

ZOILA ROSA NIETO GALVÁN

**CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E REOLÓGICAS DE  
DISPERSÕES AQUOSAS DE GOMA XANTANA SOB  
INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2017

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

T

N677c  
2017

Nieto Galván, Zoila Rosa, 1992-  
Características estruturais e reológicas de dispersões  
aquosas de goma xantana sob influência de diferentes forças  
iônicas / Zoila Rosa Nieto Galván. – Viçosa, MG, 2017.  
xi, 97f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Eduardo Basílio de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.49-54. f.80-82.

1. *Goma xantana*. 2. *Força iônica*. 3. *Características estruturais*. 4. *Propriedades reológicas*. 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. 579.26

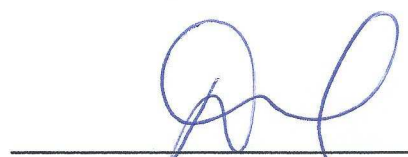
ZOILA ROSA NIETO GALVÁN

**CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E REOLÓGICAS DE  
DISPERSÕES AQUOSAS DE GOMA XANTANA SOB  
INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de junho de 2017.

  
\_\_\_\_\_  
Jane Sélia dos Reis Coimbra  
(Coorientadora)

  
\_\_\_\_\_  
Afonso Mota Ramos  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal

  
\_\_\_\_\_  
Eduardo Basílio de Oliveira  
(Orientador)

A minha avó, meu anjo  
Ignácia Blanco  
Dedico!

Se és capaz de arriscar numa única parada  
Tudo quanto ganhaste em toda a tua vida,  
E perder e, ao perder, sem nunca dizer nada,  
Resignado, tornar ao ponto de partida;  
De forçar coração, nervos, músculos, tudo  
A dar seja o que for que neles ainda existe,  
E a persistir assim quando, exaustos, contudo,  
Resta a vontade em ti que ainda ordena: "PERSISTE! ..."

Poema 'Se'

Joseph Rudyard Kipling.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus** pelas bênçãos recebidas ao longo da minha vida e por me fazer crer que nada é impossível quando a nossa vontade de lutar é pelos motivos certos.

À **Universidade Federal de Viçosa**, ao **DTA-UFV** e ao **PPGCTA-UFV**, pelo acolhimento, pela oportunidade de formação profissional e pelos recursos disponibilizados para a realização de meu Mestrado.

Ao meu orientador, Prof. **Eduardo Basílio de Oliveira** (DTA-UFV), meu agradecimento especial pelos ensinamentos e orientações durante todas as etapas que conduziram à realização desse trabalho de pesquisa. Pela confiança e por me ter demonstrado que no percurso da carreira de cientista, além do conhecimento, precisamos ter uma boa dose de humanidade e persistência para lutar contra os afãs durante essa caminhada.

Aos meus coorientadores, Prof. **Afonso Mota Ramos** (DTA-UFV) e Prof.<sup>a</sup> **Jane Sélia Coimbra dos Reis** (DTA-UFV), pelo carinho, pelo excelente convívio, pelos ensinamentos e valiosa colaboração para a execução deste trabalho de pesquisa. Agradeço também pelo apoio financeiro concedido pelo CNPq (processo No. 473155/2013-3).

À Prof.<sup>a</sup> **Nilda de Fátima Ferreira Soares** (DTA-UFV) e ao Dr. **Éber Antônio Alves Medeiros** (DTA-UFV), pela gentil colaboração em nos disponibilizar equipamentos (para medidas reológicas, medidas de potencial  $\zeta$  e diâmetros médios de partículas em dispersões aquosas), alocados no Laboratório de Embalagens de Alimentos (DTA-UFV). Esse gesto foi fundamental para a realização deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> **Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal** (DTA-UFV), por ter gentilmente aceito avaliar este manuscrito da dissertação e compor a banca.

Ao Prof. **Luis Henrique Mendes da Silva** (DEQ-UFV), agradeço pelos ensinamentos úteis na disciplina de Físico-química de Superfícies e Sistemas Coloidais. Agradeço-lhe também, com carinho, por ter me ensinado que certas situações difíceis que não podiam ser mudadas, era para que eu fosse mudada. Como C.S. Lewis ha dicho: *“Si las heridas de tu hermano no te causan ningún dolor, tu enfermedad es más grave que la de él”*.

Ao meu médico psiquiatra, Dr. **Guilherme Gomes Batista** pela atenção e o carinho dedicado. Por se tornar o meu guia nos momentos em que limitei minhas capacidades. Também por me ajudar a tornar-me uma pessoa confiante e forte.

Aos colegas do Laboratório de Ciência de Produtos de Frutas e Hortaliças – **Ariana, Bruna, Daniele, Marcela, Paloma, Patrícia** – pela boa convivência, pela gentil colaboração de ter disponibilizado o espaço e equipamentos alocados nele para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Operações e Processos (**LOP**) e Laboratório de Estudos de Materiais Alimentares (**LEMA**) – **Andressa, Bruna, Guilherme, José Flávio, Kely, Lucas, Mara, Maurício, Michelle, Monique, Thomás, Toninho** – pela excelente convivência, pelo carinho, compartilhamento de conhecimento, experiências de vida e momentos de alegria.

Ao grupo **PADES** (Grupo de Investigación en Procesos Agroindustriales e Desarrollo Sostenible) e seu coordenador o Prof. **Jairo Guadalupe Salcedo Mendoza** pela concessão de recursos financeiros para o início do meu curso de mestrado. Também por incentivar o interesse pela carreira de cientista na comunidade Unisucreña.

Ao meu pai **Jesús Nieto**, minhas mães **Martha Galván** e **María Galván**, meus irmãos **Joha, Jesu** e **Maria**, meu sobrinho **Jero** e também muito especialmente a toda a família **Galván** pelo apoio, compreensão e amor incondicional. Obrigada pela confiança e paciência que depositaram em mim nos momentos bons e de turbulência, tudo isso foi um alicerce para alcançar meus objetivos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, para minha formação profissional e pessoal, meus mais sinceros agradecimentos.

## **BIOGRAFIA**

**ZOILA ROSA NIETO GALVÁN**, filha de Jesús Eduardo Nieto Blanco e Martha Cecilia Galván Galván, nasceu no dia 10 de agosto de 1992, em San Onofre, Sucre - Colômbia.

Em fevereiro de 2010 iniciou a graduação em Engenharia Agroindustrial, na Universidad de Sucre - Colômbia, concluída em dezembro de 2014. Durante a graduação fez estágio no laboratório de pesquisa de Biomoléculas e Bioprocessos no Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa.

Em março de 2015, ingressou no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência e Tecnologia de Alimentos, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa da dissertação em junho de 2017.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO 1: Introdução Geral.....	1
CAPÍTULO 2: Referencial Teórico e Estudo Bibliográfico.....	6
CAPÍTULO 3: Estudo Experimental.....	55
CAPÍTULO 4: Conclusão Geral.....	86
ANEXOS.....	88

## LISTA DE FIGURAS

### Referencial Teórico e Estudo Bibliográfico

<b>Figura 1.</b> Unidade monomérica da goma xantana.....	<b>8</b>
<b>Figura 2.</b> Ilustração esquemática e topográfica (AFM) da conformação estrutural desordenada de GX (2a) e renaturada de GX(2b).....	<b>10</b>
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática da origem molecular do comportamento de fluxo de soluções de goma xantana.....	<b>11</b>
<b>Figura 4.</b> Configuração geral da técnica DLS.....	<b>15</b>
<b>Figura 5.</b> Gráfico (a) das flutuações da intensidade da luz e (b) da função de correlação da intensidade com o tempo.....	<b>16</b>
<b>Figura 6.</b> Representação da dupla camada elétrica e a diferença de potencial elétrico na superfície de uma partícula coloidal .....	<b>18</b>
<b>Figura 7.</b> Princípio da técnica LDV para a determinação da mobilidade eletroforética.....	<b>19</b>
<b>Figura 8.</b> Fluido sob tensão de cisalhamento constante (modelo de placas paralelas).....	<b>22</b>
<b>Figura 9.</b> Classificação do comportamento reológico de fluidos.....	<b>23</b>
<b>Figura 10.</b> Fluidos com comportamento reológico independente do tempo.....	<b>24</b>
<b>Figura 11.</b> Curvas senoidais de tensão e resposta de deformação de um sólido perfeitamente elástico, líquido Newtoniano e um material viscoelástico.....	<b>27</b>

### Estudo Experimental

<b>Figure 1.</b> Rheograms of unsalted (control) and added of salts XG dispersions at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .....	<b>71</b>
<b>Figure 2.</b> $G'$ , $G''$ and $\tan \delta$ in frequency sweeps for control dispersion.....	<b>78</b>
<b>Figure 3.</b> $G'$ , $G''$ and $\tan \delta$ in frequency sweeps to added dispersions of salts.....	<b>79</b>

## ISTA DE TABELAS

### Referencial Teórico e Estudo Bibliográfico

<b>Tabela 1.</b> Efeitos de tratamentos físicos na estrutura e propriedades da goma xantana.....	<b>33</b>
<b>Tabela 2.</b> Estudos do efeito da adição sal.....	<b>37</b>
<b>Tabela 3.</b> Estudos comparativos e de interação da goma xantana com outros biopolímeros.....	<b>42</b>

### Estudo Experimental

<b>Table 1.</b> Concentration of salts to reach: $\mu= 50$ mM and $\mu=100$ mM.....	<b>63</b>
<b>Table 2.</b> pH, density, and refractive index of xanthan gum dispersions at $25.0 \pm 0.1$ °C.....	<b>67</b>
<b>Table 3.</b> Mean PDI and $\zeta$ potential of XG dispersions at $25.0 \pm 0.1$ °C.....	<b>69</b>
<b>Table 4.</b> Model and adequation parameters applied to adjust Power Law model to the experimental date of flow behavior evaluated for XG dispersions at $25.0 \pm 0.1$ °C.....	<b>72</b>
<b>Table 5.</b> Modulus elastic, viscous and tangent $\delta$ for the dispersions in fixed values of frequency ( $\omega$ ).....	<b>75</b>
<b>Table 6.</b> Model and adequation parameters applied to adjust Cox-Merz exponential model to dispersions.....	<b>76</b>

## RESUMO

GALVÁN, Zoila Rosa Nieto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2017. **Características estruturais e reológicas de dispersões aquosas de goma xantana sob influência de diferentes forças iônicas.** Orientador: Eduardo Basílio de Oliveira. Coorientadores: Afonso Mota Ramos e Jane Sélia dos Reis Coimbra.

O polissacarídeo goma xantana (GX) tem ganhado notável atenção e tem sido bastante estudado e frequentemente aplicado em formulações alimentícias, cosméticas, farmacêuticas, e até mesmo na indústria petrolífera. Com o objetivo de explorar ainda mais as funções desse polissacarídeo, muitos estudos têm se concentrado em verificar os efeitos de diversos tratamentos físicos e químicos, na relação estrutura-propriedades técnico-funcionais. Um dos tratamentos aplicados, vem sendo a adição de eletrólitos para mudar a força iônica do meio, que consiste no foco de estudo do presente trabalho de pesquisa. Em este estudo se pretendeu determinar as características físico-químicas e perfil reológico, de dispersões aquosas de goma xantana contendo sais de qualidade alimentar (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>) em concentrações calculadas de modo a se obter diferentes forças iônicas (50 mM e 100 mM). No estudo, foi determinado o efeito da blindagem eletrostática dos cations dos sais, nas cargas elétricas das cadeias da goma xantana, o que foi verificado pela diminuição em modulo da grandeza potencial zeta. Também em termos estruturais, foram identificadas duas distribuições de tamanho de partículas de goma xantana, cuja polidispersidade ou grau de heterogeneidade foi ligeiramente incrementado pela presença de sais divalentes (MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>). Esses aspetos estruturais geraram mudanças nos parâmetros reológicos avaliados para as dispersões. Especificamente, a viscosidade aparente foi ligeiramente diminuída para as dispersões contendo sais com cátions de maior raio atômico (K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>). O comportamento viscoelástico foi afetado pelos sais adicionados na maior força iônica (100 mM), sendo determinada a dispersão com a estrutura de um sólido elástico. Assim, o estudo pôde contribuir para se discutir e se compreender melhor como interações entre cadeias de goma xantana e diferentes cátions em meios aquosos levam a mudanças nas características reológicas desses meios.

## ABSTRACT

GALVÁN, Zoila Rosa Nieto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2017. **Structural and rheological characteristics of aqueous xanthan gum dispersion under influence of different ionic strengths.** Advisor: Eduardo Basílio de Oliveira. Co-advisors: Afonso Mota Ramos and Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Xanthan gum (XG) has received great attention, extensively studied and often applied in food, cosmetic, pharmaceutical formulations, and even in the oil industry. In order to further explore techno-functionalities of this polysaccharide, some studies have focused on verifying the effects of physical and chemical modifications on XG structure-function relationships. One of such modifications is the addition of electrolytes to change the ionic strength of the medium, which is the study focus of this research work. Here, we aimed to determine physicochemical and rheological characteristics of aqueous dispersions of XG, containing food grade salts (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>) at concentrations adequately chosen to obtain different ionic strengths (50 mM and 100 mM). The electrostatic shielding effect of salts cations on the electrical charges of the XG chains was evaluated through zeta potential analyses. Also, in structural terms, two size distributions of XG particles were identified, whose polydispersity or degree of heterogeneity was slightly increased by the presence of salts formed by bivalent cations (MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>). These structural aspects generated changes in the rheological parameters evaluated for the dispersions. Specifically, the apparent viscosity was slightly decreased for the dispersions containing salts with cations of greater atomic radius (K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>). The viscoelastic behavior was affected by the salts added at the highest ionic strength (100 mM). In such media, the material behaved as an elastic solid. From the study, it was interesting to have identified which characteristics of the salts present were preponderant in the generation of changes in the properties of XG dispersions. In this way, this study contributed to discuss and to understand how interactions between XG chains and different cations in aqueous media engender changes in rheological characteristics of such media.

