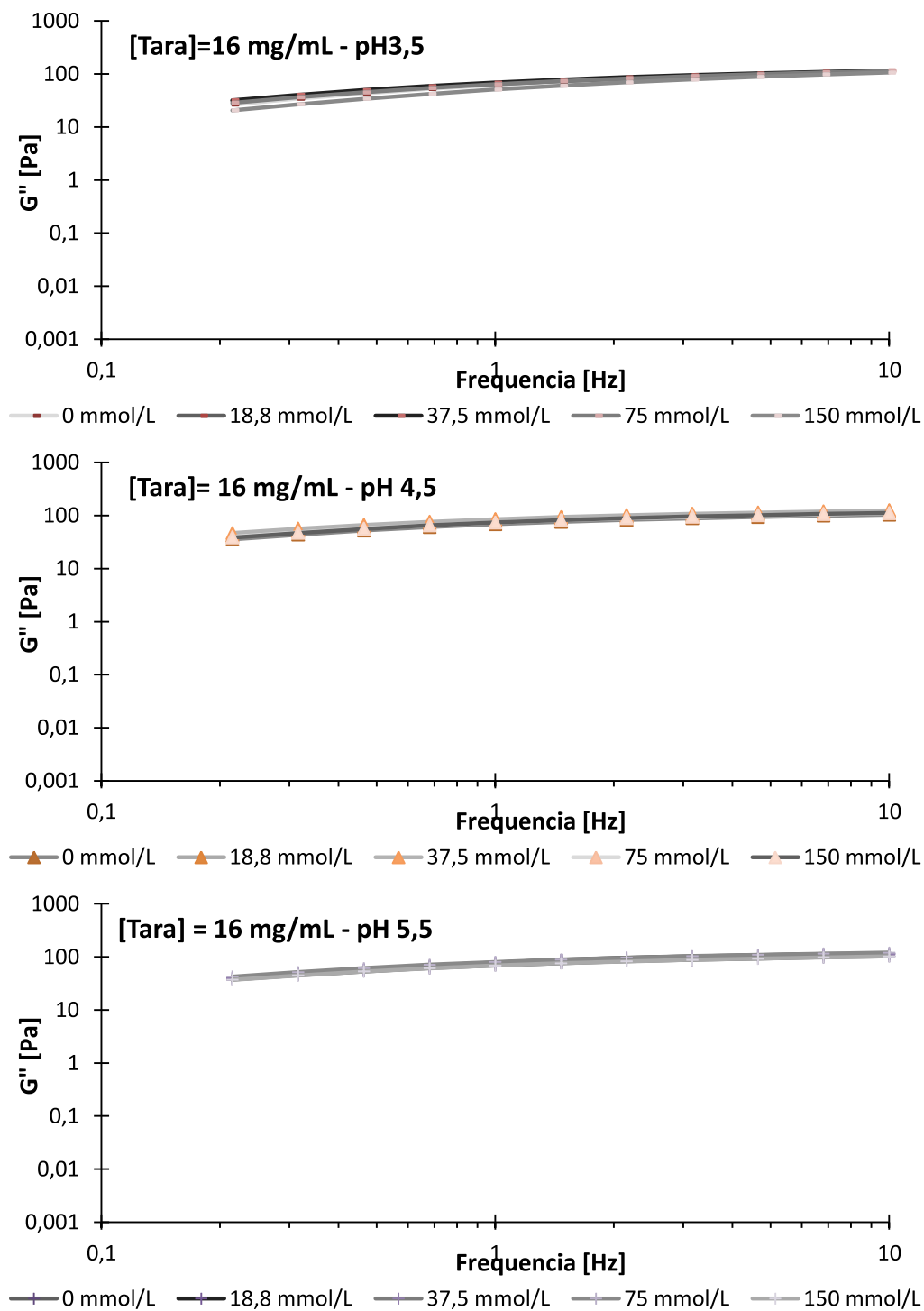


Figura 32 - Variação do módulo viscoso em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($16,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

Tabela 20 – Estimativa dos parâmetros da linearização logarítmica para os diferentes tratamentos com delta (G''/G') em função da frequência, sendo f a inclinação e $\log e$ o intercepto da reta ($G''/G' = e^{\omega^f}$)

Tara (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH					
		3,5		4,5		5,5	
		f	log e	f	log e	f	log e
4,0	0	-0,12	0,94	-0,28	0,69	-0,31	0,71
	18,8	-0,04	0,87	-0,20	0,73	-0,38	0,77
	37,5	-0,24	1,08	-0,14	0,77	-0,27	0,68
	75	-0,38	1,10	-0,02	0,84	-0,12	0,84
	150	-0,89	1,50	-0,24	0,84	-0,22	0,64
8,0	0	-0,40	0,35	-0,34	0,23	-0,34	0,22
	18,8	-0,42	0,40	-0,38	0,26	-0,40	0,27
	37,5	-0,44	0,51	-0,38	0,26	-0,36	0,23
	75	-0,45	0,44	-0,39	0,28	-0,38	0,27
	150	-0,44	0,43	-0,38	0,27	-0,38	0,26
16,0	0	-0,32	0,08	-0,32	-0,03	-0,31	-0,04
	18,8	-0,31	0,04	-0,31	-0,04	-0,32	-0,02
	37,5	-0,32	0,04	-0,30	-0,04	-0,30	-0,03
	75	-0,33	0,07	-0,31	-0,03	-0,30	-0,04
	150	-0,34	0,15	-0,32	-0,01	-0,31	-0,03

A concentração de cloreto de sódio não afeta a inclinação (f), mas afetam ligeiramente o intercepto (Tabela 20). Na Figura 36-a pode ser visto que pouca alteração ocorre na interseção das retas dos módulos elástico e viscoso com relação à concentração de sal. Na Figura 36-b é possível observar, para sistemas com concentração de cloreto de sódio igual a 0 mmol.L⁻¹, que as linhas de G' e G'' se cruzam em casos específicos. O aumento da concentração de goma tende a tornar o sistema mais elástico do que viscoso, com a redução dos valores de G''/G' . Wu et al. (2009) observaram que os módulos se cruzavam em frequências entre 0,1 e 10 Hz para soluções com 4 galactomananas em água destilada com concentração entre 5 a 20 mg.mL⁻¹. Os valores tendem a ser mínimos para $\log (e)$ próximos a pH 4,46 e máximos para f em valores de 4,82. Os valores de f e $\log (e)$ são mínimos em concentrações de goma tara de 8,96 mg.mL⁻¹ e 26,91 mg.mL⁻¹. Assim em valores próximos a 9 mg.mL⁻¹ tem-se um sistema que oscila com menor intensidade com o aumento da frequência.

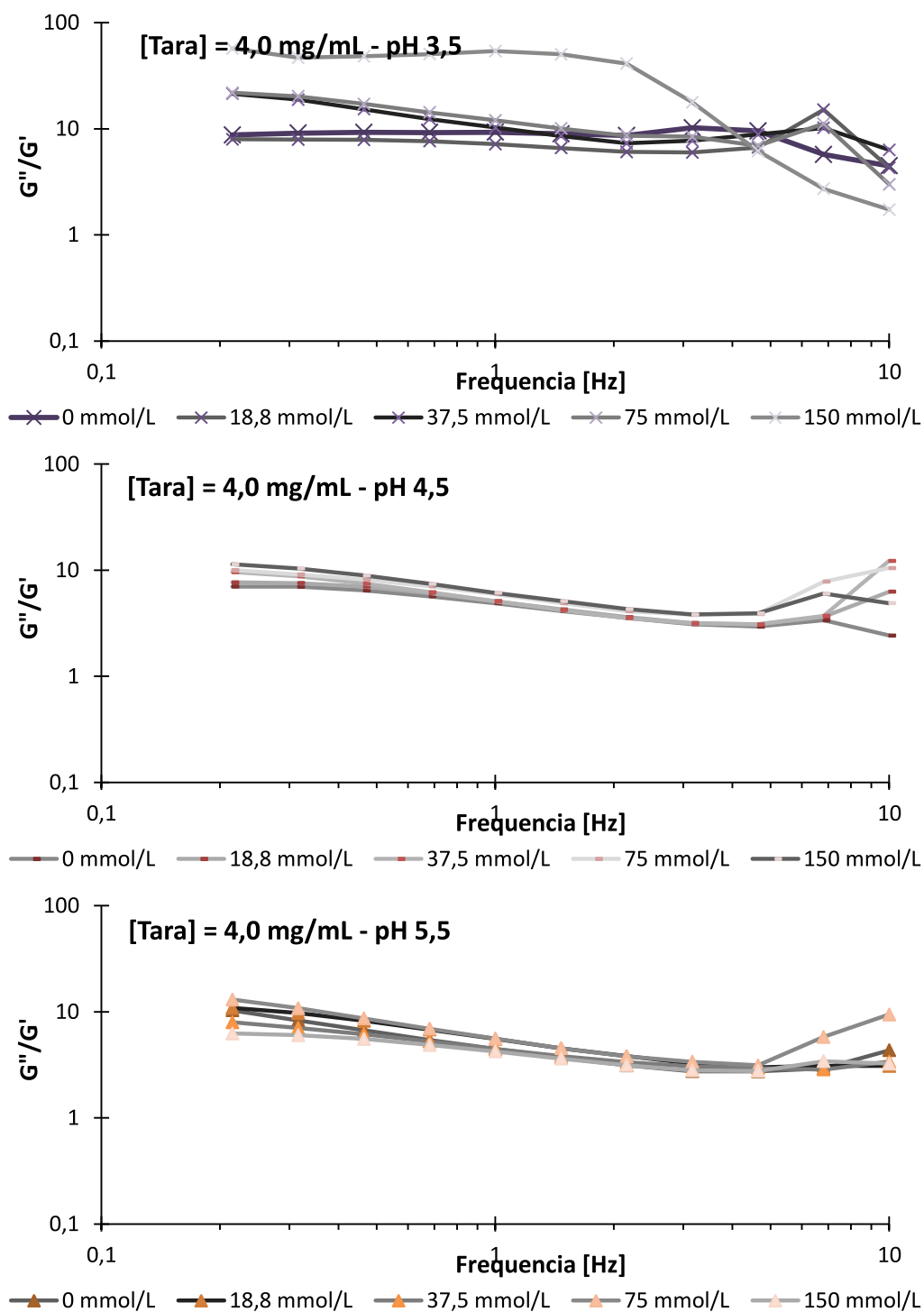


Figura 33 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

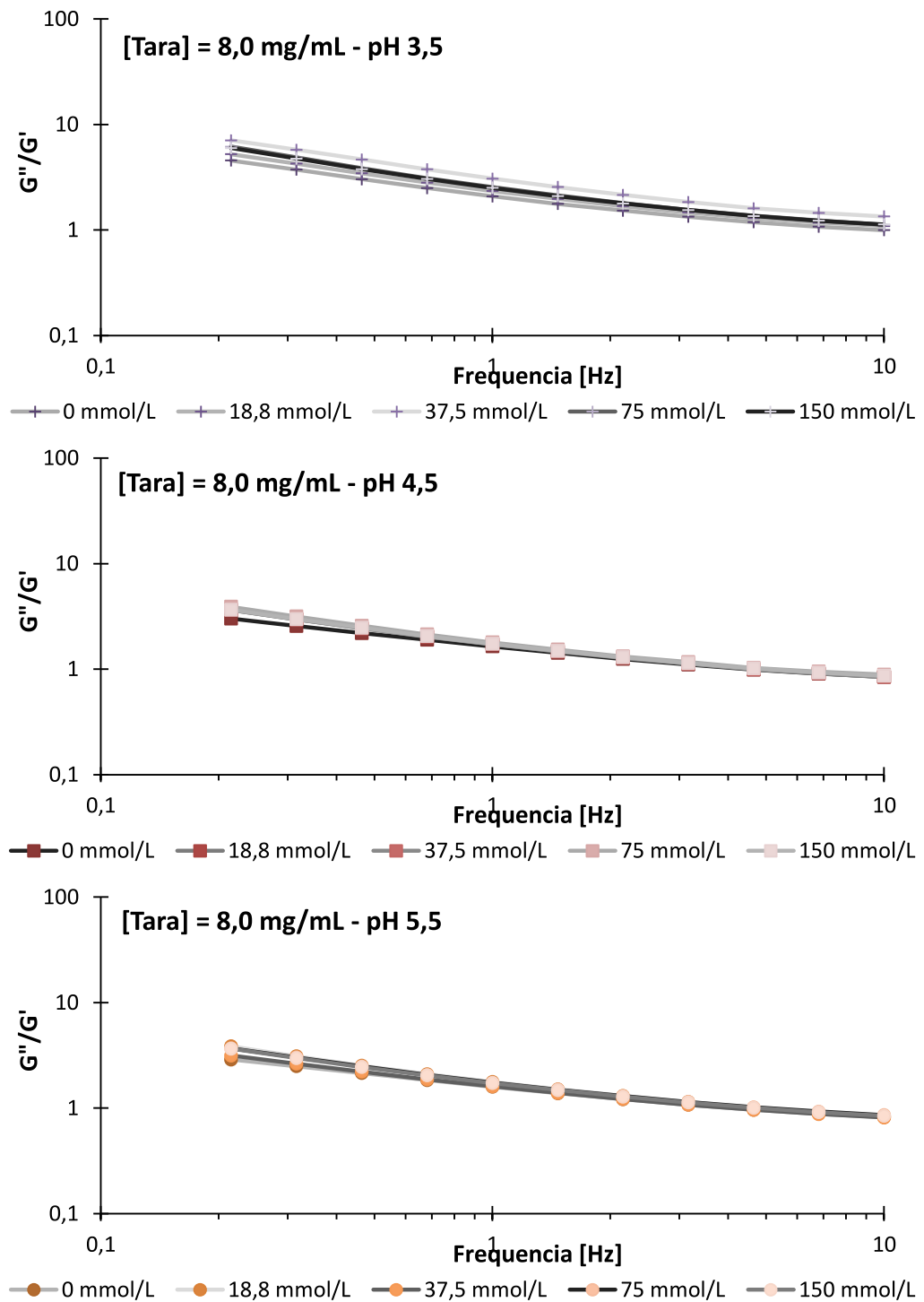


Figura 34 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($8,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH

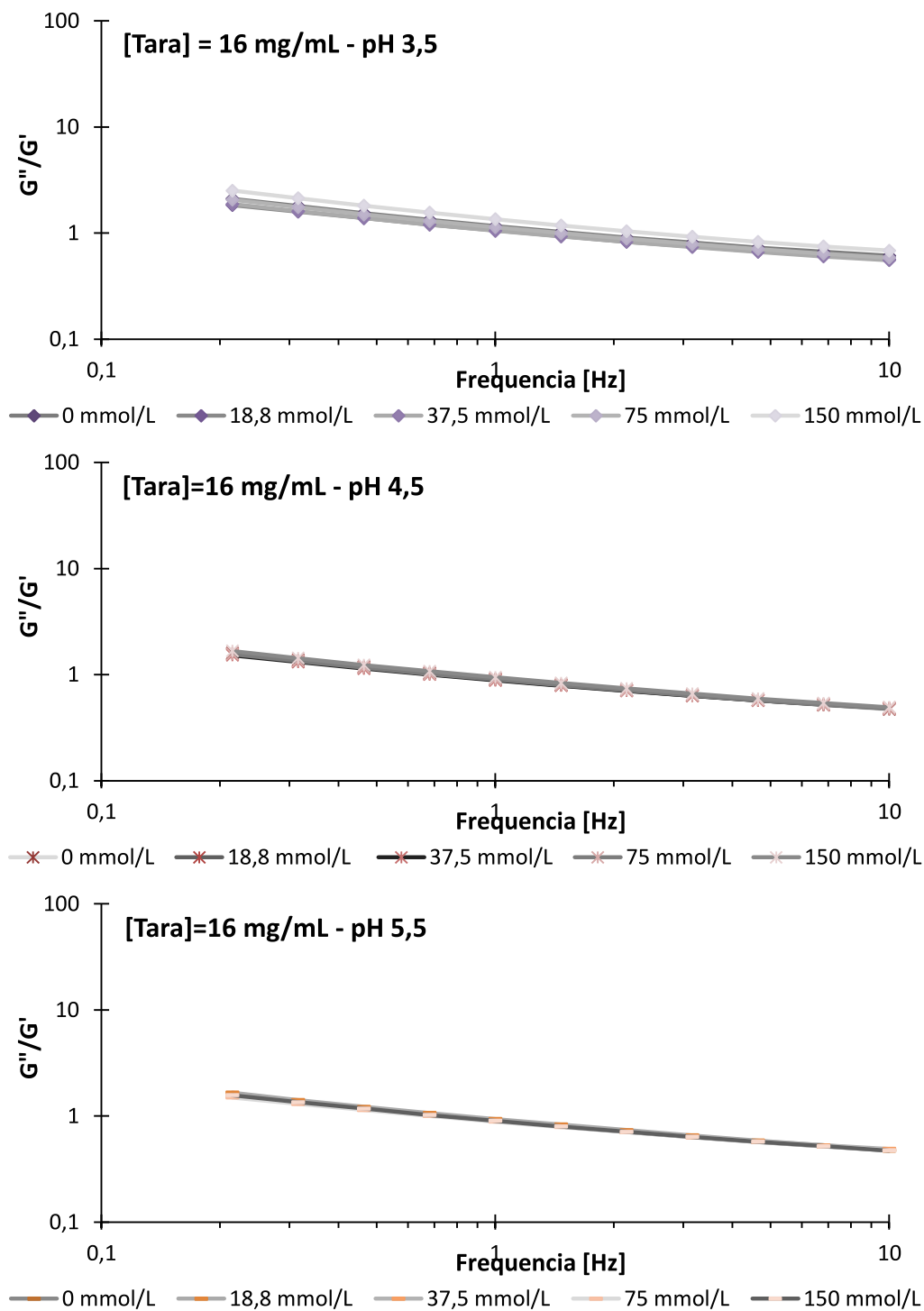
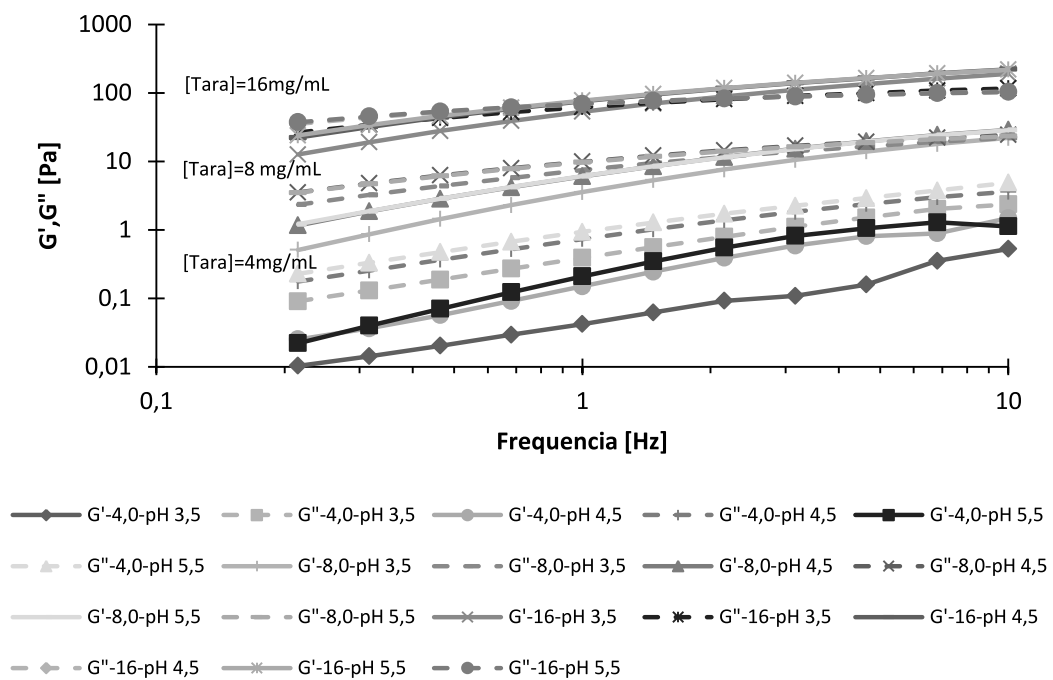
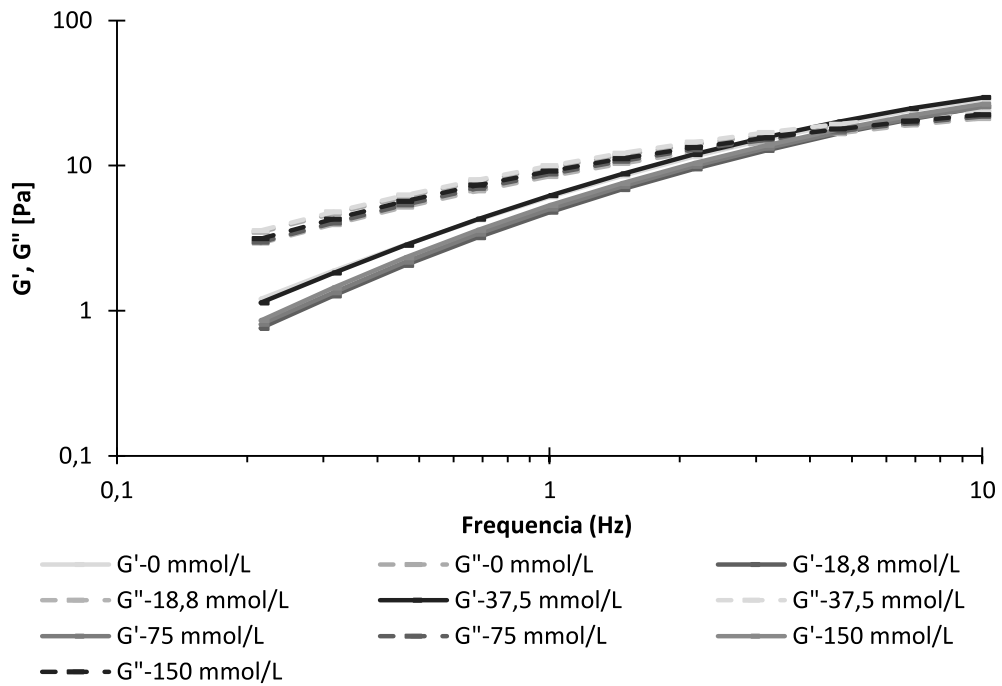


Figura 35 - Variação do G''/G' em função a frequência para os tratamentos de goma tara ($16,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em diferentes concentrações de cloreto de sódio e pH



(b)

Figura 36 - Módulo elástico (G') e viscoso (G'') em varredura de frequência. (a) para concentração de goma tara de $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e pH 5,5, variando a concentração de cloreto de sódio. (b) Para os tratamentos sem adição de cloreto de sódio e variando pH e concentração do hidrocoloide.

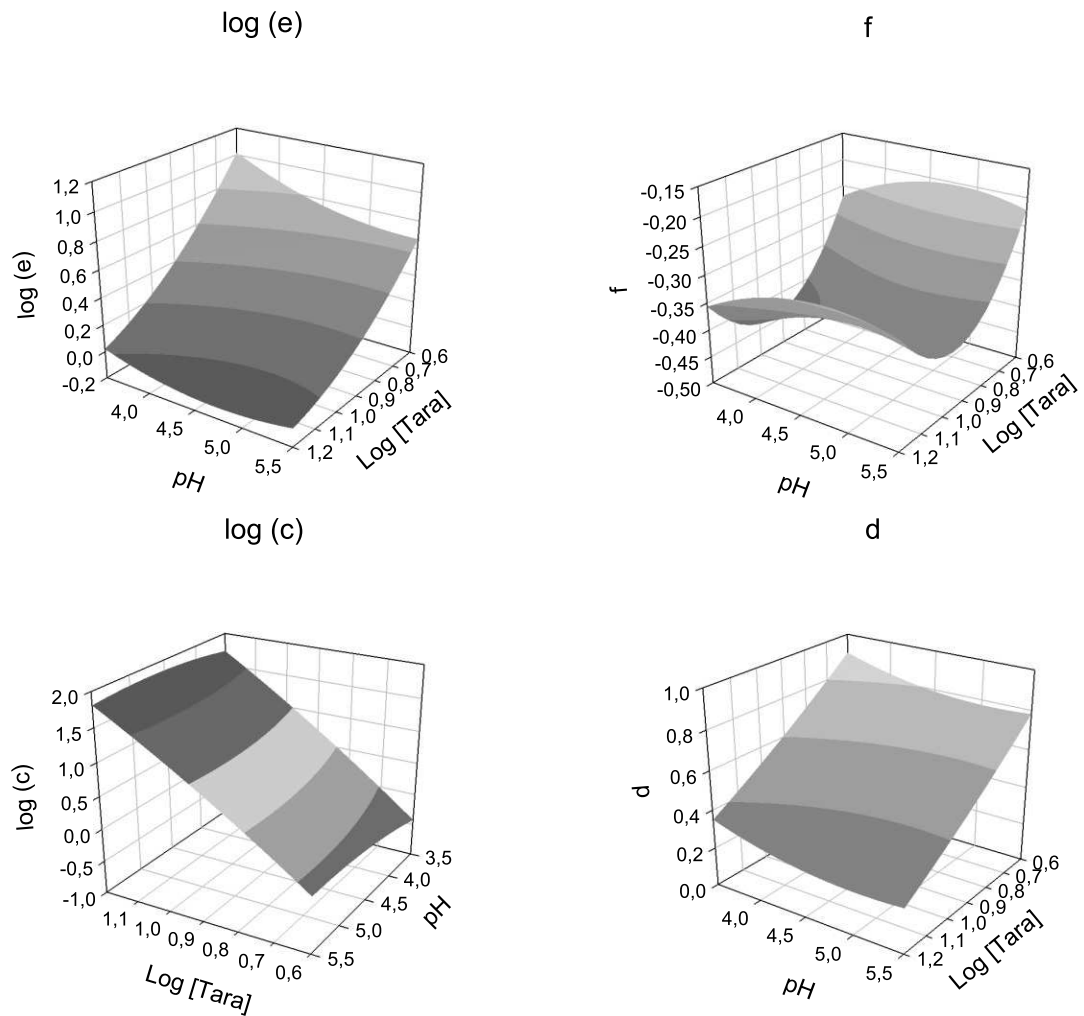


Figura 37 - Variação dos parâmetros de Cox-Merz para módulo viscoso (G'') ($\log(c)$ e d) e G''/G' ($\log(e)$ e f) com variações de pH e concentrações de goma tara sem adição de cloreto de sódio.

Assim, como relatado no perfil de escoamento, a concentração da goma tara e o pH tem papel modificados no perfil reológico do sistema. O cloreto de sódio se mostra relevante, mas de pouca expressão na modificação do módulo elástico (G' - $\log(a)$) e do módulo viscoso ($G'' - c$). Outro ponto é a diminuição do pH, que pode causar uma despolimerização da goma tara. Na faixa de pH de 4,5 e 5,0 um ponto de máximo ou mínimo é observado nas figuras. Horinaka et al. (2012) avaliaram diferentes galactomananas, incluindo a goma tara, em líquido iônico ('1-butyl-3-methylimidazolium chloride') em diferentes temperaturas. Eles não observaram diferenças no comportamento das

diferentes gomas e concluíram que o comportamento seria similar ao encontrado na água. Esta pequena diferença observada pode estar associada a algum contaminante presente no meio, o qual seja sensível ao pH e concentração de sal. Samil K k (2007) observou a presença de arabinoxilanas e arabinogalactanas em goma locusta, uma galactomanana. Já Dakia et al (2008) demonstrou que a forma de extração da goma locusta influencia no seu perfil reológico (viscoelasticidade e comportamento ao escoamento) e na viscosidade intrínseca, podendo o produto da extração ser melhor refinado ou causar algum dano na estrutura do hidrocoloide. Mirhosseini & Amin (2012) indica que a goma tara deve ter um conteúdo de material insolúvel em ácido menor que 2%.

3. Caracterização termodinâmica e estrutural dos hidrocoloides

3.1 Viscosidade Intrínseca da goma gelana

Para cada tratamento de pH e concentração de cloreto de sódio foi obtido o resultado de viscosidade intrínseca relatado na Tabela 21. Não foi possível obter valores para o pH 3,5 na concentração de cloreto de sódio de 150 mmol.L⁻¹ devido à precipitação do material mesmo a valores de concentração de goma gelana muito baixo.

Tabela 21 - Viscosidade Intrínseca (dL.g⁻¹), segundo os modelos de Kraemer e Huggins, para a goma gelana em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio.

[NaCl] mM	Huggins			Kraemer		
	3,5	4,5	5,5	3,5	4,5	5,5
0	4,0 Bb	21,3 Aa	22,6 Aa	4,1 Bb	20,5 Aa	21,8 A
18,8	3,6 Cb	14,3 Bab	21,5 Aa	3,6 Cb	14,8 Bab	21,3 A
37,5	26,3 a	20,1 a	15,2 ab	26,7 a	20,5 a	16,2
75	6,6 b	8,4 b	8,4 b	6,9 b	8,5 b	8,7
150		7,3 b	13,3 ab		8,4 b	15,7

O polinômio quadrático teve baixa explicação para o impacto dos fatores de variação nos valores de viscosidade intrínseca ($R^2 < 0,25$), indicando que este modelo não se adequa para a explicação do comportamento observado.

Pode-se ver pela Tabela 21 que para concentrações de cloreto de sódio de 0 ou 18,8 mmol.L⁻¹ a viscosidade intrínseca foi menor para pH 3,5 que para os tratamentos à pH mais elevado. Mas com o aumento da concentração de cloreto de sódio os valores se alteram, colocando todos em patamar de igualdade à 37,5 mmol.L⁻¹ de cloreto de sódio. Em seguida tem-se uma queda abrupta de valores nas concentrações de 75 mmol.L⁻¹. Um pico parece se formar em determinada concentração, como é o caso da concentração 37,5 mmol.L⁻¹ à pH 3,5. Esse fenômeno repete-se em pH 4,5 na mesma concentração salina e tende a aparecer em concentração de 150 mmol.L⁻¹ para pH 5,5.

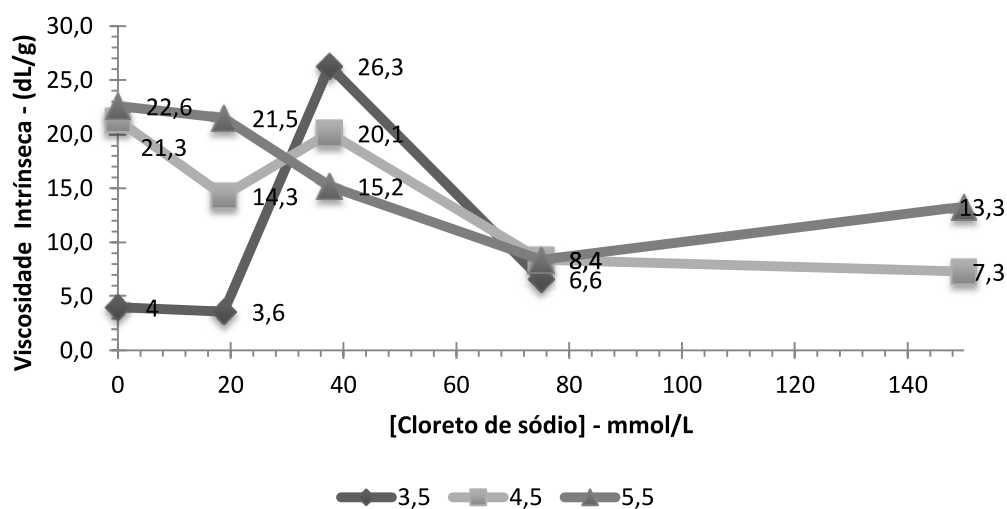


Figura 38 - Viscosidade Intrínseca, segundo o modelo de Huggins, para a goma gelana, em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio.

Wu et al. (2009) encontraram valores de $2,23 \times 10^6$ g.mol⁻¹ para a massa molar volumétrica média da goma tara e uma viscosidade intrínseca de $14,55 \times 10^2$ mL.g⁻¹. Behrouzian et al. (2014) avaliaram a viscosidade intrínseca de goma obtida de sementes de *Lepidium sativum*, a qual possui ácidos urônicos em sua estrutura. Eles observaram que o aumento da concentração salina

afeta os valores de viscosidade intrínseca. Brunchi, Morariu & Bercea (2014) avaliaram o comportamento da goma xantana em meio contendo Cloreto de potássio e cloreto de sódio observaram um comportamento sigmoide para a viscosidade intrínseca, onde há um patamar inicial de resultados e depois uma redução drástica no valor até um novo patamar. O valor mais elevado foi alcançado para a goma xantana com cloretos na concentração de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e o mais baixo a partir de 10 mmol.L^{-1} . Este comportamento também pode ser observado para a goma gelana estudada nesta tese.

A diminuição da viscosidade intrínseca se deve a um aumento das interação não-columbicas (“Coulombic interactions”) e uma redução do volume de atuação do polímero (BRUNCHI; MORARIU; BERCEA, 2014). A adição de sais de potássio e cálcio também reduz os valores da viscosidade intrínseca a novo patamar. Estes sais bloqueiam a carga dos grupos carboxílicos presentes na gelana e diminuem a possibilidades de extensão espacial da molécula (NICKERSON; PAULSON; HALLETT, 2008).

Jampen et al. (2000) estudaram o comportamento de goma gelana desacilada em regimes diluídos e concentrados. Para a viscosidade intrínseca avaliaram concentrações salinas de 1 a 5 mmol.L^{-1} de cloreto de sódio, obtendo valores entre 16 a 6 dL.g^{-1} , os quais são compatíveis com os dados obtidos neste trabalho. Eles observaram uma relação linear entre a viscosidade intrínseca e o inverso da força iônica, dentro da faixa trabalhada. Não há referências de pH no trabalho de Jampen et al. (2000), porém acredita-se que esteja por volta de 5,3. Na Tabela 21, a pH 5,5, pode-se observar uma inclinação entre a concentração de $18,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ até à concentração de 75 mmol.L^{-1} , com um intermediário em $37,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, que é compatível com estudo apresentado por Jampen et al. (2000).

Em pH 3,5 os valores da viscosidade intrínseca tendem a ser menores e com uma posterior elevação. Isto pode ter ocorrido em função de alterações na importância dos íons H^+ , e Na^+ . O pH 3,5 está próximo do pKa da goma gelana, o que nos indica uma grande quantidade de prótons ligadas à molécula. Com o aumento da concentração de cloreto de sódio pode ocorrer um desequilíbrio entre H^+ e Na^+ associadas à molécula, passando o sódio a ter importância maior no comportamento do hidrocoloide. Por ser a goma gelana desacilada o único sítio com carga a ser competido por ambos os íons está

relacionado ao ácido galacturônico. Assim, para que haja interação do sódio, o hidrogênio deve disponibilizar o espaço. Os picos de viscosidade intrínseca observados estão relacionados à formação de agregados pelo cloreto de sódio presente. Isto é comum em hidrocoloides em presença de sais de lítio e sódio (XU et al., 2015). Estes íons permitem uma estruturação das moléculas de água ao seu redor, permitindo assim maior interação com o líquido.

Esta mesma pequena diferença pode ser observada em pH 4,5 no mesmo valor de concentração de cloreto de sódio ($37,5 \text{ mmol.L}^{-1}$). Provavelmente entre concentração de $18,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $37,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ tem-se um valor mínimo para que o sódio possa interagir com a molécula, ao ponto de no pH 3,5 conseguir deslocar o hidrogênio e permitir uma maior interação da estrutura coloide-solvente, promovendo daí um aumento na viscosidade, o que é característica de sais de Na^+ e Li^+ , mas não de sais de K^+ . Os cátions cosmotrópicos (Na^+ e Li^+) possuem alta densidade de carga com características para aumentar a interação com água e interações intramoleculares. Os agentes caotrópicos possuem baixa densidade de carga e tem efeito oposto, diminuindo a interação da água com o coloide e diminuindo a interação de agregados (MA; PAWLIK, 2007; MOELBERT; NORMAND; DE LOS RIOS, 2004).

3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz

A técnica de espalhamento de luz permite obter medidas de partes estruturais da molécula, os quais, juntamente de coeficientes, possibilitam inferir sobre a conformação de macromoléculas. No processo um feixe de luz passa pela amostra contendo o material disperso. O movimento browniano das partículas no meio produz oscilações de densidade e concentração de solutos de forma instantânea e em frações muito pequenas do sistema, o que o perturba o comportamento do feixe de onda eletromagnética no meio. Devido a estas oscilações a luz dispersa em diferentes direções ou ângulos. A medição das flutuações da intensidade de luz em diferentes faixas de tempo, variando de 10^{-7} à 10^4 segundos é conhecida como espalhamento de luz dinâmico (DLS – *Dynamic light scattering*). Por meio do DLS é possível obter informações a partir do movimento browniano das partículas, que é o fenômeno que ocasiona as variações de intensidade de luz espalhada nos diferentes intervalos de

tempo. Estas variações permitem obter os valores de raio hidrodinâmico e distribuição de tamanho de partículas.

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) trabalha com a variável denominada função correlação temporal da intensidade. Isto permite obter o coeficiente de difusão do componente no meio, e por consequência o raio hidrodinâmico do material em estudo. Os resultados obtidos, para a função correlação temporal da intensidade normalizada e tempo de correlação, para os diferentes tratamentos da goma tara e gelana, podem ser vistos nas Figuras 40 a 45.

3.2.1 Gelana

Os sistemas de goma gelana que não apresentavam gelificação foram avaliados com relação ao raio hidrodinâmico. É possível observar que por esta técnica tem-se uma diferença clara entre o material sem a adição de cloreto de sódio e o material com a adição do cloreto de sódio (Tabela 22). Não há diferenças significativas para os diferentes pH na mesma concentração de goma e mesma concentração de sal, com exceção dos tratamentos com concentração goma gelana de 2 mg. mL^{-1} e concentração de cloreto de sódio de $37,5 \text{ mmol. L}^{-1}$. Neste tratamento tem-se diferenças entre o pH 4,5 e 5,5, apresentando o primeiro maior raio hidrodinâmico. Esta diferença está atrelada a uma pequena, mas contínua, diminuição do raio no pH 5,5 ainda nesta concentração de cloreto de sódio ($37,5 \text{ mmol. L}^{-1}$). Já no caso de pH 4,5 uma leve tendência ao aumento é observada nesta concentração de sal. A média dos raios para tratamentos sem a adição de cloreto (0 mmol. L^{-1} de cloreto de sódio – $44,53 \text{ nm}$) apresentaram maiores valores que para os demais (entre $23,21$ e $14,88 \text{ nm}$). Já os tratamentos agrupados pela variação da concentração da goma gelana apresentaram valores iguais de raio hidrodinâmico para as três concentrações. Já quando uma análise a um pH 4,5 e concentração de cloreto de sódio de $37,5 \text{ mmol. L}^{-1}$ verifica-se que há diferença entre o raio na concentração de 2 mg. mL^{-1} ($18,61 \text{ nm}$) e $1,0 \text{ mg. mL}^{-1}$ ($15,27 \text{ nm}$), sendo a concentração de $0,5 \text{ mg. mL}^{-1}$ ($16,02 \text{ nm}$) igual a ambos.

Tabela 22 – Raio hidrodinâmico (nm) da goma gelana em diferentes sistemas com variação de pH, concentração de cloreto de sódio e concentração de goma gelana

Goma Gelana (mg. mL ⁻¹)	[NaCl] mM	pH		
		3,50	4,50	5,50
0,5	0	34,53	40,31 a	35,8 a
	18,8		13,91 b	13,97 b
	37,5		16,01 b	14,72 b
	75			23,21 b
	150			
1,0	0	53,74	40,85 a	45,06 a
	18,8		13,31 b	12,83 b
	37,5		15,27 b	14,75 b
	75			
	150			
2,0	0	53,74	50,12 a	46,63 a
	18,8		17,73 b	17,05 b
	37,5		18,61 bA	16,57 bB
	75			
	150			

Valores acompanhados da mesma letra minúscula não tem diferenças significativas entre as concentrações de cloreto de sódio a um dado pH. Valores acompanhados da mesma letra maiúscula não tem diferenças significativas entre os valores de pH a uma dada concentração de cloreto de sódio. A ausência de letras indica diferenças não significativas entre todos os valores comparados.

Na análise dos fatores de variação em função do polinômio quadrático obteve-se os parâmetros significativos descritos na Tabela 23 e a Figura 39. O coeficiente de determinação foi de 94,96%.

O tamanho do raio hidrodinâmico está em função da concentração de cloreto de sódio e da concentração de goma gelana. Já o pH não teria papel relevante no raio hidrodinâmico. O fato de não se ter todos os pontos afeta a observação do pH como ponto relevante, mas a formação de gel impossibilita a análise em DLS para a obtenção do raio hidrodinâmico.

A intensidade da ação do cloreto de sódio é dependente da concentração de goma do meio. Em concentrações menores de cloreto de sódio, o aumento da concentração de goma gelana aumenta o raio hidrodinâmico. Com relação ao cloreto de sódio, até a concentração de

43 mmol.L⁻¹ o raio tende a diminuir. Já em concentrações mais elevadas de cloreto de sódio, o modelo indica que o aumento da concentração tende a aumentar de forma tênue o raio hidrodinâmico, indicando haver uma modificação na intensidade das interações (Figura 39).

Isto indica uma menor capacidade das moléculas formarem agregados maiores com a adição de sal. Inicialmente, pela ação do ácido urônico elas estão estiradas no meio. Após determinada concentração de cloreto de sódio parte do Na⁺ blinda as moléculas e estas passam a se aglomerar. Em grandes concentrações de cloreto de sódio (>43 mmol.L⁻¹) estas interações passam a ser mais intensas com o aumento da concentração de hidrocoloide no meio. Isto faz com que os aglomerados sejam mais compactados a concentrações maiores.

Pode-se observar que o raio hidrodinâmico apresenta um mínimo em função do teor de cloreto de sódio em uma dada concentração de cloreto de sódio. Assim obtêm-se valores de 3,03 mmol.L⁻¹ para concentração de 0,5 mg.mL⁻¹, 7,46 mmol.L⁻¹ para concentrações de 1,0 mg.mL⁻¹ e 18,40 mmol.L⁻¹ para valores de 2,0 mg.mL⁻¹. Indicando que valores mínimos estariam associados às concentrações inferiores à 18,8 mmol.L⁻¹.