# CAPÍTULO 1

## Introdução Geral

Polissacarídeos são um grupo de biopolímeros de cadeias longas (em geral, grau de polimerização > 100), constituídos por resíduos de monossacarídeos unidos covalentemente por ligações O-glicosídica. Apresentam características estruturais (p. ex. grupamentos eletricamente carregáveis ou não, conformação da cadeia, presença e abundância de ramificações, grau de polimerização) variáveis segundo a sua natureza intrínseca e sua fonte específica de obtenção. Essas características estruturais, por sua vez, lhe conferem grande diversidade de propriedades físico-químicas quando estão dispersos em meios aquosos (IZYDORCZYK, CUI & WANG, 2005<sup>1</sup>).

A dispersibilidade dos polissacarídeos em meios aquosos é determinada pelo balanço de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, entre as moléculas de água e os grupos funcionais (hidroxilas, carboxilas, aminas etc.) do biopolímero (WANG & CUI, 2005<sup>2</sup>). De um ponto de vista termodinâmico, se as interações biopolímero-água forem globalmente mais favoráveis que as interações biopolímero-biopolímero, a formação da dispersão é favorecida. Assim sendo, fatores intrínsecos, como a distribuição de massas moleculares e a flexibilidade molecular dos polissacarídeos, influenciam diretamente sua dispersibilidade em meios aquosos. Além disso, fatores extrínsecos como a temperatura, o pH e a força iônica do meio (modulada pelo tipo e pela concentração de eletrólitos) também exercem influência não negligenciável sobre a dispersibilidade dos polissacarídeos.

Esses aspectos de dispersibilidade são de grande relevância, pois somente depois de dispersas as biomacromoléculas podem ter suas propriedades técnico-funcionais exploradas. No caso dos polissacarídeos, destacam-se as propriedades gelificante (que pode ser explorada com finalidade puramente sensorial ou de carregamento + liberação controlada de pequenas moléculas) e espessante (que pode ser explorada com finalidade puramente sensorial ou estabilizante). Disso, é fácil depreender que essas propriedades são cruciais para se formular produtos com características de textura específicas, estabilidade física melhorada, ou funcionalidades inovadoras.

---

<sup>1</sup> IZYDORCZYK, M.; CUI S. W. & WANG, Q. Polysaccharide Gums: Structures, Functional Properties, and Applications. Em: CUI S. W., ed., Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications. Florida: CRC Press, 2005. Cap. 6, p. 269-313.

<sup>2</sup> WANG, Q. & CUI, S. W. Understanding the Physical Properties of Food Polysaccharides. Em: Em: CUI S. W., ed., Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications. Florida: CRC Press, 2005. Cap. 4, p. 168-224.

Nesse contexto, nas três últimas décadas pesquisadores acadêmicos e industriais têm focado no estudo, produção, caracterização e comercialização de polissacarídeos. Em particular, os polissacarídeos de origem microbiana – por exemplo, goma xantana (bactéria: *Xanthomonas campestris*), goma gelana (bactéria: *Sphingomonas elodea*), dextrana (bactéria: *Leuconostoc sp.*, *Lactobacillus sp.* e *Streptococcus sp.*) e goma welana (*Alcaligenes*) – têm recebido atenção pela amplitude de suas aplicabilidades tecnológicas e por algumas vantagens comparadas a polissacarídeos de fontes vegetais, animais ou extraídos de algas (OLIVEIRA, 2013<sup>3</sup>). Essas vantagens incluem sua não dependência de fatores sazonais para a produção (já que são produzidas industrialmente em biorreatores), o custo relativamente baixo dos substratos usados para sua produção e a menor variabilidade (logo, melhor reprodutibilidade) das suas propriedades de interesse.

Um dos polissacarídeos de origem microbiana extensivamente estudado, comercializado e utilizado é a goma xantana (GX), um heteropolissacarídeo descoberto pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), que teve sua produção em escala piloto iniciada no começo do ano de 1960. Segundo um estudo de mercado feito por SHARMA (2015<sup>4</sup>), as maiores produções de GX são nos Estados Unidos, na Áustria, na França e na China. No Brasil informações acerca da produção de GX são escassas e praticamente toda a GX consumida no país, pelas indústrias de alimentos e de petróleo provem de países como China, França e Estados Unidos. Segundo estimativas do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICE, 2010) US\$26 milhões seriam necessários para importar 7.200 toneladas de GX para o Brasil (SOUZA, et al., 2012<sup>5</sup>).

A GX é obtida por fermentação aeróbica pela bactéria *Xanthomonas campestris*, podendo utilizar como substratos diversas fontes de carbono (p. ex. glucose, sacarose, soro ácido de leite, soro de queijo, melão de cana, resíduos de polpa de beterraba,

---

<sup>3</sup> OLIVEIRA, S. A. Dextrana: revisão sobre uso e possíveis aplicações industriais. Rio Claro, 2013. 46 f. Trabalho de conclusão de curso-Bacharel em Ciências Biológicas - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

<sup>4</sup> SHARMA, A. Xanthan gum market: Industry growth and forecasts to 2020. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/xanthan-gum-market-industry-growth-forecasts-2020-anurag-sharma>>. Acesso em: 4 de maio de 2016.

<sup>5</sup> SOUZA, M. J. D.; DRUZIAN, J. I.; FERREIRA, P. F. & RODRIGUEZ, S. R. Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 8, p. 1761-1776, 2012.

milho, amido de mandioca) (PALANIRAJ & JAYARAMAN, 2011<sup>6</sup>). Possui uma grande capacidade de aumentar a consistência de meios fluidos aquosos, mesmo em concentrações mássicas muito pequenas (da ordem de 0,1 %), sendo por isso um dos agentes espessantes mais utilizados nas áreas alimentícia, farmacêutica, química, cosmética e mesmo petroquímica.

Há alguns estudos publicados que visaram compreender e controlar as propriedades técnico-funcionais de GX em meios aquosos. Em alguns desses estudos, modificações de propriedades físico-químicas do meio, como temperatura (NAJI, RAZAVI & KARAZHIYAN, 2012<sup>7</sup>; GULREZ et al., 2012<sup>8</sup>), pressão (EREN, SANTOS & CAMPANELLA, 2015<sup>9</sup>; LANEUVILLE, TURGEON & PAQUIN, 2013<sup>10</sup>), pH (LIU et al., 2012<sup>11</sup>) presença de outros biopolímeros (GRISEL et al., 2015<sup>12</sup>; DESPLANQUES et al., 2014<sup>13</sup>) e o efeito de alguns sais (XU et al., 2015<sup>14</sup>; BRUNCHI, MORARIU & BERCEA, 2014<sup>15</sup>) foram avaliadas a fim de se verificar se tais modificações levam à atenuação ou ao reforço das propriedades espessantes da GX. Todavia, nossa análise indicou que o efeito da força iônica do meio sobre as propriedades da GX, modificada tanto pela concentração quanto pelo tipo de sais, ainda permanece carente de uma caracterização mais detalhada e de correlações mais aprofundadas entre características estruturais da GX no meio e propriedades reológicas

---

<sup>6</sup> PALANIRAJ, A. & JAYARAMAN, V. *Production, recovery and applications of xanthan gum by Xanthomonas campestris*. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 1-12, 2011.

<sup>7</sup> NAJI, S.; RAZAVI, M. A. S. & KARAZHIYAN, H. *Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (Lepidium sativum) and xanthan gums: A comparative study*. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 75-81, 2012.

<sup>8</sup> GULREZ, K. H. S.; AL-ASSAF, S.; FANG, Y.; PHILLIPS, O. G. & GUNNING, P. A. *Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments*. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1235-1243, 2012.

<sup>9</sup> EREN, M. N.; SANTOS, H. S. P. & CAMPANELLA, O. *Mechanically modified xanthan gum: Rheology and polydispersity aspects*. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 475-484, 2015.

<sup>10</sup> LANEUVILLE, I. S.; TURGEON, L. S. & PAQUIN, P. *Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 2327-2336, 2013.

<sup>11</sup> LIU, L.; ZHAO, Q.; LIU, T.; LONG, Z.; KONG, J. & ZHAO, M. *Sodium caseinate/xanthan gum interactions in aqueous solution: Effect on protein adsorption at the oil/water interface*. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p.339-346, 2012.

<sup>12</sup> GRISEL, M.; AGUNI, Y.; RENO, F. & MALHIAC, C. *Impact of fine structure of galactomannans on their interactions with xanthan: Two co-existing mechanisms to explain the synergy*. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 449-458, 2015.

<sup>13</sup> DESPLANQUES, S.; GRISEL, M.; MALHIAC, C. & RENO, F. *Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution*. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 181-188, 2014.

<sup>14</sup> XU, L.; DONG, M.; GONG, H.; SUN, M. & LI, Y. *Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures*. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 147-154, 2015.

<sup>15</sup> BRUNCHI, C. E.; MORARIU, S. & BERCEA, M. *Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, p. 512-519, 2014.

das dispersões aquosas correspondentes. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo dar uma contribuição adicional nessa área do conhecimento, por meio de uma investigação das características estruturais moleculares de GX em dispersões aquosas, contendo como cossolutos diferentes sais relevantes para a indústria alimentar (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>), e em diferentes forças iônicas ( $\mu=50$  Mm e  $\mu=100$  Mm), além de correlacionar essas características com as propriedades reológicas dessas dispersões. A presente dissertação foi assim estruturada:

- i) Um capítulo em que se apresenta um referencial teórico e um estudo bibliográfico sobre a goma xantana, abrangendo dados sobre sua estrutura, propriedades físicas em meios aquosos e uma abordagem dos conceitos de reologia (Capítulo 2).
- ii) Um capítulo estruturado como manuscrito de artigo, no qual é descrita a parte experimental deste trabalho de pesquisa. Aqui, foi feito um detalhamento da metodologia empregada para a caracterização da GX, o preparo das dispersões e as técnicas analíticas empregadas. Também foram detalhados: os resultados acerca das características estruturais da GX dispersa (diâmetro médio e potencial  $\zeta$  das partículas); as características reológicas das dispersões (estudadas por ensaios de comportamento ao escoamento e por ensaios dinâmico-oscilatórios); discussões sobre correlações entre características estruturais da GX e propriedades reológicas de suas dispersões (Capítulo 3).
- iii) Um capítulo como conclusão geral, detalhando sobre aspectos chaves na literatura que motivaram a realização do presente trabalho, também as características evidenciadas na parte experimental e uma perspectiva de estudo com outras técnicas que auxiliam na elucidação das mudanças conformacionais da goma xantana (Capítulo 4).

## CAPÍTULO 2

# Referencial Teórico

## E

# Estudo Bibliográfico

## 1. GOMA XANTANA

### 1.1 Origem e produção industrial

O polissacarídeo goma xantana (GX) foi descoberto pela equipe de Allene Jeanes no ano 1950, durante o desenvolvimento de um programa da USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) dedicado à pesquisa de microrganismos para biopolímeros. A GX foi a primeira de uma geração de polissacarídeos produzidos por biotecnologia e, na época, era referido pelo codinome **B-1459** (HUBLIK, 2012). A produção comercial de GX iniciou-se dez anos após o seu descobrimento e o Grupo Kelco (hoje, CPKelco) foi a primeira companhia a produzi-la em grandes quantidades, a partir de 1961. Depois de rigorosos testes toxicológicos e estudos de segurança, a GX recebeu permissão para o uso em alimentos em 1969 pelo Food and Drug Administration (FDA), órgão de administração de alimentos e medicamentos nos EUA (PRADELLA, 2006). Na Europa foi aprovada para ser usada em alimentos em 1974 e incluída na lista Europeia dos agentes espessantes e gelificantes legalmente permitidos com o código E415 (STEPHEN, PHILLIPS & WILLIAMS, 2006). No Brasil desde 1965 foi permitida a adição de GX nos alimentos, pelo Decreto lei nº55.871 da Legislação Brasileira de Alimentos (PRADELLA, 2006). A GX é um exopolissacarídeo sintetizado na superfície da parede celular da bactéria fitopatogênica *Xanthomonas campestris* durante seu ciclo normal de vida. A produção industrial desse biopolímero é realizada em processo descontínuo, que inicia com a inoculação da cepa selecionada do microrganismo em um meio estéril contendo matérias primas que constituem fontes de carbono (p. ex. glicose, sacarose, melão de cana de açúcar, soro de queijo, resíduos de polpa de beterraba, amido de mandioca, amido parcialmente hidrolisado de milho e arroz), a fonte de nitrogênio (p. ex. nitrato, amônio, glutamato, nitrato de amônio inorgânico) (PALANIRAJ & JAYARAMAN, 2011) e traços de minerais (p.ex. sulfato de magnésio, fosfato de potássio) (URLACHER & NOBLE, 1997). Depois da inoculação, a fermentação é continuada por 3 dias a 30 °C. Após a fermentação, o caldo é esterilizado e a GX é então recuperada por precipitação com álcoois (como o etanol, o metanol ou o isopropanol) (PALANIRAJ & JAYARAMAN, 2011), seguida de secagem e moagem para minimizar a granulometria do pó (SWORN, 2009).