Tabela 23 - Parâmetros significativos do polinômio quadrático para o raio hidrodinâmico

Parâmetro	Estimativa	Desvio Padrão	P
Log [HC]	28,93	3,13	< 0,01%
Log [NaCl]	- 11,87	0,48	< 0,01%
Log²[NaCl]	6,80	1,30	< 0,01%
Log[NaCl]*log[HC]	-17,70	1,91	< 0,01%
k	18,51	2,53	< 0,01%

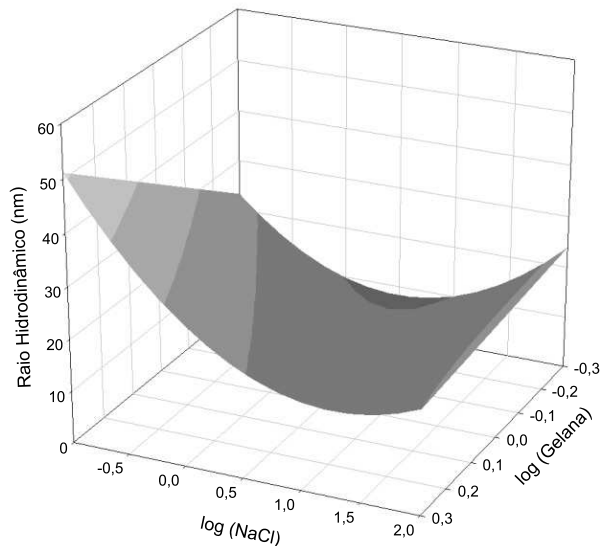


Figura 39 - Raio hidrodinâmico em função do log da concentração de cloreto de sódio e log da concentração de goma gelana

Observa-se uma associação do raio hidrodinâmico, sobretudo, com a goma gelana e o cloreto de sódio, sendo o pH colocado em segundo plano. O raio hidrodinâmico do hidrocoloide nas soluções aumenta com a diminuição da concentração de cloreto de sódio. Aqui observar que o raio é afetado, de forma mais intensa, pela concentração de sal, sendo esta relacionada à concentração de goma no meio.

3.2.2 Tara

Para a goma tara o polinômio quadrático falhou em obter uma equação que pudesse prever o comportamento, tendo obtido R^2 próximo de 15%. A tabela ANOVA (Tabela 24) demonstra diferenças entre as diferentes concentrações e a interação pH e concentração, porém quando da aplicação do teste de Tukey estas diferenças não são observadas.

Os tamanhos para os raios hidrodinâmicos foram em média de 21,9 nm, sendo que a variação dos fatores não provocou nenhuma alteração significativa nos tamanhos observados (Tabela 25). Nas Figuras 40 a 42 é possível visualizar que o aumento da concentração salina não altera o comportamento do sistema com relação ao espalhamento da luz, indicando que não há

alteração do tamanho do raio hidrodinâmico do hidrocoloide com o aumento da concentração de sal.

Tabela 24 - Valores de Probabilidade no teste de ANOVA para a os fatores de variação (Concentração de goma gelana, pH e concentração de cloreto de sódio) para o raio hidrodinâmico.

Fatores de variação	Pr
[Tara]	2,61%
pH	27,44%
[Tara]*pH	1,71%

Tabela 25 - Raio hidrodinâmico (nm) da goma gelana em diferentes sistemas com variação de pH (3,5, 4,5 e 5,5) e concentração de goma tara (0,5, 1,0 e 2,0 mg. mL⁻¹) com as médias das colunas e linhas e raio hidrodinâmico médio.

Tara (mg. mL ⁻¹)	pH			
	3,50	4,50	5,50	
0,5	21,1 ± 6,2	30,5 ± 7,8	24,8 ± 5,6	25,4 ± 6,9
1,0	21,0 ± 4,6	19,0 ± 2,3	18,4 ± 0,9	19,5 ± 4,0
2,0	23,9 ± 3,8	19,7 ± 4,9	18,7 ± 1,0	20,8 ± 4,0
	22 ± 5,2	23,0 ± 6,6	20,6 ± 5,2	21,9 ± 5,7

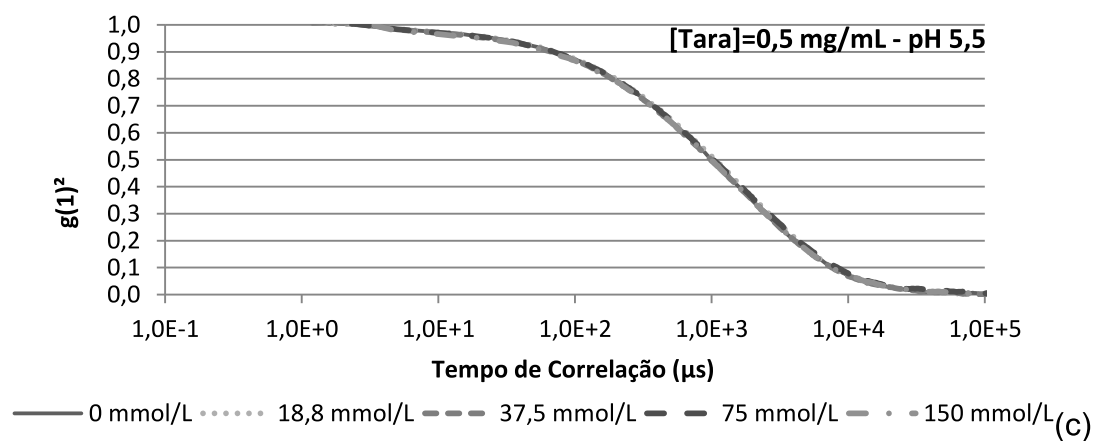
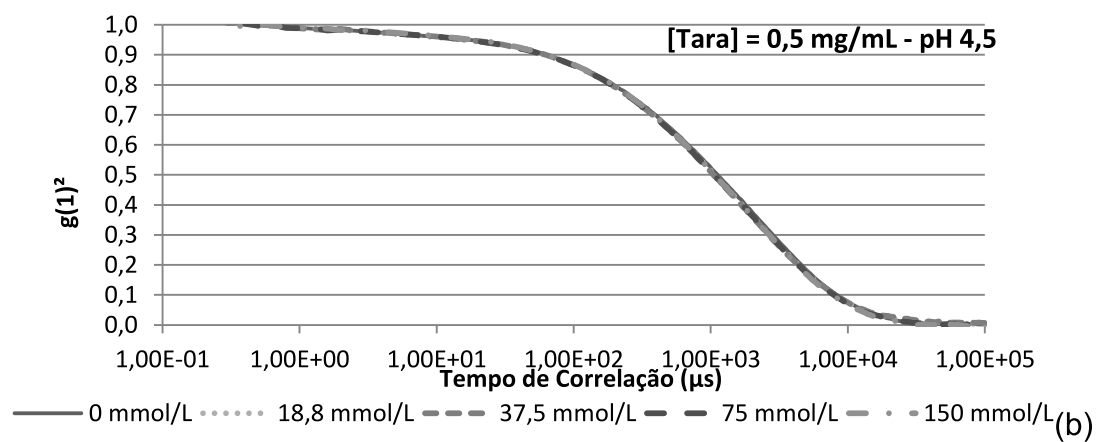
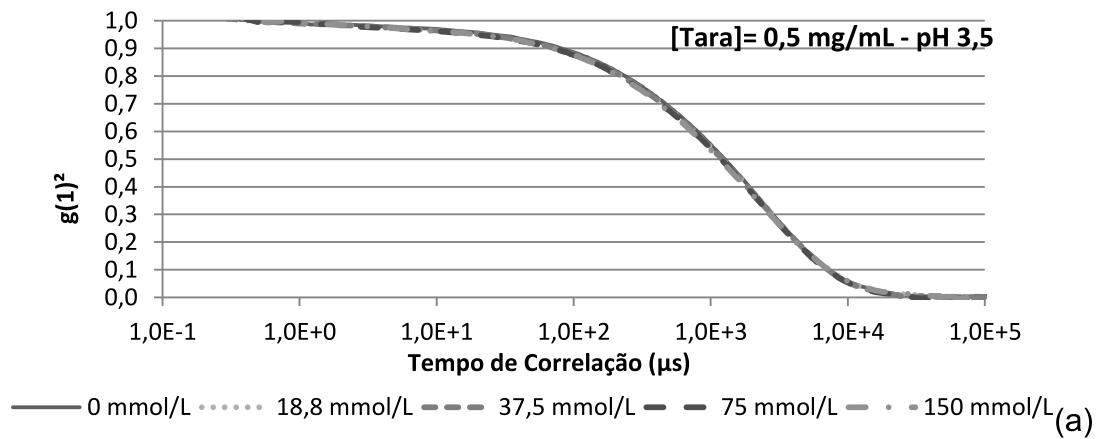


Figura 40 - Função correlação normalizada para a goma tara ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol L^{-1}

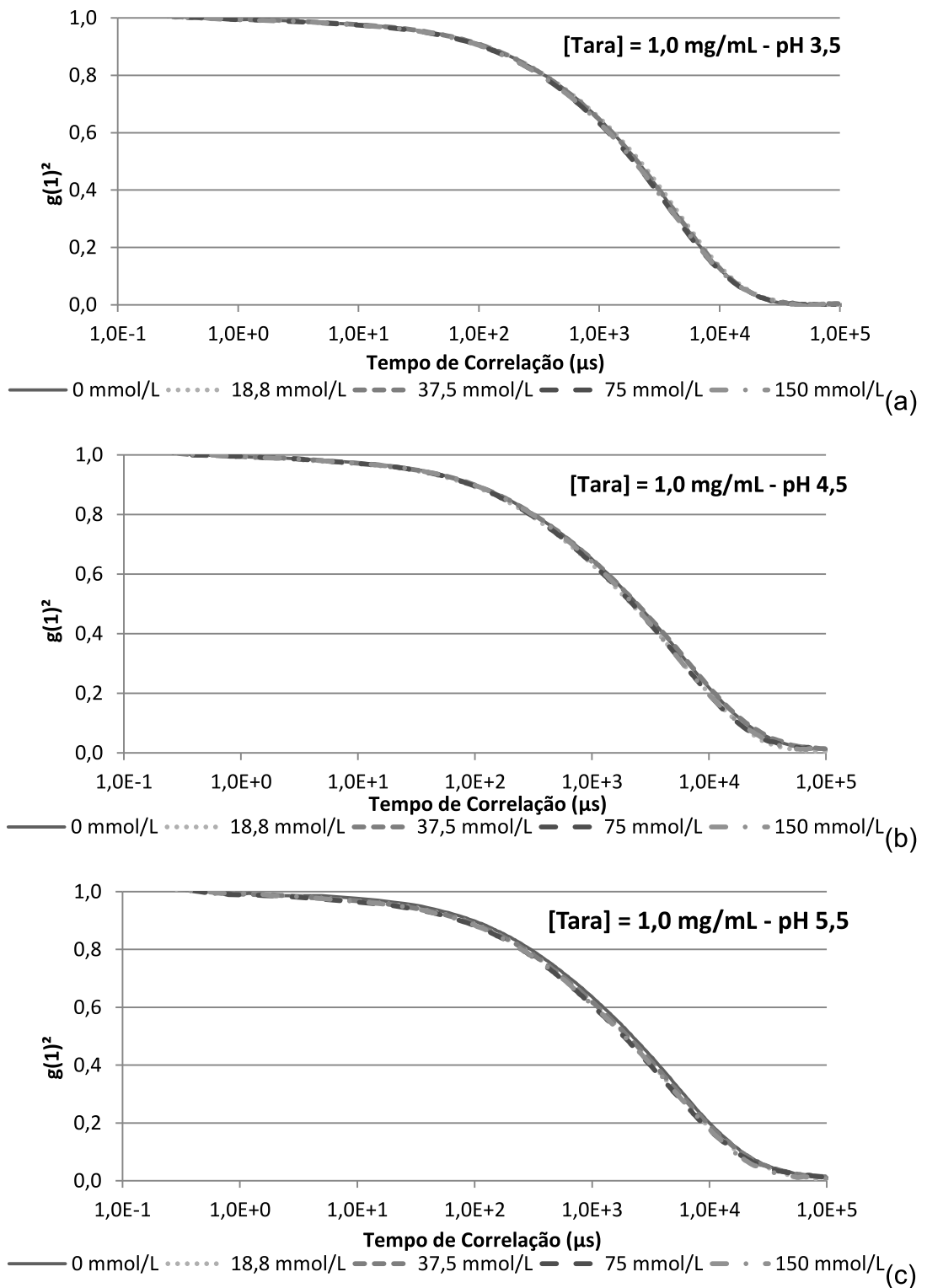


Figura 41 - Função correlação normalizada para a goma tara ($1,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}