## 1.2 Estrutura e conformação molecular

A goma xantana (GX) é um heteropolissacarídeo aniônico, cuja denominação bioquímica é  **$\beta$ -(1→4)-D-manopiranosil-(4,6-O-piruvil)- $\beta$ -(1→2)-D-glucorônico- $\alpha$ (1→3)-D-manopiranosil-(6-O-acetil)-3-O- $\beta$ -(1→4)-D-glicopiranoose**.

Sua estrutura molecular, representada na Figura 1, consiste de uma cadeia principal de resíduos de glicose unidos por ligações  $\beta$ -(1→4), contendo uma cadeia lateral trissacarídica a cada dois resíduos de glicose. A cadeia substituinte é composta por uma manose interna acetilada unida à cadeia principal na posição O-3, pelo grupamento ácido glucurônico e uma manose terminal com um ácido pirúvico ligado a um acetal 4,6-cíclico (DAMODARAM & PARKIN, 2017).

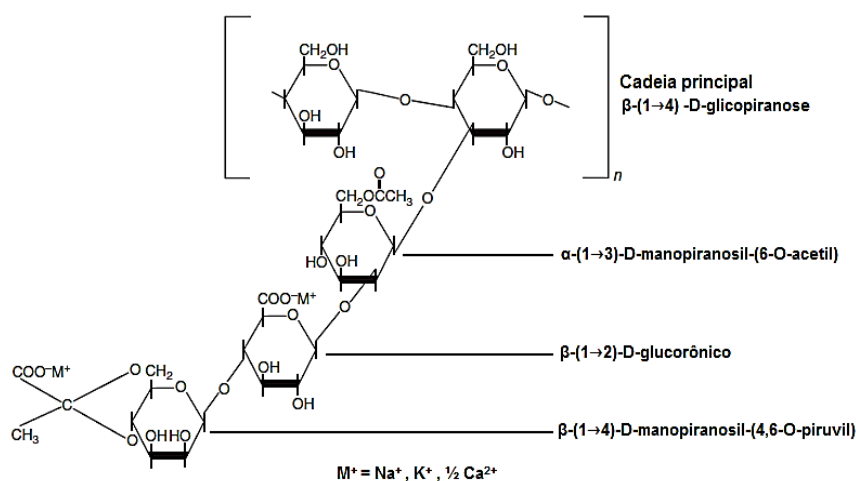


Figura 1. Unidade monomérica da goma xantana. Fonte: HUBLIK (2012).

As cadeias laterais correspondem a uma proporção de aproximadamente 60% da massa da molécula de GX; sendo por isso que as propriedades físico-químicas únicas desse biopolímero lhe são atribuídas. A solubilização completa das cadeias poliméricas, mesmo em água fria é uma das características conferidas graças à natureza polieletrólítica das ramificações. Em geral, a massa molecular média da goma xantana é elevada, na ordem de  $2,0 \cdot 10^6$  Da, e o biopolímero se caracteriza por ter baixa polidispersidade (URLACHER & NOBLE, 1997).

Fatores como a temperatura, a força iônica e o estresse mecânico gerado no processamento de materiais contendo este polissacarídeo podem induzir mudanças na conformação das cadeias e na massa molecular média de GX, e os efeitos disso são notados nas suas propriedades em soluções (a serem abordadas em seções subsequentes).

Resultados de estudos que trataram da conformação das cadeias de GX foram compilados por SWORN (2009). Pela aplicação da técnica de difração de raios X, foi observado que no estado sólido as cadeias adotam uma conformação helicoidal, tendo as hélices um passo de ~4,7 nm (~0,94 nm por cadeia principal de dissacarídeo). A estabilidade dessa conformação molecular foi atribuída à presença de ligações de hidrogênio que permitem que as cadeias laterais se disponham em volta da cadeia principal. Também foi relatado que, em soluções aquosas, essas macromoléculas se comportam como hélices rígidas, sem negligenciar a existência de dupla e tripla hélice, que podem permitir interação com outras moléculas poliméricas e formar complexos. Em meios aquosos a temperaturas mais elevadas que a ambiente, a GX pode sofrer uma transição conformacional, passando a apresentar uma estrutura molecular mais flexível e, conseqüentemente, menos ordenada. Duas conformações da estrutura ordenada da GX foram descritas: uma nativa (conformação “A”) e uma renaturada (conformação “B”). Essas duas conformações possuem a mesma massa molecular, mas a conformação B gera no meio viscosidades mais elevadas em relação à conformação A na mesma concentração mássica. A transição conformacional da estrutura nativa para a desnaturada é irreversível, ao passo que da forma renaturada à desnaturada a transição é reversível (URLACHER & NOBLE, 1997).

GULREZ et al. (2012) aplicaram a técnica de microscopia de força atômica (AFM) e observaram dois modelos conformacionais para as moléculas de GX: no primeiro, predomina a conformação com um formato de espiral randômico em que as cadeias lineares foram menos pronunciadas e apresentaram maior flexibilidade (Figura 2a). Já no segundo modelo, as cadeias apresentam conformação helicoidal renaturada, constituída por estruturas rígidas com aparência relativamente linear e regiões da cadeia com estrutura helicoidal dupla mais flexível (Figura 2b).

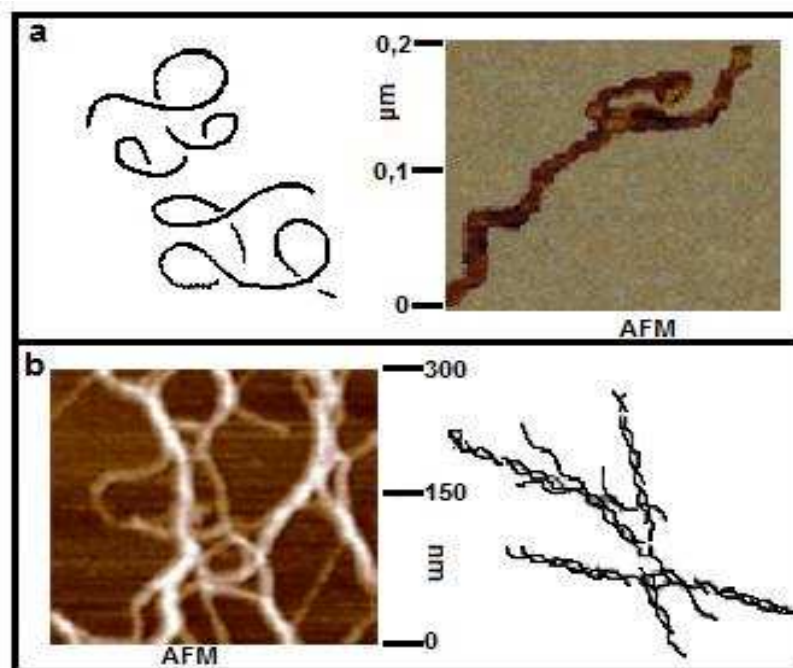


Figura 2. Ilustração esquemática e topográfica (AFM) da conformação estrutural desordenada de GX (2a) e renaturada de GX (2b). Fonte: GULREZ et al. (2012).

### 1.3 Propriedades reológicas de sistemas aquosos contendo goma xantana

A GX gera altas viscosidades em meio aquoso, mesmo a baixas concentrações mássicas (da ordem de  $\sim 0,1\%$ ), e é essa característica que lhe tornou conhecida como um dos mais potentes espessantes alimentícios (SAHA & BHATTACHARYA, 2010). Além disso, meios aquosos contendo GX apresentam uma diminuição da viscosidade quando mecanicamente solicitados (incremento da taxa de deformação), o que corresponde ao comportamento pseudoplástico (OCHOA et al., 2000). Estruturalmente, essas características reológicas podem ser atribuídas a dois fatores: i) à rigidez das moléculas do biopolímero, que adotam uma geometria semelhante a hastes; e ii) a massa molecular elevada. Na Figura 3 são mostrados, de forma esquemática, o comportamento da viscosidade aparente ( $\eta; Pa \cdot s$ ) e da classificação reológica de soluções de GX em função da taxa de deformação aplicada ( $\dot{\gamma}; s^{-1}$ ), juntamente com modelos da variação da disposição das cadeias poliméricas nas diferentes condições hidrodinâmicas.

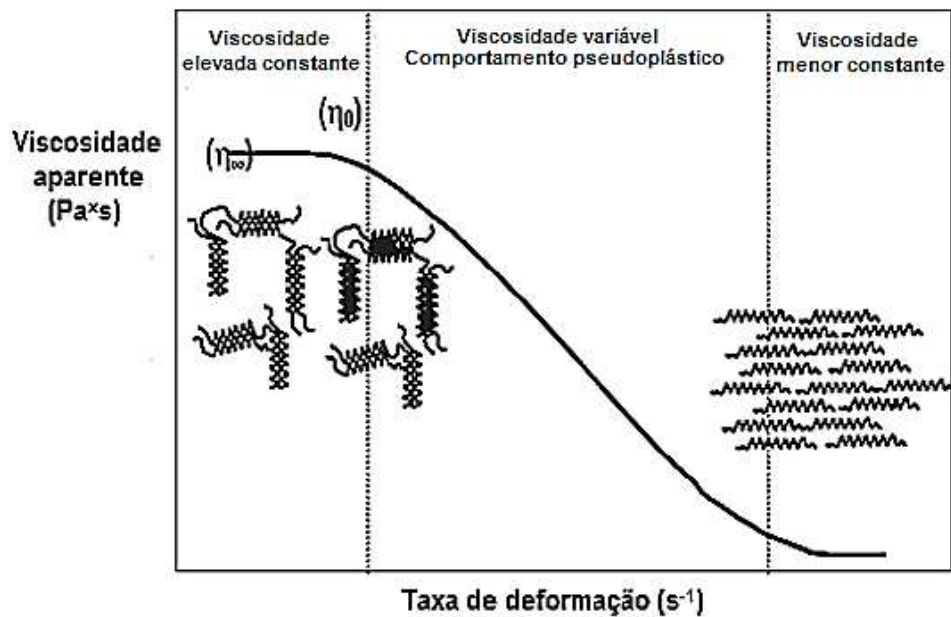


Figura 3. Representação esquemática da origem molecular do comportamento de fluxo de soluções de goma xantana. Fonte: SWORN (2009).

Conforme mostrado na Figura 3, a baixas taxas de deformação ( $\dot{\gamma} < 0,1 \text{ s}^{-1}$ ), não há um desenovelamento significativo expressivo da estrutura e a viscosidade tende a se manter elevada e aproximadamente constante. Submetidas a valores intermediários de taxa de deformação ( $0,1 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$ ), as soluções apresentam comportamento pseudoplástico, como consequência do enfraquecimento das interações que favorecem a associação das cadeias. Por fim, a taxas de deformação elevadas ( $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$ ), o efeito do cisalhamento sobre as cadeias já desenoveladas de GX é pouco significativo, mantendo-se a viscosidade novamente constante, mas a valores consideravelmente reduzidos (CHOPPE et al., 2010; SWORN, 2009).

Nessas condições, as cadeias desenoveladas formam redes ordenadas, que alguns autores denominam “géis fracos” (RAO, 2014; SWORN, 2010; URLACHER & NOBLE, 1997; XU et al., 2013) apesar de essa nomenclatura ser controversa [pois um gel se define como um material semissólido estruturado e, em ensaios dinâmico-oscilatórios, apresenta o módulo elástico maior do que o módulo viscoso ( $G' > G''$ )] (VILGIS, 2015). Segundo RAO (2014), dispersões de GX são tradicionais exemplos do comportamento viscoelástico “gel fraco”.

Este comportamento se caracteriza pelos módulos dinâmicos ( $G'$  e  $G''$ ) apresentarem alta dependência em relação a frequência e menor diferença entre os valores dos módulos, o qual é atribuído a uma condição de relaxamento na estrutura. Propriedades reológicas de GX em soluções aquosas com variações de temperatura, pH e presença de sais (eletrólitos) têm sido descritas na literatura. De forma resumida, à medida que se aumenta a temperatura, a viscosidade das soluções deste biopolímero diminui, e esse comportamento é reversível na faixa de temperaturas de 20-70-20 °C. Durante o aquecimento [115 °C / 30 minutos (GLICKSMAN, 1982; NAJI, RAZAVI, KARAZHIYAN, 2012); 80 °C (HATAKENAKA, LIU & NORISUYE, 1987; DIAZ, VENDRUSCOLO, C. T. & VENDRUSCOLO, J. S., 2004); 10-90 °C (URLACHER & NOBLE, 1997)], a estabilidade da consistência das dispersões de GX na presença de sais é fortemente mantida, ao comparar com outros biopolímeros, podendo reter quase integralmente o valor de viscosidade inicial. O efeito específico do sal vai depender da concentração de GX em solução: em baixas concentrações de GX (abaixo de 0,3%), a viscosidade diminui ligeiramente quando uma pequena concentração de sal é adicionada (1% de KCl), o que pode ser atribuído à atenuação das forças de repulsão eletrostáticas intermoleculares devido à presença de contra íons (SWORN, 2010). Se, por outro lado, a concentração de GX é maior (acima de 0,3%) em um valor fixo de 1% de KCl ou NaCl (DIAZ, VENDRUSCOLO, C. T., VENDRUSCOLO, J. S., 2004; SWORN, 2009), a interação entre as moléculas poliméricas aumenta devido à depleção de moléculas de água, que passam a solvatar preferencialmente os íons do sal, e conseqüentemente observa-se um aumento na viscosidade da solução.

## **2. POLISSACARÍDEOS EM DISPERSÕES AQUOSAS**

### **2.1 Generalidades**

Sistemas aquosos contendo polissacarídeos e outras macromoléculas como as proteínas constituem dispersões coloidais. Segundo LOPES (2015), as dispersões coloidais são sistemas visualmente homogêneos em que as moléculas do polissacarídeo além de interagir com as moléculas do solvente, interagem entre si; formando-se assim domínios hidrodinâmicos cujas propriedades termodinâmicas interfaciais e suas variações regem as propriedades termodinâmicas desses sistemas

(propriedades óticas, eletrocinéticas, potenciais termodinâmicos, etc.). As soluções mesmo que também sejam formadas como misturas homogêneas (monofásica), estão constituídas por espécies químicas ou moléculas que apenas interagem com o solvente. Já neste estudo os sistemas aquosos contendo o polissacarídeo goma xantana é denominado como dispersão, considerando que essa macromolécula em meios aquosos forma esses sistemas coloidais.

Polissacarídeos dispersos em meios aquosos permitem dilucidar suas propriedades técnico-funcionais de interesse (p. ex. espessantes, estabilizantes ou gelificantes). As características inerentes à estrutura química e conformação molecular dos polissacarídeos, bem como as propriedades físico-químicas do meio aquoso são as que condicionam a ocorrência de ditas propriedades relevantes para as mais diversas indústrias.

A capacidade de dispersibilidade dos polissacarídeos tem sido categorizada em função das condições térmicas de dispersão. Assim, se tem polissacarídeos facilmente solúveis que podem ser dissolvidos em água fria; os intermediariamente solúveis que somente podem ser dissolvidos em água quente e os insolúveis que não podem ser dissolvidos nem mesmo em água quente (WANG & WOOD, 2006). A faixa de concentração dos polissacarídeos possibilita ou não em certo grau a associação/interação das moléculas quando estão em soluções/dispersões. Em baixas concentrações esses sistemas aquosos se encontram em um estado de diluição, em que as moléculas de água se reorganizam na interface polissacarídeo-água, e essas entidades de forma independente contribuem para a ocorrência das propriedades físicas do meio. Assim que esses sistemas aquosos diluídos sejam aptos para estimar características moleculares como a massa molecular e a sua distribuição, a conformação molecular e os aspectos de interação. Na medida em que a concentração for aumentada a associação entre as moléculas é favorecida, sendo sobrepostas devido a menor disponibilidade das moléculas de água para solvatá-las. Neste ponto a concentração atinge um valor crítico ( $C^*$ ), que se for ultrapassado, as cadeias do polissacarídeo interagem até o ponto em que se dá a formação de estruturas como redes; essas soluções/dispersões são denominadas como semi-diluídas. No estado em que as soluções/dispersões estão concentradas ( $C \gg C^*$ ), as cadeias dos polissacarídeos são induzidas a precipitar, colidir ou formar estruturas moleculares colapsadas (WANG & CUI, 2005).

A dispersibilidade é favorecida pelo balanço de interações intermoleculares entre as moléculas de água e os polissacarídeos, bem como por aspectos como a conformação estrutural e a massa molecular.

Os grupos funcionais (hidroxilas, carboxilas, amins etc.) presentes ao longo das cadeias do polissacarídeo interagem com as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Esse tipo de ligações consiste em interações atrativas de curto alcance, em que os dois átomos de hidrogênio proveem locais de carga positiva para se ligar covalentemente com dois átomos eletronegativos. As ligações de hidrogênio são de caráter exotérmico, relativamente fortes (na ordem de ~10-40 kJ/mol) e podem ser enfraquecidas por efeitos do incremento da temperatura. Essas ligações desempenham um papel muito importante para a formação de complexos intermoleculares, a serem criadas entre um biopolímero neutro e um carregado ou também entre dois biopolímeros neutros. Já nos complexos intramoleculares, as ligações de hidrogênio participam do dobramento/desdobramento, assim como da conformação helicoidal dos polissacarídeos (SEMENOVA & DICKINSON, 2010).

Polissacarídeos com menor regularidade (ou menor uniformidade na sequência das unidades monoméricas e das ligações glicosídicas) na estrutura molecular apresentam maior flexibilidade das cadeias que favorece a dispersibilidade. A razão disso é que se evita a formação de estruturas mais compactadas que impedem a hidratação efetiva das cadeias. A presença de ramificações e grupos ionizáveis (carboxilatos COO<sup>-</sup> ou sulfatos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) diminui a associação entre as moléculas pelo impedimento estérico e repulsão eletrostática respectivamente, constituindo-se assim em barreiras físicas que possibilitam a disponibilidade das cadeias para serem solvatadas. Um outro fator molecular é o volume teórico que ocupa um polissacarídeo quando se desloca no meio aquoso, que depende da massa molecular e o grau de polimerização desses biopolímeros. Essa característica afeta a taxa de dispersão dos polissacarídeos; sendo menor para aqueles com massa molecular elevada, devido ao maior tempo para o desagregamento das partículas ou a difusão dessas para o bulk da solução/dispersão (WANG & CUI, 2005).

## 2.2 Medidas de tamanho de polissacarídeos em dispersões aquosas

Um outro parâmetro que também nos permite aferir as dimensões das moléculas dos polissacarídeos é o raio hidrodinâmico, cujas características e técnica de medição serão abordadas nesta seção. O raio hidrodinâmico de uma partícula é o raio de uma esfera hipotética, a qual representa as moléculas biopoliméricas solvatadas pelas moléculas de água. Essa entidade se desloca com a mesma velocidade daquelas partículas do meio dispersante que também se encontram em movimento durante a medição. A técnica de espalhamento dinâmico de luz ou DLS (Dynamic Light Scattering) é utilizada para o estudo do tamanho e distribuição do tamanho das macromoléculas em sistemas aquosos diluídos (WANG & CUI, 2005). O fundamento da técnica DLS é representado na Figura 4.

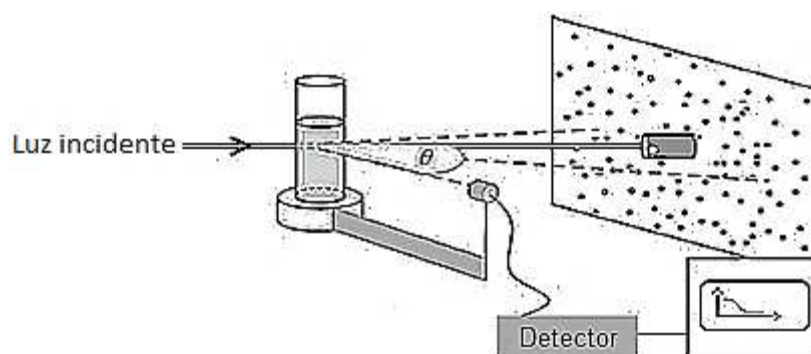


Figura 4. Configuração geral da técnica DLS. Fonte: EISER (2014).

Na Figura 4, a luz que atravessa a dispersão diluída é bloqueada e espalhada pelas partículas em movimento Browniano, ou seja, que se encontram deslocando aleatoriamente devido as constantes colisões moleculares no meio aquoso. A intensidade da luz dispersa flutua, aumentando ou diminuindo em diferentes frequências, em função do tamanho da partícula que a dispersou. Na prática um detector mede a rapidez dessas flutuações no tempo, a partir da qual é construída a função normalizada da correlação da intensidade com o tempo,  $g_x(t)$ , (Equações 1 e 2) (GILLIS et al., 2015).

$$g^{(2)}(t) = \langle i(0)i(t) \rangle = A + (Bg_1(t))^2 \quad (1)$$

$$g_1(t) = Be^{-\Gamma t} \quad (2)$$

Das funções de correlação,  $A$  e  $B$  são constantes com valores perto de 1.  $\Gamma$  é a taxa de decaimento de  $g^{(2)}(t)$  no tempo,  $i$  é a intensidade da dispersão da luz, que é medida e comparada em um tempo inicial  $i(0)$  e um tempo final  $i(t)$ , por meio das flutuações que resultam do movimento das partículas dispersas (vide Figura 5a), e logo correlacionadas ( $g^{(2)}(t)$ ,  $g_1(t)$ ) em função do tempo (vide gráfico plotado na Figura 5b).

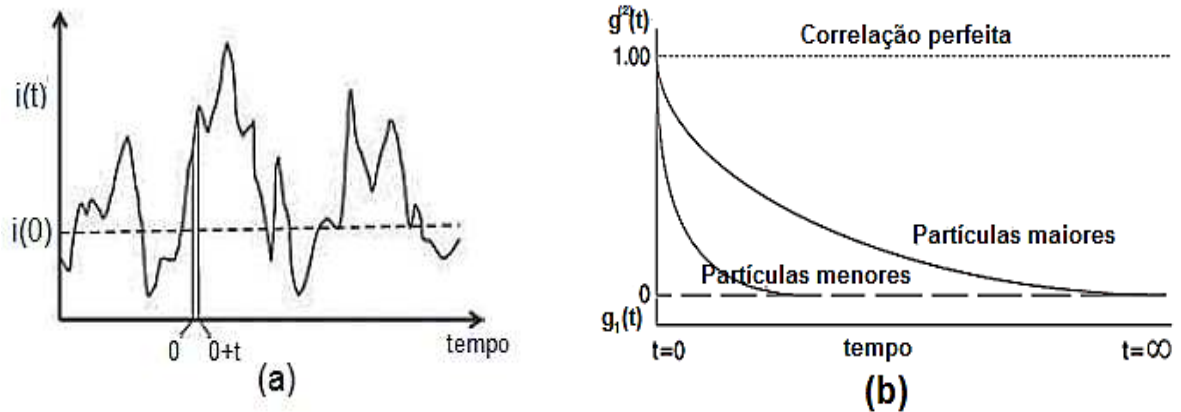


Figura 5. Gráfico (a) das flutuações da intensidade da luz e (b) da função de correlação da intensidade com o tempo. Fonte: EISER (2014).

A grandeza  $\Gamma$  é medida várias vezes e o valor médio é usado para determinar o coeficiente de difusão,  $D$  ( $nm^2 \cdot s^{-1}$ ), pela Equação 3 (MORRIS, ADAMS & HARDING, 2014).

$$\Gamma = q^2 D \quad (3)$$

Em que,  $q$  é o vetor de onda de luz. O coeficiente de difusão,  $D$  ( $nm^2 \cdot s^{-1}$ ) permite calcular o raio hidrodinâmico das partículas dispersas por meio da equação Stokes- Einstein (Equação 4).

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r_H} \quad (4)$$

Em que,  $T$  ( $K$ ) é a temperatura,  $R$  é a constante dos gases ( $8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $\eta$  é a viscosidade do meio ( $Pa \cdot s$ ),  $N_A$  é a constante de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23} mol^{-1}$ ),  $r_H$  é o raio hidrodinâmico ( $nm$ ) (EISER, 2014).

A distribuição de tamanhos de moléculas ou partículas é outra propriedade dos biopolímeros em dispersões aquosas. Essa característica das dispersões é representada pelo índice de polidispersidade ou como recomendado pela IUPAC, índice de dispersidade ou dispersidade (NOBBMANN, 2014). Em GILBERT et al. (2009), o índice de dispersidade ou de heterogeneidade é definido como a magnitude da distribuição da massa molecular ou do grau de polimerização de uma dispersão biopolimérica, e pode ser calculado pelas Equações 5 e 6.

$$\mathfrak{D}_M = \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_n} \quad (5)$$

$$\mathfrak{D}_X = \frac{\bar{X}_W}{\bar{X}_n} \quad (6)$$

Em que  $\mathfrak{D}_M$  e  $\mathfrak{D}_X$  (*adimensional*) é a dispersidade da massa molecular e do grau de polimerização respectivamente;  $\bar{M}_W$  e  $\bar{M}_n$  ( $Da$ ) é a massa molecular média em massa e número respectivamente,  $\bar{X}_W$  e  $\bar{X}_n$  (*monômeros/molécula*) é o grau de polimerização médio em massa e número respectivamente (GILBERT, et al., 2009).

Com a aplicação da técnica DLS o índice de dispersão (PDI) pode ser determinado como o quadrado da razão do desvio padrão e o diâmetro médio de cada pico da distribuição (Equação 7).

$$PDI = \left(\frac{\sigma}{d}\right)^2 \quad (7)$$

Em que  $\sigma$  ( $nm$ ) é o desvio padrão ou largura do pico e  $d$  ( $nm$ ) é o diâmetro médio do pico (NOBBMANN, 2015). A grandeza PDI é adimensional e segundo NOBBMANN (2014) uma dispersão “monodispersa” ou uniforme possui valores de  $PDI < 0,1$ . No caso de a dispersão ser “polidispersa”, apresenta valores de PDI na faixa de 0,1 até 0,4 para uma heterogeneidade moderada e  $PDI > 0,4$  para uma ampla heterogeneidade. Considerando-se o termo de uniformidade à ausência de material de

diferente tamanho na dispersão, e o contrário seria para a heterogeneidade da dispersão.