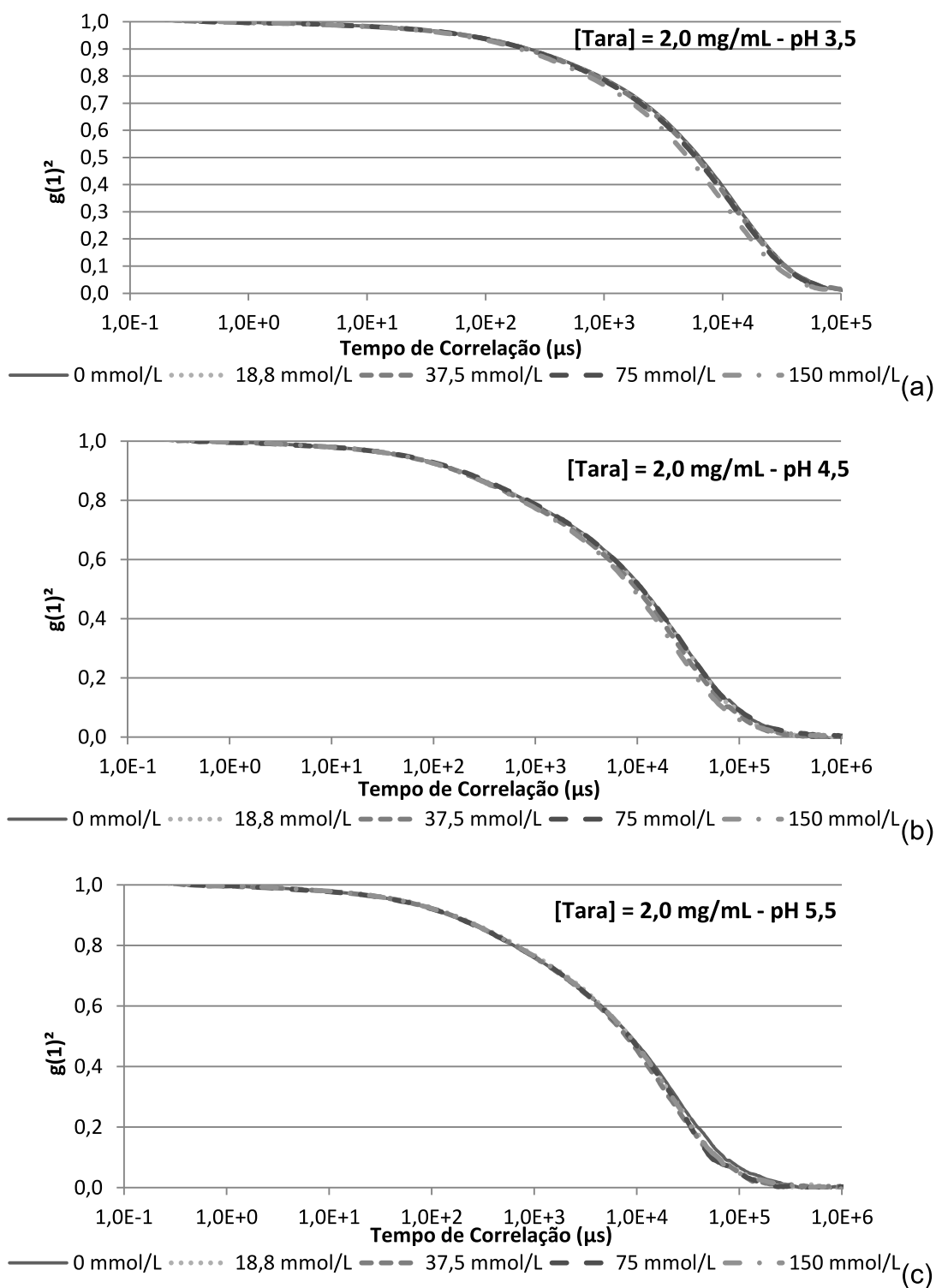
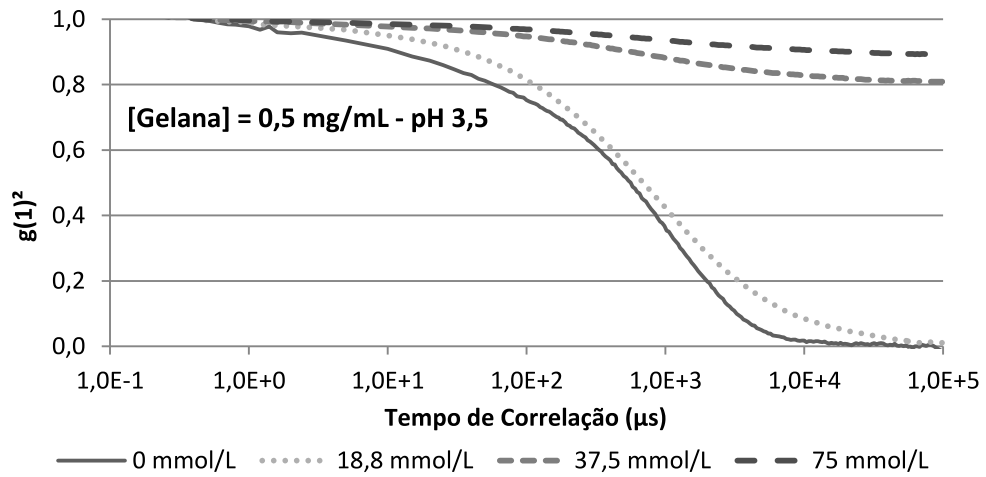
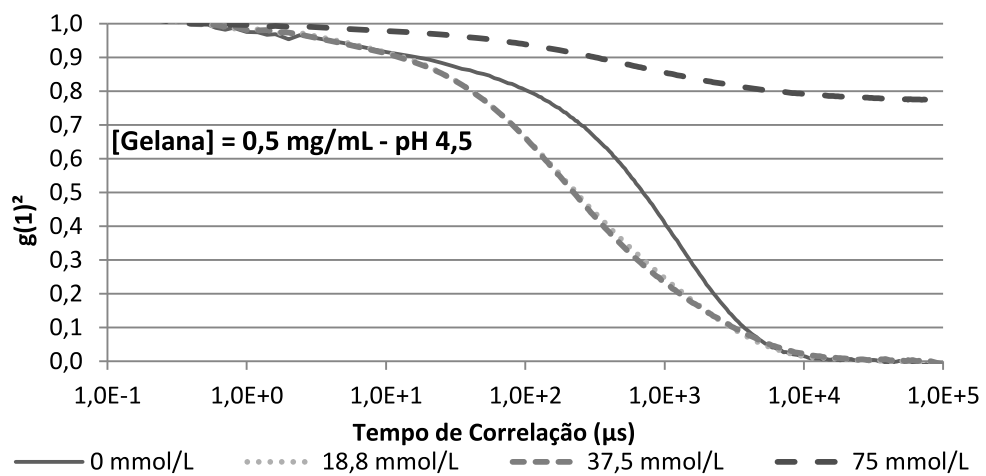


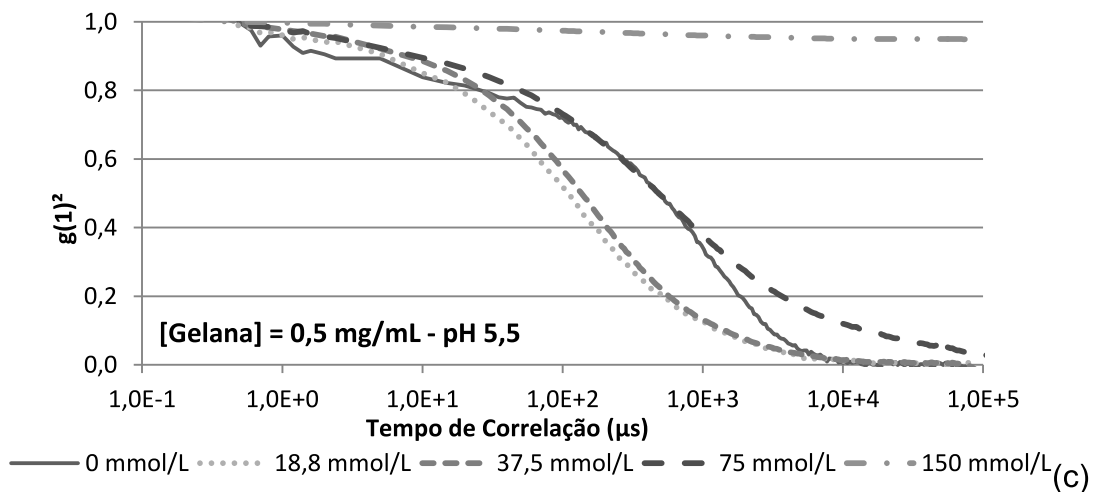
Figura 42 - Função correlação normalizada para a goma tara ($2,0 \text{ mg. mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em mmol. L^{-1}



(a)

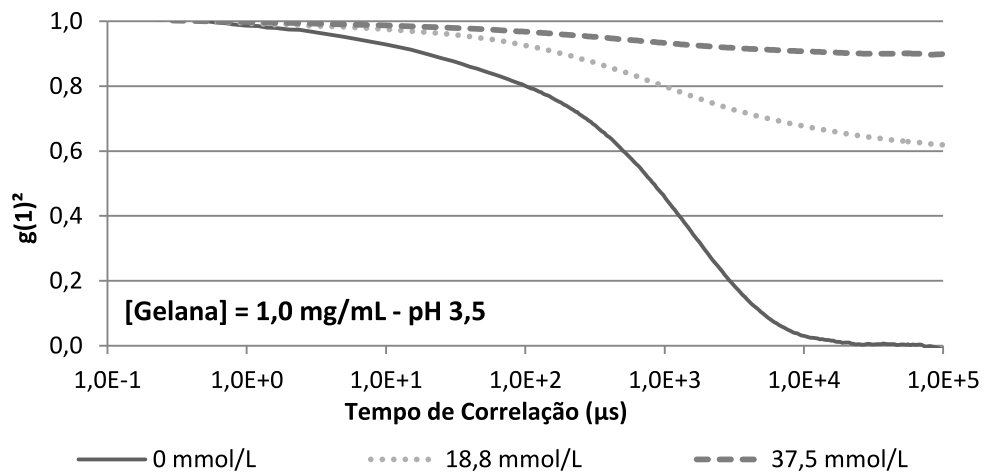


(b)

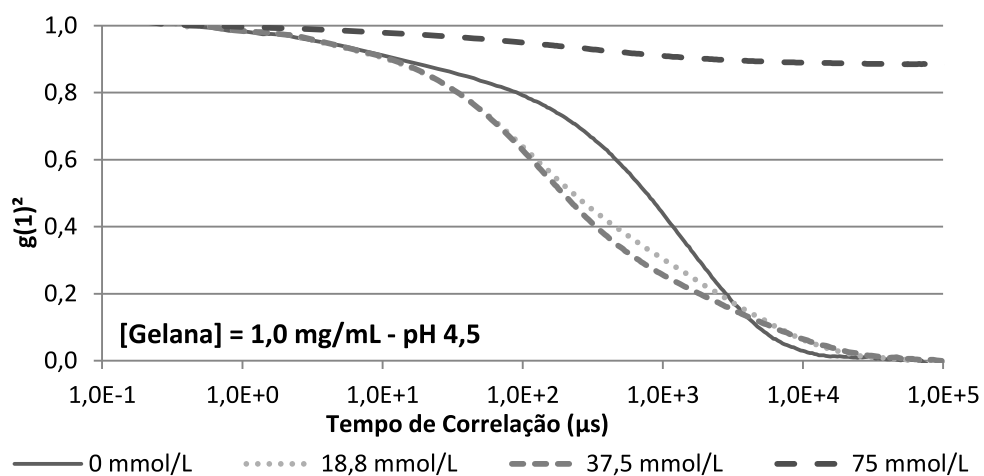


(c)

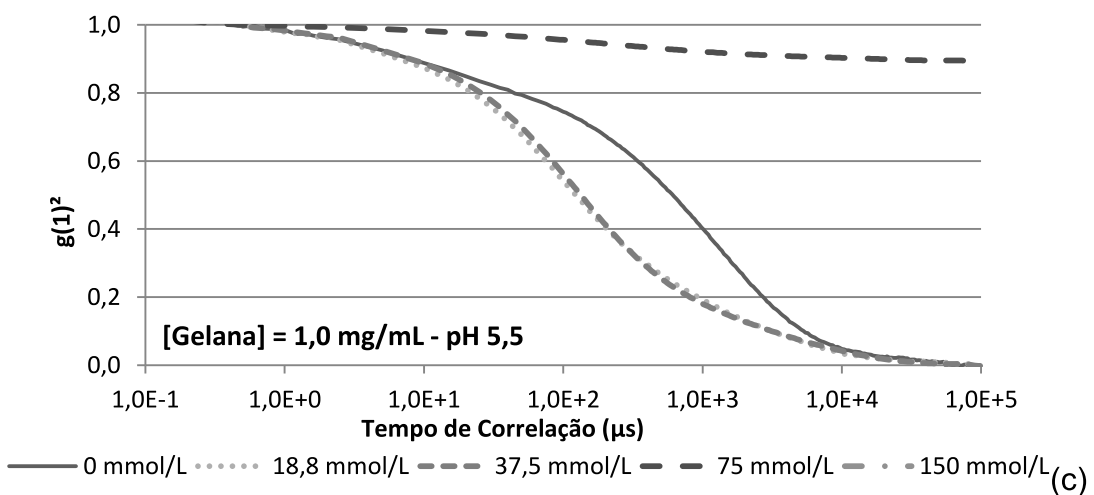
Figura 43 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



(a)

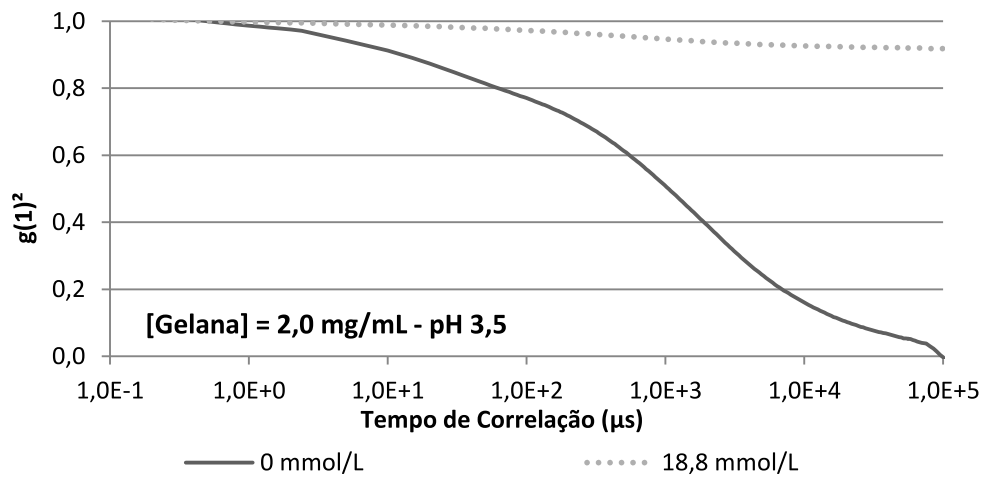


(b)

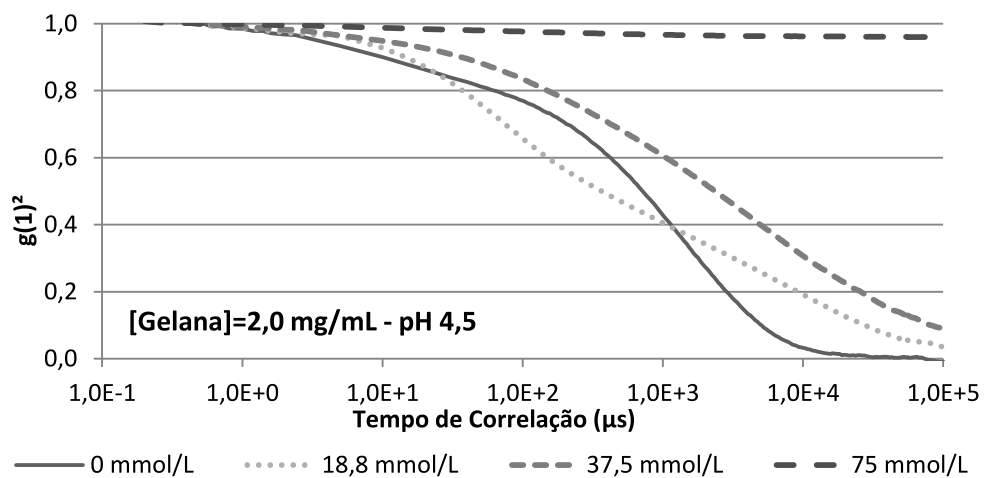


(c)

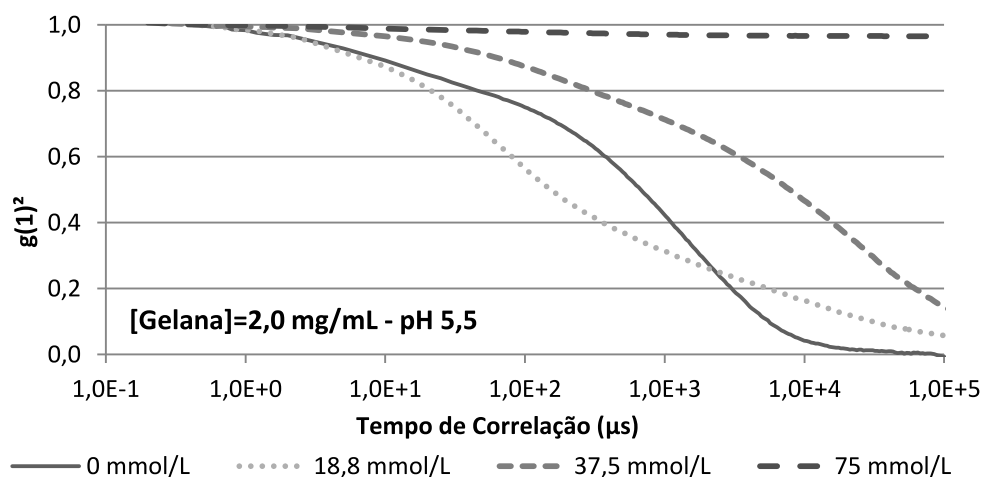
Figura 44 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



(a)



(b)



(c)

Figura 45 - Função correlação normalizada para a goma gelana ($2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em pH 3,5 (a), 4,5 (b) e 5,5 (c) para diferentes concentrações de cloreto de sódio em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

3.3 Volume específico parcial

O volume específico parcial no volume ocupado pela molécula e se baseia na sua composição e estrutura para definição do valor. A composição deste volume está associada, sobretudo, a sua constituição em átomos, íons ou grupos equivalentes. Mas também são relevantes as correlações de covolume, formação de anel, micelização, ionização e as interações soluto-solvente (hidratação e efeitos hidrofóbicos). Assim os experimentos com volume específico permitem observar variações relacionadas à variação de volume em sistemas contendo variação da composição ou formação de complexos entre dois polímeros ou surfactantes (DURCHSCHLAG; ZIPPER, 1994, 1997). Hokputsa et al. (2003) afirmam que a massa molar do polímero não afeta o volume específico parcial, mas as características do meio, como cátions e pH.

Nishinari et al. (1992) citam trabalho onde foi avaliado o volume específico parcial e a viscosidade intrínseca para a goma konjac. O trabalho indica que os dois parâmetros se modificam de forma independente. Olmo et al. (1992) avaliaram a importância de metais no comportamento da lisozima e observaram que a viscosidade intrínseca é modificada pela conformação do polímeros no meio. Já o volume específico parcial não é alterado pela conformação simplesmente, mas pela interação proteína-cátion. Pequenos incrementos de minerais afetam o valor da viscosidade intrínseca, mas o volume específico parcial se altera efetivamente apenas depois de determinada concentração dos minerais.

Bradley e colaboradores (1989) reportam o valor de volume específico parcial para a goma guar de $0,613 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Já Amini et al. (2012) citam vários autores e resultados de hidrocoloides para soluções em água, onde os valores se encontram entre $0,56$ e $0,63 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. McCleary (1981) encontrou valores de $0,659 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ para goma guar em solução de cloreto de potássio ($0,5 \text{ M}$).

Estes resultados são diferentes do que os encontrados para o ácido hialurônico por Gómez-Alejandre et al. (2000). Estes estudiosos observaram um aumento do volume específico parcial para esse polieletrólito com o aumento da concentração de diferentes sais e modificação do pH.

3.3.1 Gelana

A goma gelana apresentou valores para o volume específico parcial entre 0,380 e 0,755 mL. g⁻¹. Na Figura 46 pode-se verificar que o pH não afeta os valores de do volume específico parcial, o que também é confirmado pela aplicação do polinômio quadrático. Já o aumento de cloreto de sódio tende a aumentar o valor para o volume específico parcial. O modelo de polinômio quadrático mostra que apenas o termo quadrático referente à concentração de cloreto de sódio afeta o volume específico parcial (Tabela 26). Na Figura 46 tem-se exposta a curva baseada no modelo quadrático (Modelo), mostrando o pequeno aumento do volume com a adição de cloreto de sódio.

Pode-se vislumbrar assim que a alteração reportada pelo volume específico parcial não indica grandes mudanças conformacionais. Esta mudança pode ser explicada por uma maior interação dos íons de sódio com partes da estrutura, diminuindo o co-volume da estrutura. É provável que esta ampliação esteja associada a um espaçamento entre as voltas da estrutura da hélice. Como esta dependência não é afetada pelo pH, o qual afeta a protonação do ácido urônico esta modificação pode não estar associada a esta estrutura.

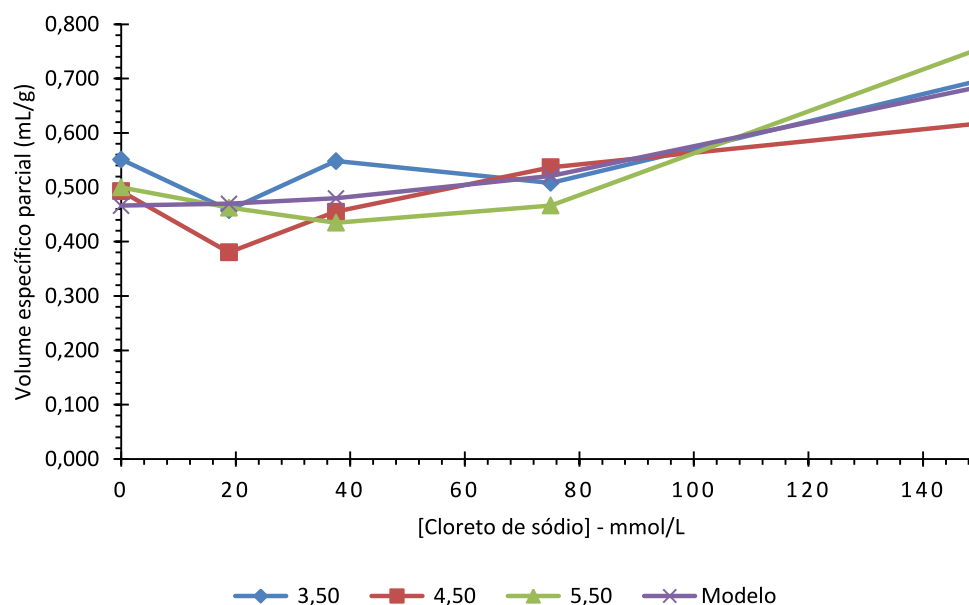


Figura 46 - Volume específico parcial (mL.g^{-1}) para a goma gelana em diferentes concentrações de cloreto de sódio em pH 3,5; 4,5, 5,5 e para o modelo quadrático

Tabela 26 – Estimativa dos parâmetros do modelo linear para o volume específico parcial da goma gelana.

Parâmetro	Estimativa	Desvio Padrão	P
[NaCl]	9,72E-06	1,60E-06	< 0,01%
k	0,4662	0,0166	< 0,01%
R ²	56,90%		

3.3.2 Tara

Bradley e colaboradores (1989) reportam o valor de volume específico parcial para a goma guar de $0,613 \text{ mL.g}^{-1}$. Já Amini et al. (2012) citam vários autores e resultados de hidrocoloides para soluções em água, onde os valores se encontram entre $0,56$ e $0,63 \text{ mL.g}^{-1}$. McCleary (1981) encontrou valores de $0,659 \text{ mL.g}^{-1}$ para goma guar em solução de cloreto de potássio ($0,5 \text{ M}$). Estes valores foram compatíveis com os encontrados no estudo.

Pode-se observar pelo gráfico (Figura 47) que os valores decrescem linearmente com o aumento da concentração de cloreto de sódio, sendo

mínimo em concentração de 150 mmol.L^{-1} . É possível verificar graficamente que os valores são similares para a faixa de pH estudada, indicando que apenas o cloreto de sódio influencia na condição deste parâmetro.

O cloreto de sódio faz com que o polímero se condense em pequena escala, diminuindo o seu volume. Esta alteração está relacionada ao aumento do covolume entre os monômeros, provavelmente associada às regiões de ricas em manose, aumentando as interações nestas regiões.

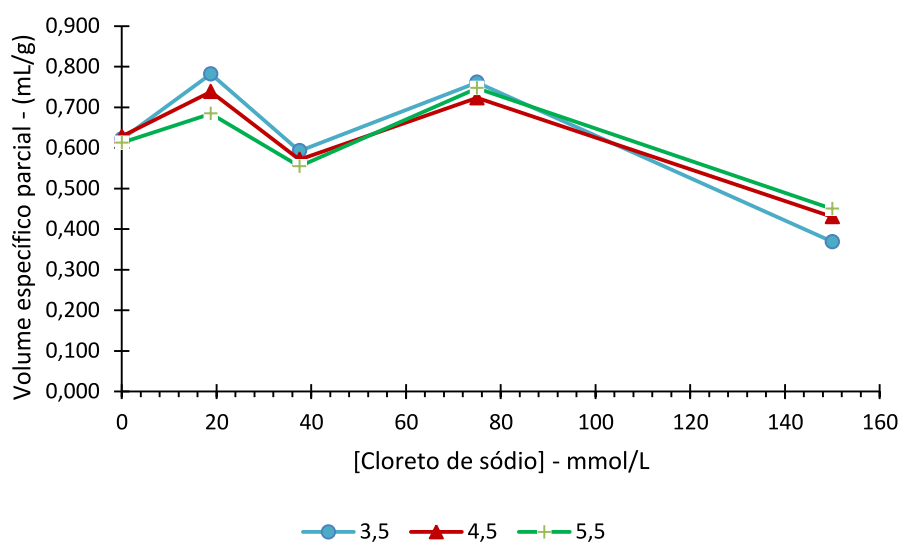


Figura 47 - Volume específico parcial (mg.mL^{-1}) para a goma tara em diferentes concentrações de cloreto de sódio em pH 3,5; 4,5, 5,5 e para o modelo linear

3.4 Calorimetria da goma gelana

Na Figura 48 pode-se verificar a variação da entalpia em função da concentração da goma gelana nos diferentes solventes. No solvente sem a adição de cloreto de sódio (0 mmol.L^{-1}) a dissolução do hidrocólide é um processo endotérmico para o pH 4,5 e 4,5. Já para o pH 3,5 este valor se mostra negativo desde a primeira injeção (processo exotérmico). A concentração de $18,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ promove uma modificação da inclinação da curva para os valores de pH superior (4,5 e 5,5), mas mantém os valores de

entalpia próximos do valor anteriormente observado em solvente sem a adição de cloreto de sódio.

Com o aumento da concentração salina, os valores de entalpia diminuem ao ponto de todos os processos se tornarem exotérmicos a concentrações de cloreto de sódio de 75 mmol. L^{-1} .

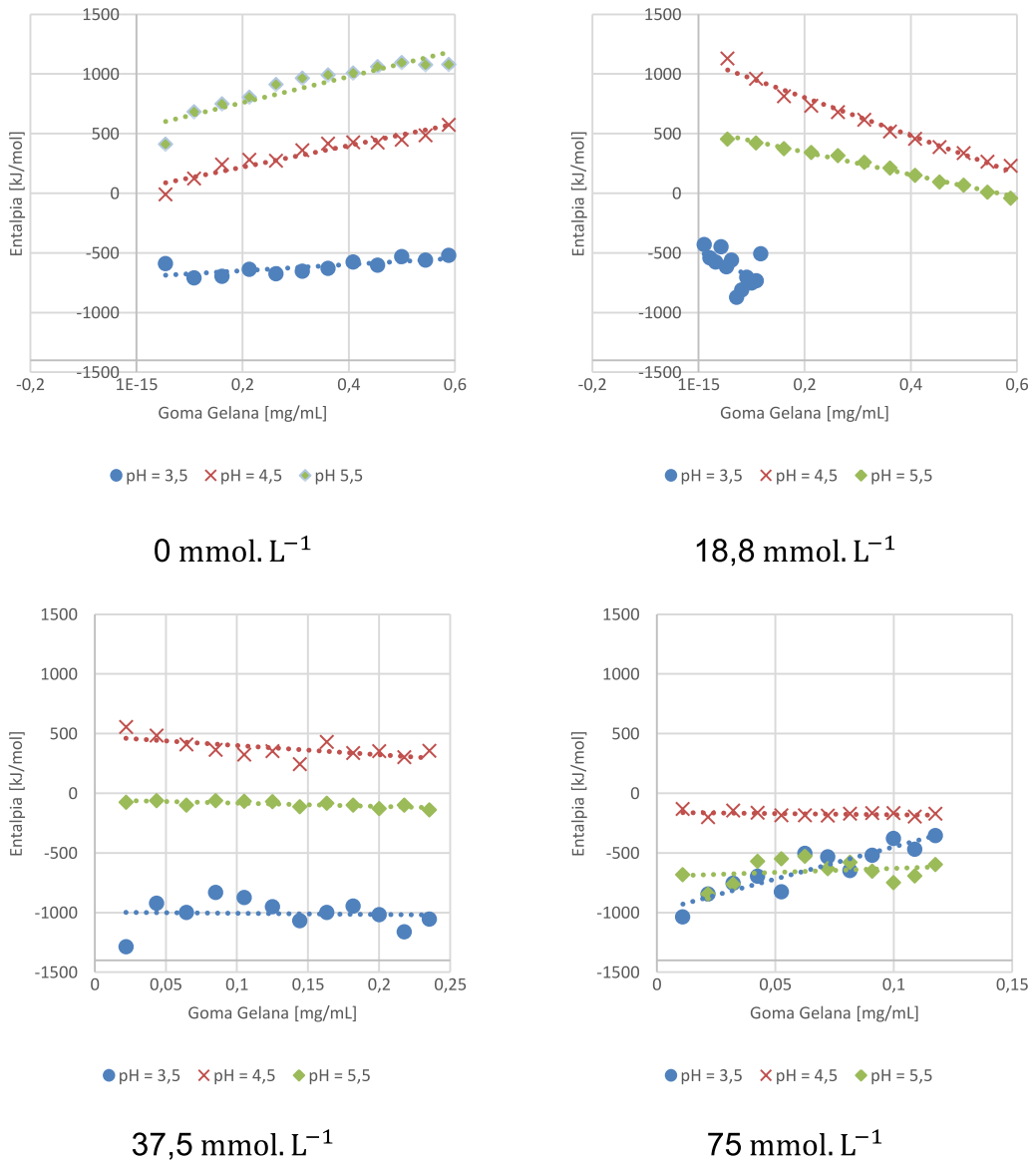


Figura 48 – Entalpia do processo de diluição da goma gelana em diferentes valores de pH e concentração de cloreto de sódio

A redução do pH promove uma maior agregação e gelificação do sistema, pois permite diminuir a carga negativa da gelana e a repulsão entre as hélices (MORRIS; NISHINARI; RINAUDO, 2012b).