### 2.3 Propriedades eletrocinéticas de polissacarídeos em dispersões aquosas

A presença de cargas em dispersões aquosas de polissacarídeos garante a ocorrência das propriedades eletrocinéticas, o que traz informações a respeito de um dos mecanismos que contribui para a estabilidade desses sistemas. A ionização dos grupos funcionais (carboxilatos  $\text{COO}^-$ , aminas  $\text{NH}_3^+$  ou sulfatos  $\text{SO}_4^{2-}$ ) presentes na estrutura química de polissacarídeos é o precursor para a existência das cargas neles. Também é possível alterar as cargas presentes nas superfícies, com a modificação do pH ou adição de espécies químicas iônicas como sais ou surfactantes às dispersões. Para verificar a ocorrência das propriedades eletrocinéticas, um campo elétrico é aplicado a uma dispersão contendo partículas coloidais carregadas. Como consequência disso, a fase contínua (solvente) se desloca com movimento tangencial (ou cisalhante) em relação à fase dispersa (partículas carregadas), devido a assimetria de cargas; que por sua vez gera uma diferença de potencial elétrico na superfície. (COSGROVE, 2010). Para a melhor compreensão da origem da diferença de potencial elétrico na superfície das partículas, se tem definido uma região chamada de dupla camada elétrica (vide Figura 6), a qual é localizada entre a superfície da partícula coloidal e um plano a uma distância  $x$  da superfície. Essa região se caracteriza pela distribuição assimétrica de cargas ao redor da partícula coloidal, que se movimentam randomicamente (WALL, 2010).

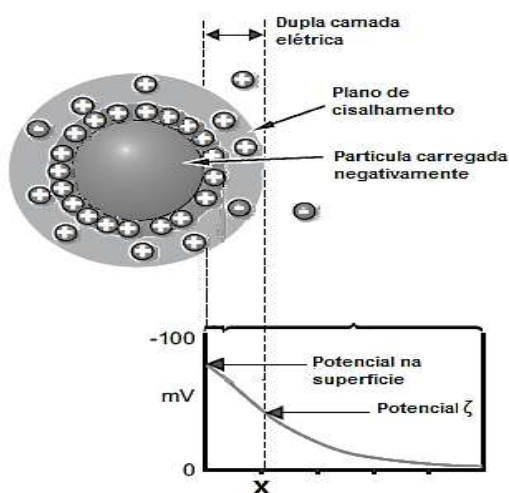


Figura 6. Representação da dupla camada elétrica e a diferença de potencial elétrico na superfície de uma partícula coloidal.

Fonte: MALVERN INSTRUMENTS, MAN0317, (2004).

Na prática, para a medição da diferença potencial elétrico de um plano que está a uma certa distância da superfície de partículas biopoliméricas (potencial  $\zeta$ ) ou da carga predominante na superfície dessas partículas, se utiliza o princípio da mobilidade eletroforética. Esse princípio é definido como o fenômeno de deslocamento da fase dispersa (partículas carregadas) em relação à fase contínua (estática) quando se aplica um campo elétrico ao sistema (C).

A técnica de velocimetria de laser Doppler ou LDV (Laser Doppler Velocimetry) é empregada pelo equipamento para aferir a velocidade de partículas coloidais sob o efeito do fenômeno de eletroforese. Durante a medida é utilizada uma célula capilar acoplada com eletrodos (vide Figura 7), na qual as partículas dispersas se deslocarão em direção ao eletrodo de carga oposta. A luz emitida pelo laser é dispersada, o que produz um sinal de intensidade cujas flutuações são proporcionais à velocidade das partículas (MALVERN INSTRUMENTS - MAN0317, 2004).

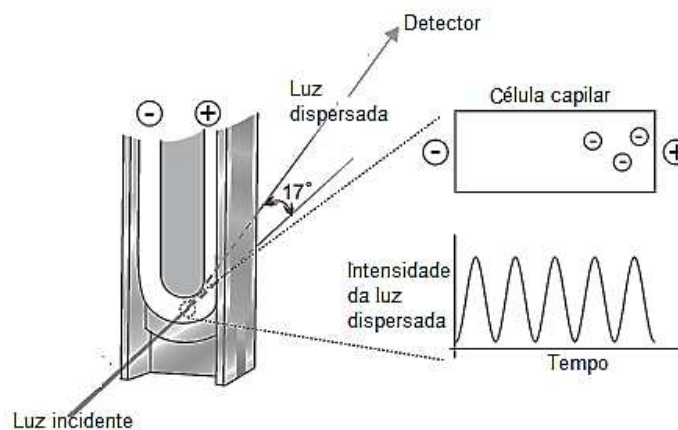


Figura 7. Princípio da técnica LDV para a determinação da mobilidade eletroforética. Fonte: MALVERN INSTRUMENTS, MAN0317 (2004).

A mobilidade eletroforética é calculada pela medição da velocidade e direção das partículas coloidais sob o efeito do campo elétrico controlado (Equação 8).

$$\mu_e = \frac{v}{|\vec{E}|} \quad (8)$$

Em que,  $\mu_e$  ( $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ) é a mobilidade eletroforética,  $v$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) é a velocidade das partículas e  $\vec{E}$  ( $mV \cdot m^{-1}$ ) é o campo elétrico aplicado.

O potencial  $\zeta$  ( $mV$ ) é calculado utilizando a aproximação de Smoluchowski para a dupla camada elétrica (Equação 9).

$$\mu_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (9)$$

Em que,  $\epsilon_r$  ( $C^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^2$ ) é a permissividade elétrica do meio dispersante,  $\epsilon_0$  ( $C^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^2$ ) é a constante de permissividade no vácuo,  $\zeta$  ( $mV$ ) é o potencial  $\zeta$ , e  $\eta$  ( $Pa \cdot s$ ) é a viscosidade do meio dispersante (WALL, 2010).

### 3. REOLOGIA

#### 3.1 Definição e relevância

O termo “reologia” deriva da palavra grega *rheos*, que significa *fluir*. Inspira-se nos trabalhos do filósofo Heráclito (500 a.C.), segundo o qual **πάντα ῥεῖ** (*panta rhei*), pode ser traduzido por “tudo flui”. Eugene C. Bingham, em 1928, foi o primeiro pesquisador a utilizar o termo “reologia”, que foi bem aceito pela comunidade científica e formalmente adotado em 1929, quando foi fundada a Sociedade Americana de Reologia (STEFFE, 1996).

Usualmente o termo “reologia” é definido, como sendo a ciência que estuda a deformação ou o escoamento da matéria ou, em outras palavras, o estudo da resposta mecânica do material quando uma tensão é aplicada sobre ele (BARNES, HUTTON & WALTERS, 1989). Em diversos campos das ciências (p. ex. processamento de plásticos, polímeros e compósitos, tecnologia de concreto, bioengenharia, escoamento de tintas, cosméticos, fármacos e alimentos), as propriedades reológicas dos materiais variam desde sua formulação inicial, passando pelo processamento, até seu transporte e armazenamento. Especificamente na indústria de alimentos, um conhecimento acurado das propriedades reológicas dos materiais é necessário para o controle de qualidade, avaliação da textura dos alimentos, determinação da funcionalidade de ingredientes, testes de vida de prateleira baseados em estabilidade física e, ainda,

cálculos e simulações de execução de operações unitárias visando ao projeto ou à seleção de equipamentos e tubulações (STEFFE, 1996).

Diante do acima exposto, as propriedades reológicas correspondem ao comportamento mecânico de um material quando este é submetido a alguma solicitação mecânica. Embora as propriedades reológicas sejam orientadas de um ponto de vista macroscópico, elas são influenciadas por características estruturais do material, devido a mudanças tanto das interações intermoleculares quanto do empacotamento das moléculas que o constituem. De acordo com o tipo de resposta dos materiais quando mecanicamente solicitados, estes são classificados como elásticos, viscosos ou viscoelásticos. Os dois primeiros casos referem-se a um comportamento ideal, correspondendo respectivamente a “sólidos ideais” e “fluidos ideais” (RAO, 2014). Um material com comportamento intermediário ao de um sólido e ao de um fluido é tipicamente denominado “viscoelástico”, e é nessa categoria que, do ponto de vista reológico, se enquadra a maioria dos materiais relevantes científica e tecnologicamente, em particular os materiais alimentares. Como no presente trabalho de pesquisa tivemos por objeto de estudo dispersões aquosas de GX, nas seções (3.2 e 3.3) subsequentes serão apresentadas em mais detalhes as características reológicas de materiais fluidos e viscoelásticos.

### **3.2 Reologia de materiais fluidos**

A teoria relacionada ao comportamento dos fluidos ao escoamento foi inicialmente elaborada em 1687 pelo eminente cientista Sir Isaac Newton. A lei de Newton (Equação 10) estabelece que a resistência a fluir das partes de um material (tensão de cisalhamento;  $\tau$ , em Pa), é proporcional à velocidade com a qual uma parte dele desloca com relação à outra (taxa de cisalhamento;  $\dot{\gamma}$ , em  $s^{-1}$ ). A grandeza relacionada à resistência do fluido ao movimento é denominada viscosidade ( $\eta$ , em Pa·s) (C).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10)$$

Na Figura 8, foi esquematizado um sistema ideal representado por um material líquido viscoso entre duas placas paralelas, a de cima móvel e a de baixo fixa. Ao aplicar uma força tangencial de módulo  $F$  na placa móvel superior de área  $A$ , ocorre o deslocamento da camada do fluido adjacente à placa com a mesma velocidade desta, no sentido das setas. A velocidade ( $v$ ) do deslocamento do fluido varia em função da distância ( $y$ ) a partir da placa inferior: quanto mais próximo se estiver dessa placa, mais próxima de zero será a velocidade do deslocamento das camadas do fluido (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 1996).

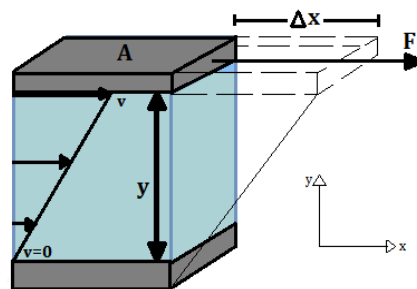


Figura 8. Fluido sob tensão de cisalhamento constante (modelo de placas paralelas).

Fonte: SILVA (2006).

A taxa de deformação cisalhante,  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ), é definida como a razão entre a variação da velocidade do fluido ao longo da distância ( $dv$ , em  $m \cdot s^{-1}$ ) entre as duas placas e o valor da variação desta distância ( $dy$ , em  $m$ ) (Equação 11).

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (11)$$

Neste caso, a energia empregada para fazer o líquido fluir é continuamente dissipada mesmo após se cessar a aplicação da força  $F$  ( $N$ ). Na prática, as propriedades reológicas dos materiais fluidos são influenciadas pela temperatura, pela pressão, pela tensão de cisalhamento e pelo tempo de cisalhamento. Como consequência, o seu estudo rigoroso tem uma maior complexidade. Os materiais mais utilizados nos diferentes campos da ciência e tecnologia possuem especificidades que fazem com que sua caracterização reológica requeira estudos e ensaios a serem definidos caso a caso (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 1996). Os fluidos são classificados segundo o seu comportamento reológico como esquematicamente mostrado na Figura 9.

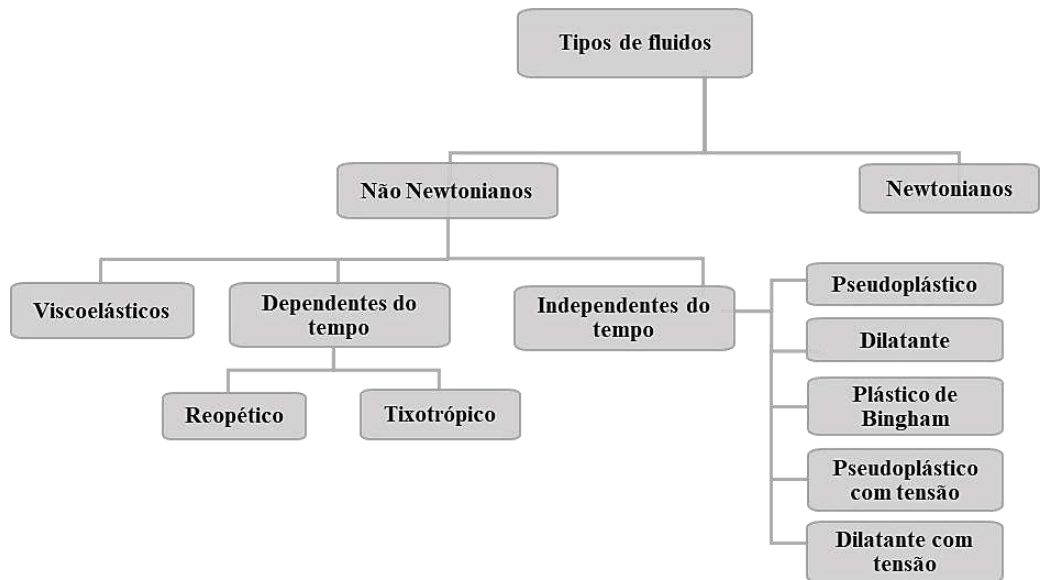


Figura 9. Classificação do comportamento reológico de fluidos. Fonte: GABAS, MENEZES & TELIS-ROMERO (2012).

O comportamento reológico de fluidos é comumente estudado de forma quantitativa por meio de modelos reológicos, que consistem em funções matemáticas que correlacionam propriedades físicas dinâmicas dos fluidos [tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e taxa de deformação cisalhante ( $\dot{\gamma}$ )], ou seja,  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Ao gráfico correspondente dá-se o nome de reograma.

Os fluidos Newtonianos se caracterizam pela relação linear da taxa de deformação,  $\dot{\gamma}$ , e a tensão de cisalhamento,  $\tau$  (Equação 12), com intercepto no zero.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (12)$$

Nesses casos, mudanças na viscosidade são influenciadas somente pela temperatura e composição, mas nem pelo tempo nem pela taxa de deformação (GABAS, MENEZES & TELIS-ROMERO, 2012). Esses fluidos são geralmente constituídos por compostos de baixa massa molecular, sendo exemplos: água, xaropes de açúcar, a maioria de bebidas carbonatadas, a maioria dos méis, óleos comestíveis, sucos e leite filtrados e solventes orgânicos (RAO, 2014).

Nos fluidos não Newtonianos, não existe linearidade na relação matemática entre  $\dot{\gamma}$  e  $\tau$ . Sua viscosidade aparente é influenciada pela taxa de deformação (independentes do tempo) ou pela duração de uma tensão de cisalhamento constante aplicada

(dependentes do tempo). A maioria de fluidos de interesse alimentício possui comportamento reológico independente do tempo; seus reogramas típicos estão representados esquematicamente na Figura 10 GABAS, MENEZES & TELIS-ROMERO (2012).

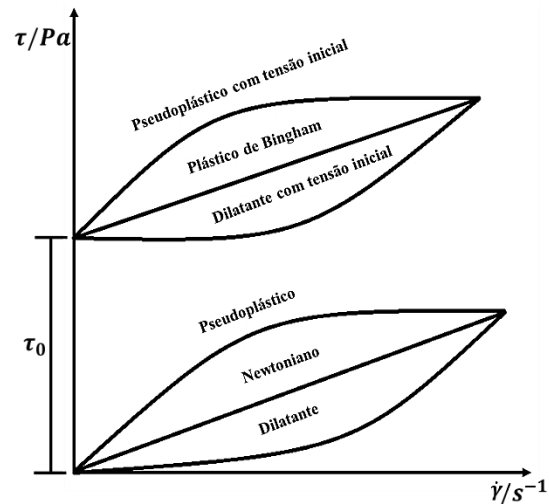


Figura 10. Fluidos com comportamento reológico independente do tempo. Fonte: GABAS, MENEZES & TELIS-ROMERO (2012).

O modelo comumente conhecido por “lei de potência” (ou de Ostwald-de-Waele; Equação 13) é o mais usado para expressar o comportamento de fluidos não Newtonianos, quando o estudo desses é feito em amplas faixas de taxa de deformação.

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (13)$$

Na Equação 13,  $K$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) é o índice de consistência e  $n$  (adimensional) é o índice de comportamento ao escoamento. Se  $0 < n < 1$ , o fluido é dito pseudoplástico; se  $n > 1$ , o fluido tem comportamento dilatante.

Para fluidos pseudoplásticos, o aumento da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) vai diminuindo gradualmente com o incremento da taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), gerando-se uma curva com intercepto no ponto (0,0) e côncava para baixo. A origem microestrutural deste comportamento deriva geralmente da modificação conformacional das cadeias longas das moléculas em dispersão submetidas a um gradiente de velocidade. Isso causa uma menor resistência a fluir, pois essas cadeias são arranjadas para se alinhar paralelamente com as linhas de corrente. Já para os fluidos dilatantes, o aumento da tensão de cisalhamento incrementa gradualmente com o aumento da taxa de deformação, devido à existência de partículas densamente

empacotadas que, ao invés de ser separadas durante o cisalhamento, interagem intensamente entre si. Conseqüentemente, a viscosidade do fluido durante esse processo, irá aumentar.

Há, ainda, casos de fluidos com comportamento independente do tempo, mas que requerem atingir a aplicação de uma tensão de cisalhamento inicial mínima ( $\tau_0$ , em Pa) para iniciar o escoamento. Algumas dispersões concentradas de biopolímeros apresentam esses comportamentos. Em valores de  $\tau$  abaixo de  $\tau_0$  (chamado “tensão crítica para o escoamento”) o material se comporta como um sólido permanecendo sem escoar. Quando se submete tais materiais a tensões de cisalhamento superiores a  $\tau_0$ , eles escoam. Os modelos reológicos que os representam são o modelo de Bingham (Equação 14) e o de Herschel-Bulkley (Equação 15). O modelo de Bingham pode ser visto como o modelo de Newton (Equação 12) somado do valor  $\tau_0$ . O modelo de Herschel-Bulkley é aplicável tanto para fluidos pseudoplásticos como dilatantes, mas que possuam tensão crítica de cisalhamento não nula  $\tau_0 > 0$ , sendo aqui,  $K_H$  é o índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>) (GABAS, MENEZES & TELIS-ROMERO, 2012; RAO, 2014; STEFFE, 1996).

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (14)$$

$$\tau = \tau_0 + K_H (\dot{\gamma})^{n_H} \quad (15)$$

### 3.3 Reologia de materiais viscoelásticos

A complexidade de diversos materiais alimentares, permite que seu comportamento reológico não seja somente predito por modelos de viscosidade. Daí a necessidade de considerar o efeito combinado das características viscosas e elásticas desses materiais, assim como de verificar as causas estruturais da ocorrência delas. Os denominados materiais viscoelásticos são aqueles que possuem características reológicas intermediárias às de um fluido ideal (componente viscosa) e às de um sólido ideal (componente elástica) ((BARNES, HUTTON & WALTERS, 1989).

A resposta simultânea de comportamento elástico e viscoso a uma solicitação mecânica é descrita matematicamente pelos modelos de Kelvin-Voigt e Maxwell, que representam as propriedades reológicas de um material viscoelástico, englobando uma contribuição elástica (idealizada por uma “mola”) e uma contribuição viscosa

(idealizada por um “amortecedor”). A mola se comporta como um sólido ideal segundo a definição da lei de Hooke, isso é, a energia fornecida para deformar o material é utilizada para a recuperação da forma original quando a perturbação é retirada. Já o amortecedor dissipa a energia utilizada para fazer fluir o material, que continua fluindo e não retoma a sua forma original após se retirar a perturbação (MONTEIRO, 2004). Os modelos de Kelvin-Voigt e Maxwell são ilustrados e matematicamente descritos em detalhes no Anexo C.

No presente trabalho, além de análises do comportamento de dispersões de GX ao escoamento, foram realizadas avaliações de suas propriedades viscoelásticas, por meio de testes dinâmico-oscilatórios. Essa é a razão pela qual dedicamos o restante do presente subcapítulo a informações sobre esse tipo de ensaio reológico.

Os ensaios dinâmico-oscilatórios são experimentos reológicos, principalmente aplicados para o estudo do comportamento viscoelástico de materiais estruturalmente complexos, como os alimentos. O teste é executado quando a amostra é submetida de forma oscilatória a uma tensão, compressão ou cisalhamento cujos resultados são sensíveis às propriedades físico-químicas do material (STEFFE, 1996). Neste tipo de ensaio, a perturbação mecânica é alternada periodicamente no material, o que foi denominado em MONTEIRO (2004) como perturbação mecânica senoidal. Na prática, a tensão de cisalhamento ou a deformação é aplicada numa amplitude e frequência que pode ser fixa ou variável; em que os resultados obtidos são analisados em função da diferença entre as ondas senoidais do estresse oscilatório e a resposta de deformação do material (Figura 11).

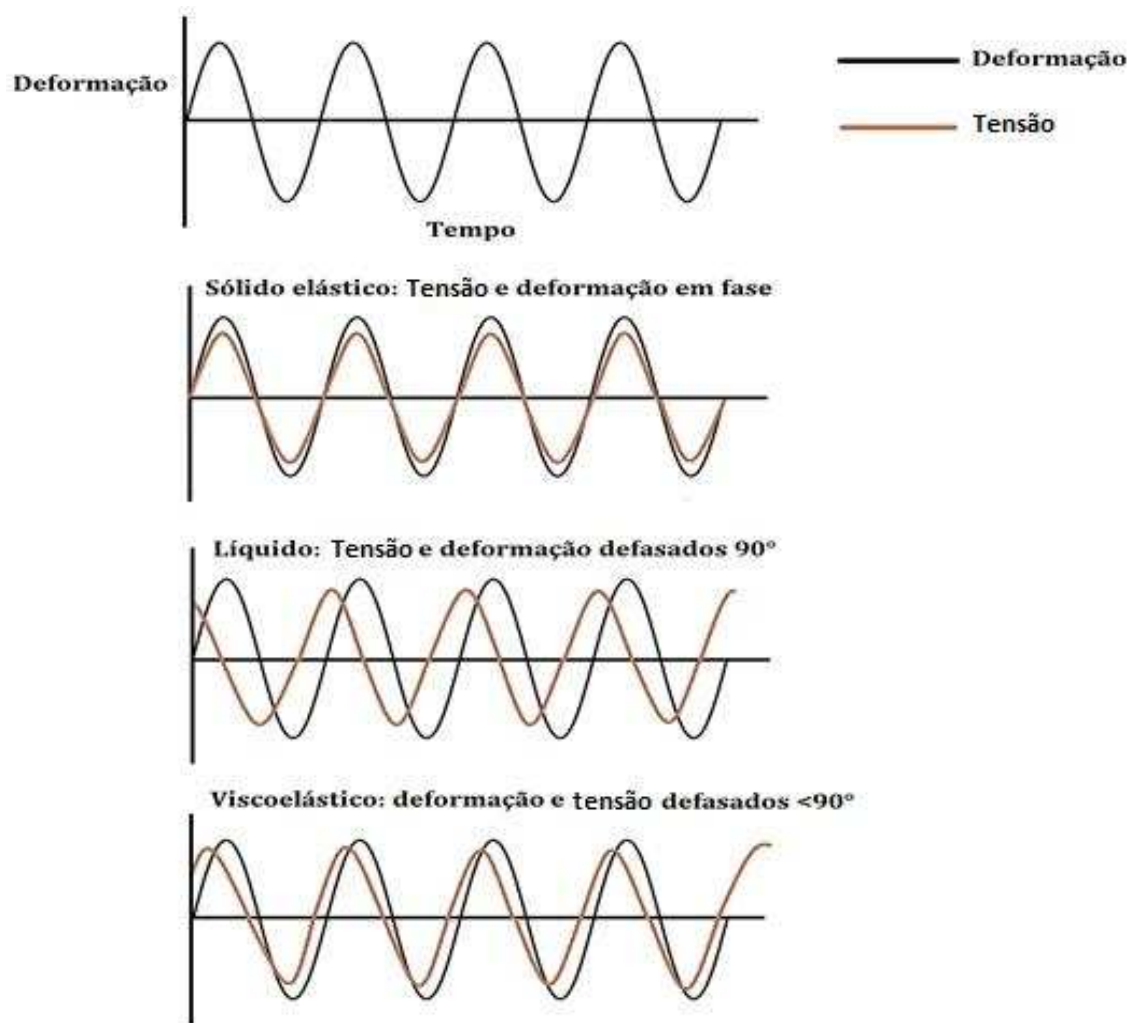


Figura 11. Curvas senoidais de tensão e resposta de deformação de um sólido perfeitamente elástico, líquido Newtoniano e um material viscoelástico. Fonte: RAO (2014).