O aumento da entalpia observado no caso do sistema sem a adição de cloreto de sódio se deve à repulsão das moléculas entre si (gelana-gelana). Nos tratamentos a pH 5,5 e 4,5 a gelana é um polieletrólito de carga negativa, o que gera uma repulsão entre os polímeros em solução. Já a pH 3,5 a carga negativa é neutralizada, uma vez que a molécula está próxima do seu pKa. Isso faz com que a repulsão devido à carga do ácido urônico da molécula seja anulada. Este fato relativo ao pH 3,5 pode ser observado em quase todas as concentrações de sal. Já nos tratamentos posteriores a pH 4,5 e 5,5 observa-se o efeito contrário. O sódio presente no meio tende a blindar as moléculas permitindo uma maior interação entre os polímeros do meio. A partir da concentração de 37,5 mmol.L⁻¹ de cloreto de sódio o comportamento da entalpia em função da concentração do hidrocoloide passa a ser linear, diminuindo os valores anteriormente observados, indicando mais uma modificação do solvente com a adição de uma maior quantidade de cloreto de sódio. Com o aumento da concentração de cloreto de sódio o pH diminui a sua importância, fazendo com que a entalpia do sistema se assemelhe nos três valores de pH (concentração de cloreto de sódio 75 mmol.L⁻¹).

Assim até a concentração de 37,5 mmol.L⁻¹ o sódio tem papel de blindar a molécula em pH 4,5 e 5,5. A partir desta concentração, o cloreto de sódio afeta o solvente e sua relação com o hidrocoloide.

F. Conclusão

Sobre a goma gelana podemos concluir que esta é afetada pelo pH e cloreto de sódio, sendo que os efeitos podem ser diferenciados. No caso do pH este tem pouca diferença com relação aos valores de 4,5 e 5,5, porém no pH 3,5 a estrutura se altera drasticamente.

Nas condições de pH 4,5 e 5,5 o comportamento reológico mostrou pouca diferença entre os tratamentos, sendo mais relevante a concentração de hidrocoloide e de cloreto de sódio, assim como a interação entre estes dois fatores.

Em relação à viscoelasticidade, os 3 valores de pH puderam ser avaliados, tendo, neste teste, o pH se mostrado relevante. Os fatores de variação afetam os módulos elástico e viscoso na mesma direção, aumentando e diminuindo estes valores, mas com maior intensidade relacionada ao módulo elástico. Assim um aumento da intensidade dos fatores, e no caso do pH uma redução, aumenta o valor dos módulos com tendência à formação de um gel fraco.

A viscosidade intrínseca da goma gelana em sistemas com valores de pH mais elevado (4,5 e 5,5) tem a tendência de curva sigmoideal para a viscosidade intrínseca relacionada ao cloreto de sódio. Porém no pH 3,5 temos a formação de um pico em concentração de $37,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Esta indicação pode ser relacionada ao deslocamento de ions H^+ do ácido urônico aportando Na^+ , o qual tem maior interação com a água.

O raio hidrodinâmico é afetado pela concentração de goma gelana, a concentração de cloreto de sódio e a interação entre estes fatores. Isto indica uma maior interação intermolecular dos polímeros no sistema, o que em um segundo momento afeta o módulo elástico e viscoso do sistema.

O volume específico parcial aumenta com a concentração de cloreto de sódio e independente do pH. Isto indica uma diminuição do co-volume da goma gelana propiciada por interação dos íons de sódio não atrelados ao ácido urônico, mas provavelmente a outros monômeros.

Com relação à calorimetria, observou-se que o aumento do módulo elástico está relacionado a um aumento na formação de rede do gel e também uma ampliação da interação polímero-polímero.

Para a goma tara dois fatores se mostraram primordiais, a concentração do hidrocoloide e o pH.

Para a viscosidade aparente estes dois fatores se mostraram relevantes, sendo que um aumento da concentração de hidrocoloide potencializa o efeito do pH (presença da interação concentração de goma e pH). A tixotropia se mostra mais associada à concentração e ao pH, onde em concentração de goma tara de 8,0 mg/mL e pH 4,5 e 5,5 temos um maior número de tratamentos apresentando o comportamento tixotrópico.

No perfil viscoelástico do material as interações dos fatores se mostram menos relevantes, mas estão presentes. Aqui novamente a concentração de hidrocoloide sobrepuja o efeito dos demais fatores, mas ainda é possível observar a importância destes fatores na modificação dos parâmetros. Novamente o pH mostra importância, alterando todos os parâmetros de Cox-Merz avaliados (para G' , G'' e G''/G'). Já o cloreto de sódio afeta levemente o módulo elástico, sendo que a sua interação com a concentração de hidrocoloide permite aumentar o valor de G' , mas a sua contribuição individual e global é deletéria para o módulo.

O raio hidrodinâmico mostra um perfil que pouco se altera em relação ao cloreto de sódio, mas afetado pela concentração de hidrocoloide a uma dada concentração.

O volume específico molar não se altera com relação ao pH, mas tem uma tendência à queda com o aumento da concentração de cloreto de sódio.

G. Bibliografia

ABEN, S. et al. Rheological investigations on the creaming of depletion-flocculated emulsions. **Langmuir**, v. 28, n. 21, p. 7967–75, 29 maio 2012.

AGODA-TANDJAWA, G. et al. Rheological behaviour and microstructure of microfibrillated cellulose suspensions/low-methoxyl pectin mixed systems. Effect of calcium ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1045–1057, jan. 2012.

AGULHON, P. et al. Structural regime identification in ionotropic alginate gels: influence of the cation nature and alginate structure. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 1, p. 215–20, 9 jan. 2012.

ALGER, M. S. M. **Polymer Science Dictionary**. [s.l.] Chapman & Hall, 1997.

ALMEIDA, N. et al. Viscoelastic properties of κ -carrageenan in saline solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 2, p. 647–652, jul. 2010.

ANDRÉS-BELLO, A. et al. Effect of Konjac Glucomannan (KGM) and Carboxymethylcellulose (CMC) on some Physico-Chemical and Mechanical Properties of Restructured Gilthead Sea Bream (*Sparus aurata*) Products. **Food and Bioprocess Technology**, n. Cmc, 11 jan. 2012.

BANERJEE, S.; BHATTACHARYA, S. Compressive textural attributes, opacity and syneresis of gels prepared from gellan, agar and their mixtures. **Journal of Food Engineering**, v. 102, p. 287–292, 2011.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. E.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdã: Elsevier Science B.V., 1993.

BARRANGOU, L. M.; DAUBERT, C. R.; FOEGEDING, E. A. Textural properties of agarose gels . I . Rheological and fracture properties. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 184–195, 2006.

BEHROUZIAN, F.; RAZAVI, S. M. A; KARAZHIYAN, H. Intrinsic viscosity of cress (*Lepidium sativum*) seed gum: Effect of salts and sugars. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 100–105, 2014.

BIRDI, K. S. **Handbook of surface and colloid chemistry**. 2°. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

BOURBON, A. I. et al. Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology : Comparison with guar gum and locust bean gum. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 184–192, 2010.

BRADLEY, T. D. et al. Thermal Degradation of Guar Gum Sample preparation. v. 10, p. 205–214, 1989.

BRAGA, A. L. M. **Formação, estrutura e propriedades reológicas de sistemas biopoliméricos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)—Campinas: UNICAMP, 2006.

BRUNCHI, C.; MORARIU, S.; BERCEA, M. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions : Salt addition effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, p. 512–519, 2014.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. et al. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 3, p. 522–528, jun. 2011.

CUI, S. W. **Food Carbohydrates - Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

CUI, S. W. et al. Synergisms between yellow mustard mucilage and galactomannans and applications in food products — A mini review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 130, p. 249 – 256, 2006.

DA SILVA, L. H. M. et al. PEO-[M(CN)5NO](x-) (M = Fe, Mn, or Cr) interaction as a driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: strong effect of the central atom. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 37, p. 11669–78, 18 set. 2008.

DAI, B.; MATSUKAWA, S. NMR studies of the gelation mechanism and molecular dynamics in agar solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 181–186, jan. 2012.

DAKIA, P. A. et al. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 807–818, jul. 2008.

DE-GENNES, P.-G. **Scaling Concepts in Polymer Physics**. [s.l.] Cornell University, 1979.

DEL RE-JIMÉNEZ, B. L.; AMADÒ, R. Comparative study of the chemical composition of germ meals from carob, guar and tara seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 3, n. 2, p. 149–156, 1989.

DESHMUKH, A. S. et al. Gum ghatti: A promising polysaccharide for pharmaceutical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 980–986, jan. 2012.

DESPLANQUES, S. et al. Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. **Food hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 401–410, 2012.

DICKINSON, E. Structure , stability and rheology of flocculated emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 3, n. 6, p. 633–638, 1998.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25–39, 2003.

- DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1473–1482, ago. 2009.
- DOI, M.; EDWARDS, S. F. **The Theory of Polymer Dynamics**. [s.l.] CLARENDON PRESS, 1994. v. 25
- DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.
- DURCHSCHLAG, H.; ZIPPER, P. Calculation of the partial volume of organic compounds and polymers. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 94, p. 20–39, 1994.
- DURCHSCHLAG, H.; ZIPPER, P. Calculation of Partial Specific Volumes and Other Volumetric Properties of Small Molecules and Polymers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 803–807, 1997.
- EINHORN-STOLL, U.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Influence of pectin modification on water binding properties. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 494–502, jun. 2012.
- ERRINGTON, N. et al. Hydrodynamic characterization of chitosans varying in degree of acetylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, n. 2, p. 113–117, abr. 1993.
- EVAGELIOU, V.; MAVRAGANI, I.; KOMAITIS, M. The effect of salts on the retention of ethyl butyrate by gellan gels. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 144–148, jan. 2012.
- FAO/OMS. **Codex Alimentarius. Codex General Standard for Food Additives (CODEX STAN 192-1995)**. Disponível em: <www.codexalimentarius.net>. Acesso em: 31 maio. 2012.
- FAO/WHO. **Codex Alimentarius**. Disponível em: <<http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-additives/en/>>. Acesso em: 28 dez. 2014.
- FASOLIN, L. H. et al. Production of hybrid gels from polysorbate and gellan gum. v. 54, p. 501–507, 2013.
- FIALHO, A. M. et al. Occurrence, production, and applications of gellan: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 79, n. 6, p. 889–900, jul. 2008.
- FISCHER, P.; WINDHAB, E. J. Rheology of food materials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 36–40, jul. 2011.
- FLORY, P. J. Introductory lecture. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 57, p. 7, 1974.
- FREITAS, R. A. et al. A rheological description of mixtures of a galactoxyloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 25–32, 2003.

- FUNAMI, T. et al. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca ++ binding. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1746–1755, 2009.
- FUNAMI, T.; NISHINARI, K. Gelling characteristics of curdlan aqueous dispersions in the presence of salts. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 59–65, jan. 2007.
- GARREC, D. A.; NORTON, I. T. Understanding fluid gel formation and properties. **Journal of Food Engineering**, v. 112, n. 3, p. 175–182, 2012.
- GOH, C. H.; HENG, P. W. S.; CHAN, L. W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 1–12, mar. 2012.
- GOMES, C. et al. Studies on k -Carrageenan / Locust Bean Gum Mixtures in the Presence of Sodium Chloride and Sodium Iodide. **Inc Biopoly**, v. 41, p. 657–671, 1997.
- GÓMEZ-ALEJANDRE, S. et al. Partial specific volume of hyaluronic acid in different media and conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, p. 287–290, 2000.
- GONZÁLEZ-CUELLO, R. E. et al. Rheological characterization and activation energy values of binary mixtures of gellan. **Eur Food Res Technol**, v. 234, p. 305–313, 2012.
- GROSBERG, A. Y. U.; KHOKHLOV, A. R. **Statistical Physics of Macromolecules**. [s.l.] American Institute of Physics Press, 1994.
- HART, F.; WEBER, F. H. **Interações físico-químicas entre amidos de milho e hidrocolóides (gomas guar e xantana) e seus efeitos nas propriedades funcionais**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)—Campinas: UNICAMP, 2005.
- HATAMI, M.; NEJATIAN, M.; MOHAMMADIFAR, M. A. Effect of co-solute and gelation temperature on milk protein and gum tragacanth interaction in acidified gels. **International journal of biological macromolecules**, v. 50, n. 4, p. 1109–15, 1 maio 2012.
- HERRANZ, B. et al. Influence of measurement temperature on the rheological and microstructural properties of glucomannan gels with different thermal histories. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 885–892, out. 2012.
- HILL, S.; LEDWARD, D. A.; MITCHELL, J. R. **Functional Properties of Food Macromolecules**. 2º. ed. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers Inc, 1998.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.
- HOKPUTSA, S. et al. Hydrodynamic characterisation of chemically degraded hyaluronic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 2, p. 111–117, maio 2003.
- HORINAKA, J.; YASUDA, R.; TAKIGAWA, T. Rheological properties of concentrated solutions of galactomannans in an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 1018–1021, mar. 2012.

IKEDA, S.; ZHONG, Q. Polymer and colloidal models describing structure-function relationships. **Annual review of food science and technology**, v. 3, p. 405–24, jan. 2012.

IMESON, A. **Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2010.

IUPAC. 2 : Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers. In: **Purple Book**. [s.l.: s.n.]. v. 752p. 733–752.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology - Gold Book - v 2.3.1**. [s.l.: s.n.].

JAMPEN, S.; BRITT, I. J.; TUNG, M. A. Gellan polymer solution properties: Dilute and concentrated regimes. **Food Research International**, v. 33, p. 579–586, 2000.

KASAPIS, S. Relation between the structure of matrices and their mechanical relaxation mechanisms during the glass transition of biomaterials: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 464–472, mar. 2012.

KIM, J. K. et al. Determination of Order-Order and Order-Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology. **Macromolecules**, v. 31, p. 4045–4048, 1998.

KIRCHMAJER, D. M. et al. Enhanced gelation properties of purified gellan gum. **Carbohydrate Research**, v. 388, p. 125–129, 2014.

KLYOSOV, A. A. et al. Structural features of beta-(1-4)-D-galactomannans of plant origin as a probe for beta-(1-4)-mannanase polymeric substrate specificity. **Carbohydrate Research**, v. 352, p. 65–69, 2012.

KOHAJDOVÁ, Z.; KAROVIČOVÁ, J. Application of hydrocolloids as baking improvers. **Chemical Papers**, v. 63, n. 1, p. 26–38, 2009.

KURITA, O.; MIYAKE, Y.; YAMAZAKI, E. Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1720–1727, jan. 2012.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C. G.; KONTOGIORGOS, V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 151–166, 2003.

LEATHERS, T. D. Biotechnological production and applications of pullulan. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 62, n. 5-6, p. 468–73, out. 2003.

LEBOVKA, N. I. Aggregation of Charged Colloidal Particles. In: **Advances in Polymer Science**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 1–40.

LI, X. et al. Rheological properties of gum arabic solution: From Newtonianism to thixotropy. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 3, p. 293–298, maio 2011.

MA, X.; PAWLIK, M. Intrinsic viscosities and Huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 1, p. 15–24, ago. 2007.

MAGESTE, A. B. **Aplicação da microcalorimetria e do espalhamento de Raios-X a baixos ângulos no estudo da interação Poli (Óxido de Etileno) E Dodecil Sulfato de Sódio: Efeito de cosolutos Iônicos.** [s.l.] UFV, 2009.

MAO, C.; ZENG, Y.-C.; CHEN, C.-H. Enzyme-modified guar gum/xanthan gelation: An analysis based on cascade model. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 50–59, maio 2012.

MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Gelling Temperatures of Gellan Solutions as Affected by Citrate Buffers. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 4, p. 648–652, 1999.

MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Water holding capacity and microstructure of gellan gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p. 365–371, 2001.

MARTÍNEZ, K. D.; PILOSOFF, A. M. R. Relative viscoelasticity of soy protein hydrolysate and polysaccharides mixtures at cooling conditions analyzed by response surface methodology. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 318–322, jan. 2012.

MAURER, S.; JUNGHANS, A.; VILGIS, T. A. Impact of xanthan gum, sucrose and fructose on the viscoelastic properties of agarose hydrogels. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 298–307, dez. 2012.

MCCLEARY, B. V. EFFECT ACTION OF GALACTOSE CONTENT ON THE SOLUTION AND INTER- PROPERTIES OF GUAR AND CAROB GALACTOMANNANS. **Carbohydrate Research**, v. 92, n. 1981, p. 269–285, 1981.

MESSON, J.-L. et al. Effect of pea proteins extraction and vicilin/legumin fractionation on the phase behavior in admixture with alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 335–346, dez. 2012.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. **Food Research International**, v. 46, n. 1, p. 387–398, abr. 2012.

MIYOSHI, E.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of salts on the gel-sol transition of gellan gum by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology'. **Thermochimica Acta**, v. 267, n. November 1994, p. 269–287, 1995.

MOELBERT, S.; NORMAND, B.; DE LOS RIOS, P. Kosmotropes and chaotropes: modelling preferential exclusion, binding and aggregate stability. **Biophysical chemistry**, v. 112, n. 1, p. 45–57, 1 dez. 2004.

MOHAMMAD AMINI, A.; RAZAVI, S. M. A. Dilute solution properties of Balangu (*Lallemantia royleana*) seed gum: Effect of temperature, salt, and sugar. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 3, p. 235–243, 2012.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current opinion in plant biology**, v. 11, n. 3, p. 266–77, jun. 2008.

MONTERO, P.; PE, M.; PEREZ-MATEOS, M. Effects of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 375–385, 2002.

- MORITAKA, H. et al. Effects of pH, Potassium Chloride, and Sodium Chloride on the Thermal and Rheological Properties of Gellan Gum Gels. **J. Agric. Food Chem.**, v. 43, p. 1685–1689, 1995.
- MORITAKA, H. et al. Effects of gellan gum, citric acid and sweetener on the texture of lemon jelly. **Journal of Texture Studies**, v. 30, n. 1999, p. 29–41, 1999.
- MORRIS, E. R.; NISHINARI, K.; RINAUDO, M. Gelation of gellan - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 2, p. 373–411, ago. 2012a.
- MORRIS, E. R.; NISHINARI, K.; RINAUDO, M. Gelation of gellan – A review. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 2, p. 373–411, ago. 2012b.
- MORRIS, G. A.; RALET, M.-C. The effect of neutral sugar distribution on the dilute solution conformation of sugar beet pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1488–1491, maio 2012.
- MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Guar gum: processing, properties and food applications—A Review. **Journal of Food Science and Technology**, 2011.
- MUSCHIN, T.; YOSHIDA, T. Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1893–1898, fev. 2012.
- NEVES, E. O. **Composição de minerais em caldo de cana-de-açúcar e em vinho tinto artesanal de mesa**. [s.l.] UFV, 2004.
- NICKERSON, M. T.; PAULSON, A. T.; HALLETT, F. R. Pre-gel solution properties of gellan polysaccharides: Effect of potassium and calcium ions on chain associations. **Food Research International**, v. 41, n. 5, p. 462–471, jan. 2008.
- NISHINARI, K.; WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac mannan. **Food Hydrocolloids**, v. 6, n. 2, p. 199–222, 1992.
- NONO, M.; DURAND, D.; NICOLAI, T. Rheology and structure of mixtures of ι -carrageenan and sodium caseinate. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 235–241, maio 2012.
- NOVAC, O. et al. Antibacterial quaternized gellan gum based particles for controlled release of ciprofloxacin with potential dermal applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 35, p. 291–299, 2014.
- NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C. et al. Rheology and microstructure of κ -carrageenan under different conformations induced by several concentrations of potassium ion. In: **Food Hydrocolloids**. [s.l.: s.n.]. v. 25p. 32–41.
- NÚÑEZ-SANTIAGO, M.; TECANTE, A. Rheological and calorimetric study of the sol–gel transition of κ -carrageenan. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 763–773, jul. 2007.

- OGAWA, E. et al. Effects of molar mass on the coil to helix transition of sodium-type gellan gums in aqueous solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 2-3, p. 378–385, mar. 2006.
- OLMO, R. et al. Viscometric, Densimetric, and Spectrophotometric Study of Lysozyme-Zn (II) and Lysozyme-Hg (II) Interactions. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 47, n. 1992, p. 89–97, 1992.
- PÉREZ-CAMPOS, S. J. et al. Gelation and microstructure of dilute gellan solutions with calcium ions. **Food hydrocolloids**, v. 28, n. 2, p. 291–300, ago. 2012.
- PICONE, C. S. F. **Influência da conformação da gelana sobre a gelificação das proteínas do leite**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos)—Campinas: UNICAMP, 2008.
- PINHEIRO, A. C. et al. Interactions between κ -carrageenan and chitosan in nanolayered coatings—Structural and transport properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1081–1090, jan. 2012.
- PIRES, A. C. DOS S.; SILVA, M. DO C. H. DA; SILVA, L. H. M. DA. Physical Chemistry of Colloidal Systems Applied to Food Engineering. In: COIMBRA, J. S. DOS R.; TEIXEIRA, J. A. (Eds.). **Engineering Aspects of Milk and Dairy Products**. Contemporary Food Engineering. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 1–26.
- POLLARD, M. A. et al. Characterization of galactomannans isolated from legume endosperms of Caesalpinioideae and Faboideae subfamilies by multidetection aqueous SEC. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 70–84, 2010.
- POSÉ, S. et al. Structural characterization of cell wall pectin fractions in ripe strawberry fruits using AFM. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 882–890, abr. 2012.
- PRAJAPATI, V. D. et al. An insight into the emerging exopolysaccharide gellan gum as a novel polymer. **Carbohydrate polymers**, v. 93, n. 2, p. 670–8, 2 abr. 2013.
- PTASZEK, A. The role of characteristic times in rheological description of structure forming food additives. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 2, p. 272–278, jul. 2012.
- RAYMENT, P.; ROSS-MURPHY, S. B.; ELLIS, P. R. Effect of size and shape of particulate inclusions on the rheology of guar galactomannan solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 1–9, set. 2000.
- RINAUDO, M. Role of substituents on the properties of some polysaccharides. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1155–65, 2004.
- RINAUDO, M. Advances in Characterization of Polysaccharides in Aqueous Solution and Gel State. In: DUMITRIU, S. (Ed.). **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2005.
- RU, Q. et al. Turbidity and rheological properties of bovine serum albumin/pectin coacervates: Effect of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 838–846, abr. 2012.

- RUNSHENG, M.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Effect of pH buffers on mechanical properties of gellan gels. **Journal of Texture Studies**, v. 30, n. 509, p. 151–166, 1999.
- SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 587–597, 6 nov. 2010.
- SAMIL KÖK, M. A comparative study on the compositions of crude and refined locust bean gum: In relation to rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 68–76, 2007.
- SHARMA, S.; BHATTACHARYA, S. Strain and strain rate dependence of gellan, agar and agar-gellan gels as model systems. **Journal of Food Engineering**, v. 141, p. 93–98, 2014.
- SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4^o. ed. Oxford: Elsevier Ltd, 1992.
- SHINGEL, K. I. Current knowledge on biosynthesis , biological activity , and chemical modification of the exopolysaccharide , pullulan. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 3, p. 447–460, 25 fev. 2004.
- SINGH, R. S.; SAINI, G. K.; KENNEDY, J. F. Pullulan: Microbial sources , production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 515–531, 2008.
- SITTIKIYOTHIN, W.; TORRES, D.; GONÇALVES, M. P. Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 3, p. 339–350, fev. 2005.
- SOUSA, A. M. M. et al. Structural, physical, and chemical modifications induced by microwave heating on native agar-like galactans. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 19, p. 4977–85, 16 maio 2012.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2nd Editio ed.[s.l: s.n.].
- STONE, A. K.; NICKERSON, M. T. Formation and functionality of whey protein isolate-(kappa-, iota-, and lambda-type) carrageenan electrostatic complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 271–277, jun. 2012.
- SUN, S. F. **Physical Chemistry of Macromolecules: basic principles and issues**. Nova Iorque: John Wiley & Sons Ltd, 1994.
- TANG, J. et al. Gelling temperature, gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 197–209, 2001.
- TANG, J.; TUNG, M. A.; ZENG, Y. Gelling Properties of Gellan Solutions Containing Monovalent and Divalent Cations. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 4, p. 688–693, 1997.
- TANG, J.; TUNG, M. A.; ZENG, Y. Characterization of Gellan Gels Using Stress Relaxation. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 279–295, 1998.

TOLSTOGUZOV, V. Some thermodynamic considerations in food formulation - Review. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 1–23, 2003.

TOLSTOGUZOV, V. Phase Behavior in Mixed Polysaccharide Systems. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Eds.). . **Food Polysaccharides and Their Applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 589–627.

VERBEKEN, D. **Functionality of κ -carrageenan in complex food gel**. [s.l.] Ghent University, 2006.

VINCKEN, J. et al. If Homogalacturonan Were a Side Chain of Rhamnogalacturonan I - Implications for Cell Wall Architecture. **Plant Physiology**, v. 132, p. 1781–1789, 2003.

WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003.

WANG, Q.; ELLIS, P. R.; ROSS-MURPHY, S. B. The stability of guar gum in an aqueous system under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 129–134, 2000.

WARRAND, J. Healthy Polysaccharides - The Next Chapter in Food Products. **Food Technol. Biotechnol**, v. 44, n. 3, p. 355–370, 2006.

WIELINGA, W. Seeds gums. In: IMESON, A. (Ed.). . **Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents**. 2. ed. [s.l: s.n.].

WU, C. et al. Structural characterization and properties of konjac glucomannan/curdlan blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 497–503, jun. 2012a.

WU, Y. et al. An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1141–1146, out. 2009.

WU, Y. et al. A molecular modeling approach to understand conformation-functionality relationships of galactomannans with different mannose / galactose ratios. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 359–364, 2012b.

WU, Y. et al. The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*). **Food Chemistry**, v. 168, p. 366–371, 2015.

XIU, A. et al. The chemical and digestive properties of a soluble glucan from *Agrobacterium* sp. ZX09. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 623–628, out. 2010.

XU, L. et al. Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan , xanthan , gellan solutions and their mixtures. v. 121, p. 147–154, 2015.

YADAV, M. P. et al. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 2, p. 297–308, mar. 2007.

YAMAMOTO, F.; CUNHA, R. L. Acid gelation of gellan: Effect of final pH and heat treatment conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 517–527, abr. 2007.

ZHANG, J.; DAUBERT, C. R.; FOEGEDING, E. A. A proposed strain-hardening mechanism for alginate gels. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 157–165, 2007.

ZIMM, B. H. Molecular Theory of the Scattering of Light in Fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 4, p. 141, 1945.

ZIMM, B. H. The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 12, p. 1093, 1948.