Quando um sólido perfeitamente elástico é submetido a um ensaio oscilatório a curva da magnitude da tensão aplicada se encontra em fase com a da deformação, para um líquido Newtoniano a tensão se encontra defasado  $90^\circ$  da resposta de deformação. No caso de materiais viscoelásticos, a curva de deformação não acompanha imediatamente a curva da tensão, apresentando um retardo  $\delta$ , tal que  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  (RAO, 2014). A pequena tensão oscilatória senoidal ou deformação,  $\gamma(t)$ , aplicada ao material varia com o tempo  $t$  segundo a Equação 16. Na Equação 17 é representada a taxa de deformação,  $\dot{\gamma}(t)$ , em função do tempo para avaliar o componente viscoso.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (16)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (17)$$

Nas equações 16 e 17,  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação e  $\omega$  a frequência angular. O efeito da deformação resulta na contribuição de duas componentes viscoelásticas do material: a componente elástica e viscosa, representadas na Figura C2 (vide Anexo C) pelo mola e o amortecedor respectivamente. Para representar o efeito global da tensão na região de viscoelasticidade linear é utilizada a Equação 18, em que a tensão gerada,  $\sigma_0$ , é expressa em função do módulo elástico ou de armazenamento ( $G'$ ; Pa) e do módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ; Pa).

$$\sigma_0 = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (18)$$

O módulo elástico está relacionado à magnitude da energia armazenada no material e que é utilizada para sua recuperação em cada ciclo de deformação. Como toda a energia é armazenada para o caso de um sólido perfeitamente elástico, o módulo de perda é zero, daí a deformação ser proporcionalmente constante à tensão aplicada. O módulo viscoso está relacionado à energia dissipada na forma de calor em cada ciclo de deformação, em que o material apresenta uma resistência viscosa e faz com que a resposta de deformação esteja defasada da tensão à que foi submetida. Já para os materiais viscoelásticos a deformação apresenta um retardo na resposta na medida em que a tensão é aplicada. O ângulo de defasamento delta ( $\delta$ ) está na faixa de 0 a 90° e varia conforme a intensidade do componente viscoso e elástico (casos ideais em que  $\delta = 90^\circ$  e  $\delta = 0^\circ$ , respectivamente). A Equação 19 leva em conta  $\delta$  na variação da tensão resultante e, nas equações 20 e 21, são então definidos os módulos  $G'$  e  $G''$ , cujas magnitudes relativas permitem uma avaliação quantitativa do comportamento viscoelástico do material.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (19)$$

$$G' = \left[ \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \cos \delta \quad (20)$$

$$G'' = \left[ \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \sin \delta \quad (21)$$

Com a medida dos módulos de armazenamento e de perda se determina uma grandeza denominada de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) (Equação 22). O valor de  $\tan \delta$

expressa a relação da energia dissipada e armazenada no material em um ciclo de deformação. Se o módulo de perda tiver maior valor do que o módulo de armazenamento, o comportamento do material corresponde ao de um fluido viscoso e no caso contrário o material se comporta mais como um sólido.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (22)$$

Outra expressão em que se considera a contribuição do módulo  $G'$  e  $G''$  é o módulo complexo (Equação 23), que representa a magnitude da resistência à deformação vinda tanto da componente viscosa como elástica (RAO, 2014).

$$|G| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (23)$$

Informações relacionadas ao comportamento reológico de materiais alimentares podem ser obtidas ao submetê-los a ensaios oscilatórios diversos, variando-se o tempo, a temperatura ou a frequência de oscilação. Entretanto, inicialmente, é necessário que o material sofra uma deformação devido ao incremento na tensão oscilatória em um valor fixo de frequência (varredura de tensão), de forma que se possa estabelecer a chamada “região viscoelástica linear” do material, intervalo em que as magnitudes dos módulos de perda e de armazenamento tendem a apresentar valores constantes. Nesse intervalo de valores de tensão, a resposta de deformação do material atende somente a dinâmica molecular envolvida na sua constituição, ao invés de mudanças sujeitas ao esforço mecânico externo que é aplicado infinitesimalmente ou muito próximo do equilíbrio. Assim, a tensão para a realização de outro teste subsequente (tipicamente, varreduras de frequência ou de temperatura) deve ser fixada em um valor contido dentro da região viscoelástica linear do material.

- No teste de **varredura de frequência**, os módulos  $G'$  e  $G''$  são medidos em função da variação da taxa de aplicação da tensão ou deformação, cuja frequência aumenta em valor fixo de temperatura e tensão restrita a região de viscoelasticidade linear. Baseando-se no comportamento de  $G'$  e  $G''$  ao longo do intervalo de frequência, o material é denominado como “gel verdadeiro” ou “gel fraco” (RAO, 2014). No primeiro caso, o valor de  $G'$  é maior do que o de  $G''$  e ordens de magnitude em geral superiores a  $10^2$ , independente da frequência. Isso se deve ao reduzido rearranjo molecular na rede que forma o gel. Já no segundo

caso,  $G'$  e  $G''$  apresentam valores mais variáveis em função da frequência e pouca diferença na magnitude de  $G'$  e  $G''$ , o que sugere um processo de relaxação na estrutura do material. Se  $G' > G''$ , o material viscoelástico tem caráter predominantemente sólido e, analogamente, se,  $G'' > G'$  o material é viscoelástico com caráter predominantemente fluido.

- No teste de **varredura de temperatura**, os módulos  $G'$  e  $G''$  são medidos em função de variações de temperatura, em um valor fixo de frequência de oscilação e tensão restrita a região de viscoelasticidade linear. Estes ensaios são úteis para determinar as condições de formação de géis durante o resfriamento ou aquecimento de uma dispersão de biopolímeros (MONTEIRO, 2004; RAO, 2014; SILVA, 2006).

### 3.4 Reologia de meios aquosos contendo polissacarídeos

Varreduras de frequências foram aplicadas por BI et al. (2017), como parte do estudo da influência da concentração da goma de alfarroba (*locust bean gum*, LBG), sobre as propriedades reológicas de géis ácidos de isolado proteico de soja. Foi verificado na faixa de frequência de 6,28 rad/s a 62,8 rad/s o aumento de ambos os módulos  $G'$  e  $G''$ , e que  $G' > G''$  tanto para os géis sem adição de LBG quanto nos que tiveram concentrações na faixa de 0,01% a 0,04% desse polissacarídeo. Mesmo que os valores de  $G'$  e  $G''$  tenham aumentado, as diferentes concentrações de LBG não geraram influência na dependência do módulo viscoso com a frequência ao comparar com o gel contendo só o isolado proteico. Somente para a concentração de 0,01% de LBG observou-se diferença significativa ao comparar com o controle (sem adição de LBG) para o módulo  $G'$ , demonstrando assim a dependência da contribuição elástica com as variações da frequência nesses géis.

Em outro estudo (MORENO et al., 2016) foram realizadas varreduras de frequência para avaliar o efeito de altas pressões sobre as propriedades reológicas de géis constituídos pelo polissacarídeo glucomanan (também conhecido como “goma konjac”). Neste, os pesquisadores observaram que em todo o intervalo de frequência estudado (0,01 Hz a 10 Hz) o componente elástico foi maior que o viscoso, devido às interações físicas entre as moléculas de água e do polissacarídeo que favoreceram a formação de uma rede tridimensional constituindo um gel. O tratamento de alta

pressão (600 MPa) foi o que gerou diferença significativa no módulo de armazenamento, ao comparar com o tratamento controle (sem pressão) e os tratamentos a menores pressões, em que não houve diferença significativa ao longo da faixa de frequência. Estruturalmente ocorreu um rearranjo na matriz do gel, criando-se extensas e numerosas regiões de junção que reforçaram as ligações na rede do biopolímero e aumentaram o valor do módulo  $G'$ . Outro efeito foi verificado para os mesmos tratamentos no módulo de perda, que foi maior só em valores de frequência menores do que 0,16 Hz; isso foi atribuído a uma resistência estrutural vindo da alteração física, que foi gerada pela presença de regiões altamente empacotadas que incrementaram a firmeza e o formato quebradiço do gel, que foi denominado como regiões cristalinas. A resistência viscosa foi cessada até ficar constante, pois a estrutura foi relaxada quando se incrementou a frequência de aplicação da tensão ou deformação.

FITZPATRICK et al. (2013) fizeram ensaios de varredura de temperatura, como um dos métodos utilizados para estudar o mecanismo de gelificação de sistemas mistos de goma xantana nativa e deacetilada com glucomanan; foi empregado uma frequência fixa de 1 Hz e os valores de  $G'$  foram determinados durante resfriamento em um intervalo de temperatura entre 75 °C e 15 °C. Foi verificado que na temperatura de 64 °C e 59 °C houve um aumento nos valores de  $G'$  para a mistura de goma xantana nativa com glucomanan e goma xantana deacetilada com glucomanan respectivamente, correspondendo a temperatura em que inicia a etapa de transição conformacional das moléculas de polissacarídeos. Essa etapa se caracteriza em que ao iniciar o processo de formação da estrutura ordenada de goma xantana, as moléculas de glucomanan se associam fortemente gerando uma estrutura tridimensional de gel à medida que ocorre o resfriamento.

## **4. ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE DISPERSÕES AQUOSAS DA GOMA XANTANA**

A seguir, são brevemente descritos estudos em que se investigou o efeito de tratamentos físicos, da adição de sais ou de outros biopolímeros sobre propriedades físicas de soluções e dispersões de GX.

### **4.1 Efeito de tratamentos físicos**

Na Tabela 1, foram compilados alguns estudos versando sobre tratamentos térmicos, ultrassônicos e mecânicos aplicados a soluções aquosas de goma xantana.

Para os efeitos dos tratamentos térmicos, os estudos apresentados indicam que a aplicação de temperaturas elevadas, mesmo em curtos intervalos de aplicação, tende a afetar de forma significativa propriedades reológicas das soluções. Todavia, tais tratamentos térmicos não geram diferenças significativas na conformação das cadeias, alterando apenas sua flexibilidade e, por conseguinte, seu volume hidrodinâmico. Esses dados concordaram com o proposto por CAPRON et al. (1997), que reportaram que pequenos incrementos do volume hidrodinâmico da GX não estão associados a mudanças conformacionais significativas, permanecendo ainda com uma estrutura helicoidal.

Nos estudos em que se tratou de dispersões de GX com ultrassom, nota-se que a ausência ou presença do grupo piruvato associado às cadeias laterais influencia as taxas de degradação do biopolímero (entendendo as taxas de degradação como o efeito dos diferentes tempos de sonicação na hidrólise e, por conseguinte, na redução da massa molecular e na viscosidade intrínseca em solução/ dispersão do polissacarídeo), e faz com que a adição de sais tenha efeitos menos pronunciados nas propriedades reológicas. Para uma mesma amostra de GX, todavia, diferenças na taxa de degradação devido à aplicação de ultrassom são observadas quando se alteram a concentração e o tipo de sal presente no meio. Enfim, no tocante a tratamentos mecânicos, os estudos apontam que ocorrem arranjos estruturais da molécula de GX submetida a pressões elevadas, que diminuem as regiões disponíveis para as ligações.

Tabela 1. Efeitos de tratamentos físicos na estrutura e propriedades da goma xantana

Efeito estudado	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Tratamento Térmico</b>	Estudo das propriedades funcionais da goma xantana dentro de diferentes tratamentos térmicos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: 1 e 6 % (m/m) de GX</li> <li>▪ Tratamentos: Banho de água °C/min: T1= 60/30, T2=80/23, T3=100/18. Autoclave: T4=121°C/15min</li> <li>▪ Análises reológicas: em função da taxa e tempo de cisalhamento</li> <li>▪ Análise da capacidade e estabilidade emulsificante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Taxa de cisalhamento: <math>\downarrow K_p</math> significativamente: T4.</li> <li>▪ <math>n_p</math> estável de: T1-T4.</li> <li>▪ Tempo de cisalhamento: <math>\downarrow K_p</math> rapidamente: 200-400s</li> <li>▪ <math>\uparrow [GX]</math>: <math>\downarrow n_p</math></li> <li>▪ <math>\uparrow \% EC</math> e <math>ES</math> de: T1-T4.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estável pseudoplasticidade de T1-T4</li> <li>▪ Comportamento tixotrópico de T1-T4</li> <li>▪ <math>\uparrow [GX]</math>: tornam-se mais pseudoplásticas</li> <li>▪ GX modifica a reologia da fase contínua da emulsão</li> <li>▪ Melhora estabilidade da emulsão.</li> </ul>	NAJI et al., 2012
<b>Tratamento Térmico</b>	Estudo do efeito do aquecimento na conformação estrutural e funcionalidade da goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: 4 mg*ml<sup>-1</sup></li> <li>▪ Tratamento T: Banho termostático de água: 85°C/diferentes tempos (1-4h)</li> <li>▪ Análises: GPC-MALLS Viscosidade intrínseca Microscopia de força atômica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>M^*</math> (<math>10^{-5}</math>) = 21,7/20 min e 25,8/60 min</li> <li>▪ <math>\downarrow k'</math>: 0,62 <math>\rightarrow</math> 0,43</li> <li>▪ <math>M^*</math> (120 min): <math>\frac{1}{2} \times M^*</math> (20 min)</li> <li>▪ <math>M_L = 904Da/nm</math> final do T.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ No T, não houve perda de cadeia da GX</li> <li>▪ O T afeta a flexibilidade.</li> <li>▪ Dissociação dos agregados de <math>\uparrow M^*</math>: <math>\downarrow k'</math></li> <li>▪ <math>\downarrow M^*</math>: efeito proeminente da dissociação dos agregados.</li> </ul>	GULREZ et al., 2012

Efeito estudado	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Degradação Ultrassônica</b>	Estudo da influência específica do grupo piruvato na degradação ultrassônica de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas: 0,02 – 0,1g*dL<sup>-1</sup> GX/PFX</li> <li>Pre-Mistura NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,1, 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-4</sup> M</li> <li>Tratamentos: 0,5, 2, 10, 30 min de sonicação</li> <li>Análises: Medidas de viscosidade intrínseca: equações de Huggins.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2 min: NaCl (0.1M): <math>\eta_i = 8,25/\text{PFX}</math> e <math>\eta_i = 8,45/\text{GX}</math></li> <li>10 min: NaCl (0.1M): <math>\eta_i = 4,87/\text{PFX}</math> e <math>\eta_i = 4,03/\text{GX}</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>[Sal] é pouco significativa no rendimento da degradação: PFX</li> <li>O grupo piruvato influencia as taxas de degradação da massa molecular.</li> </ul>	LI & FEKE, 2015
<b>Degradação Ultrassônica</b>	Estudo da influência do sal na degradação ultrassônica de goma xantana em soluções aquosas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas: 0,02–0,1 g*dL<sup>-1</sup> GX</li> <li>Pre-mistura NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,1, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-4</sup> M</li> <li>Tratamentos: Controle Sonicação: 2 min, 10 min, 60 min</li> <li>Análises: Medidas de viscosidade intrínseca Cinética de degradação ultrassônica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>0,5-10 min: 10<sup>-4</sup> M NaCl: ↓ <math>\eta_i</math> 10<sup>-2</sup> – 0,1 M NaCl: ↑ <math>\eta_i</math></li> <li>30 min ou mais: ↓ diferença <math>\eta_i</math> para soluções com ou sem [sal].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>[Sal] influencia a eficiência da degradação da sonicação</li> <li>A presença do sal torna as cadeias moleculares difíceis a degradar.</li> </ul>	LI & FEKE, 2015

Efeito estudado	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Tratamentos Mecânicos</b>	Estudo das consequências reológicas de goma xantana modificada fisicamente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas: 1% (m/m) GX</li> <li>Tratamentos: Controle P=69MPa P=276MPa</li> <li>Análises: Medidas de viscosidade e viscoelasticidade SEC MALS Dicroísmo circular CD.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Semana 0-11: <ul style="list-style-type: none"> <li>↑P: Kp: 3 – 0,03</li> <li>↓P: Kp: 9 – 0,02</li> <li>Controle: 100 – 0,05</li> </ul> </li> <li>G'&lt;G'': ↑P (toda a frequência)</li> <li>G'&gt;G'': ↓P (maior frequência).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>P: maior perda das propriedades reológicas</li> <li>Perda da estrutura: ↓ zonas de junção</li> <li>Ausência de rearranjo molecular ao longo do armazenamento.</li> </ul>	EREN et al., 2015
<b>Tratamentos Mecânicos</b>	Estudo do efeito da microfluidização, um tratamento de alta pressão dinâmica, em soluções de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas: 1% (m/m) GX Força iônica: 10<sup>-4</sup>M e 0,1 M NaCl</li> <li>Tratamento de microfluidização: Número de passes: 1, 4, 12 em 75 Mpa.</li> <li>Análises: Medidas da massa molecular e viscosidade intrínseca.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↑1 passe: <ul style="list-style-type: none"> <li>↓M* não significativa/ notável</li> </ul> </li> <li>↑4 passe: <ul style="list-style-type: none"> <li>↓M* ~17 * 10<sup>5</sup> Da/↓η = 1230.</li> <li>M*&gt;10<sup>5</sup> em todas as amostras.</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diminuição na η<sub>GX</sub> é devido à alteração da massa molecular</li> <li>Fraco efeito da degradação</li> <li>Alta força iônica induz estabilidade na conformação ordenada.</li> </ul>	LANEUVILLE et al., 2013

**η (dl\*g<sup>-1</sup>):** Viscosidade intrínseca. **Kp (Pa\*s<sup>n</sup>):** índice de consistência. **n<sub>p</sub> (adimensional):** Índice de comportamento ao escoamento. **EC e ES:** Capacidade e estabilidade de emulsificação. **GPC-MALLS:** Cromatografia de exclusão molecular acoplada com multi-ângulo de dispersão de luz laser. **M\* (Da):** Massa molecular. **K':** Polidispersidade. **M<sub>L</sub>:** Massa molecular por unidade de comprimento do contorno da forma do biopolímero. **SEC MALS:** Cromatografia de exclusão de tamanho acoplada com dispersão multiangular de luz laser. **G'/G'':** modulo de armazenamento e de perda. **PFX:** goma xantana livre de piruvato.

## 4.2 Efeito da adição de sais

Na Tabela 2 são apresentados diversos estudos versando sobre modificações de propriedades de soluções aquosas de GX devido à adição de diferentes sais.

Os grupos carboxílicos ionizáveis presentes nos resíduos de ácido glucurônico nas cadeias laterais da GX tem grande impacto sobre as interações macromolécula-íons. Quando sais são adicionados em soluções de GX, tende a ocorrer a diminuição na viscosidade, o que é consistente com os resultados dos estudos apresentados na Tabela 2. O balanço de interações eletrostáticas entre os grupos carboxílicos com os cátions provenientes dos sais favorece a compactação da molécula de GX, levando à diminuição do seu volume hidrodinâmico e, conseqüentemente, da viscosidade da solução. Segundo a aplicação que se pretende, o interesse em testar o efeito da adição de sais à solução pode ser conveniente ou não. Para bombeamento de petróleo em tubulações, a adição de sais associados à GX faz com que a redução adicional da viscosidade seja pouco significativa com relação à adição da GX sem sais. Dessa forma, o interesse do uso associado de sais à GX é menos significativo para a indústria petroquímica.

Ao contrário, em aplicações na indústria de alimentos, em que diversos tratamentos térmicos são aplicados aos sistemas alimentares, a adição de sais permite conservar as características reológicas em soluções/dispersões de GX, melhorando sua estabilidade aos efeitos desses tratamentos. Isso é devido ao aumento da temperatura de transição conformacional da macromolécula, provocado pelos íons dos sais, devido à blindagem eletrostática dos grupamentos eletricamente carregados das cadeias poliméricas. Tal fato retarda a desordenação dessas cadeias e, conseqüentemente, restringe a diminuição na viscosidade do meio.

Tabela 2. Estudos do efeito da adição sal na estrutura e propriedades da goma xantana

Sal	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
NaCl, KCl, CaCl <sub>2</sub> , e AlCl <sub>3</sub>	Estudo do efeito de diferentes cátions nas propriedades reológicas de soluções aquosas de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas de GX: 750 – 1750 mg·L<sup>-1</sup> 50mM de todos os sais</li> <li>Análises: Medidas reológicas: Viscosidade intrínseca: modelo de Huggins.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sem sal: ↓η: ↑ taxa de deformação η↑: ↑ [GX]</li> <li>Com sal: η: Al<sub>3</sub><sup>+</sup> &gt; sem sal &gt; Na<sup>+</sup> &gt; K<sup>+</sup> &gt; Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Comportamento pseudoplástico para todas [GX]</li> <li>Conformação ordenada da GX: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub><sup>+</sup></li> <li>Al<sub>3</sub><sup>+</sup>: conduz a uma conformação mais densa.</li> </ul>	XU et al., 2015
KCl	Estudo da influência do sal na redução do arrastre turbulento de soluções aquosas de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas de GX: 10, 50, 100, 200 ppm [KCl]: controle, 0,01 e 0,1 M</li> <li>Análises Medidas reológicas: viscosidade Medidas do % redução de arrastre (%DR).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Função do tempo: ↓ significativa %DR: ↑[sal] Controle, 0,01 e 0,1M: 32%, 26%, 13% respetivamente.</li> <li>Função do cisalhamento: ↓ η: ↑ [sal] ↑ η: ↑ [GX]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sal induz transição da estrutura: desordenada-ordenada</li> <li>Sal fortalece as interações moleculares da GX</li> <li>↓ η: Sal diminui o volume hidrodinâmico.</li> </ul>	HONG et al., 2015

Sal	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
NaCl	Estudo da influência da concentração de NaCl nas propriedades reológicas de soluções aquosas de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas GX: 0,4 % m/m NaCl: 0-0.5% m/m</li> <li>Análises: SAOS: faixa de tensão: 1-1000% LAOS: faixa de tensão: 10, 30, 100, 300 e 1000%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>SAOS [sal]: <math>G'</math> e <math>G''</math>: constantes Sem sal: <math>\downarrow G''</math>/tensão e desvio <math>G''</math>/frequência</li> <li>LAOS <math>G' [sal] &gt; G' [sem sal]</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>SAOS: [Sal] não influenciou na RVL</li> <li>GX/sem [sal]: sofreu mudanças micro estruturais</li> <li>LAOS: [sal] estrutura mais compacta: <math>\uparrow</math> resistência à tensão.</li> </ul>	CARMONA et al., 2014
NaCl e KCl	Estudo do comportamento viscométrico de soluções aquosas na presença/ausência de sais monovalentes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas GX: 0,01-0,04 g*dl<sup>-1</sup> NaCl (mol*L<sup>-1</sup>): 1*10<sup>-5</sup>, 1*10<sup>-4</sup>, 1*10<sup>-4</sup>, 1*10<sup>-2</sup>, 1*10<sup>-1</sup> KCl (mol*L<sup>-1</sup>): 1*10<sup>-5</sup>, 1*10<sup>-3</sup>, 1*10<sup>-2</sup></li> <li>Medidas de viscosidade: Modelo de Wolf.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>[Sal] &gt; 10*10<sup>-3</sup> mol*L<sup>-1</sup> <math>\downarrow \eta</math>: <math>\downarrow [GX]</math> <math>\eta [KCl] &lt; \eta [NaCl]</math> <math>[\eta]_{\infty} = 13,96</math> dL/g.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sal causa blindagem eletrostática das cargas dos grupos ionizáveis</li> <li>Os íons de K<sup>+</sup> &gt; afinidade as molécula de GX do que Na<sup>+</sup></li> <li>GX adota diferentes estruturas helicoidais.</li> </ul>	CAPRON et al., 2014

Sal	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
NaCl	Estudo do efeito da força iônica na reologia de soluções renaturadas de goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas de GX: <math>10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math></li> <li>NaCl: 0-100Mm</li> <li>T: 5-90°C</li> <li>Análises reológicas: cisalhamento oscilatório e contínuo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>[Sal]: Sem/10mM: <math>G'</math> e <math>G''</math>: iguais</li> <li><math>G'</math> e <math>G''</math>: <math>\uparrow T/\downarrow T</math>: não dependem da [sal].</li> <li><math>T &gt; 90^\circ\text{C}</math> Etapa de transição: <math>\downarrow G'</math></li> <li>Não foi visível: [sal]=100 mM.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>O efeito da [sal] não é tão proeminente como mudanças na [GX]</li> <li>Efeito da [sal] foi notável: <math>\uparrow T</math></li> <li>A sal aumenta o tempo de relaxação: em toda T.</li> </ul>	CHOPPE et al., 2010

**SAOS:** Pequena amplitude oscilatória de cisalhamento.  **$G'$  e  $G''$  (Pa):** Módulo de armazenamento e de perda. **RVL:** Região viscoelástica linear. **LAOS:** Maior amplitude oscilatória de cisalhamento.  **$[\eta]_\infty(\text{dl}\cdot\text{g}^{-1})$ :** Viscosidade intrínseca determinada para solução de xantana com uma grande quantidade de sal.

### 4.3 Efeito da adição de outros biopolímeros

Os estudos apresentados na Tabela 3 tratam dos diversos mecanismos por meio dos quais a GX interage com outros biopolímeros em meios aquosos.

Esse tópico tem gerado grande interesse nos pesquisadores, pois as interações entre os biopolímeros permite explorar diferentes propriedades funcionais devido à criação de um efeito sinérgico entre eles quando presentes em formulações reais. Para o conhecimento do denominado efeito sinérgico entre biopolímeros, fatores extrínsecos e intrínsecos são avaliados em diversas pesquisas: os primeiros se referem a modificações nas condições do meio onde vão ser misturados e analisados os biopolímeros; os últimos dizem respeito às características da estrutura da própria molécula de GX. Segundo GRISEL et al. (2015), para o melhor entendimento da origem desses efeitos sinérgicos deve-se considerar a estrutura tridimensional de polissacarídeos, o que só poucos autores têm considerado nos estudos encontrados. Em alguns estudos na Tabela 3, modelos de interação foram propostos. Um desses modelos considera a associação das cadeias, por exemplo as de GG são altamente substituídas, ou seja que tem elevada relação manose-galactose M/G na cadeia (valor aproximado de 1,3); o contrário ocorre para LBG cuja relação manose-galactose na cadeia tem um valor aproximado a 3. Devido ao menor grau de substituição de LBG, este apresenta maior efeito cooperativo nas zonas de junção. Então a possibilidade de interação forte das galactomananas com a GX vai depender da relação manose-galactose na cadeia, e assim os parâmetros reológicos da mistura de estes polissacarídeos vão ser mais significativos para os que apresentam um menor grau de substituição.

RENOU et al. (2013) e ABBASZADEG & FOSTER (2012) estudaram a interação de GX contendo diferentes proporções de grupo piruvato (ligado à manose terminal) e acetila (ligado ao ácido glucurônico) e observaram que maiores proporções de piruvato desestabilizam a estrutura helicoidal da goma xantana pelo incremento da repulsão interna entre as cadeias laterais carregadas. Isso tende a favorecer a interação com outros biopolímeros. Em análises reológicas desses sistemas, incremento do módulo elástico ( $G'$ ) reflete o impacto dessas características estruturais na obtenção de géis com caráter elástico mais pronunciado.

DESPLANQUES et al. (2014) em seu estudo da interação das gomas xantana e acácia, mostraram que se melhora a estabilidade da conformação helicoidal da GX a

altas temperaturas pela adição de uma quantidade acima da concentração crítica de GA (20 g/L). O efeito da “blindagem eletrostática”, pela transferência dos contra íons da GA para a GX, foi apontado pelos autores como causa da estrutura desta última ter permanecido mais ordenada. Esses complexos estáveis formados pelos biopolímeros são de grande relevância em aplicações na indústria alimentícia, em que o melhoramento da estabilidade cinética dos sistemas complexos coloidais é tecnologicamente desejável. Outro exemplo disto, onde a presença da GX desempenhou um papel importante para tal fim foi o estudo de Liu et al. (2012) em que caseinato de sódio adsorveu-se mais favoravelmente em interfaces óleo-agua quando foi misturado previamente com a GX, cuja natureza aniônica inibiu a agregação e precipitação das proteínas em solução.

Tabela 3. Estudos comparativos e de interação da goma xantana com outros biopolímeros

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Goma de alfarroba (LBG)</b>	Estudo do papel da estrutura das galactomananas na interação molecular com goma xantana em soluções aquosas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: [Mistura]: 60%GX/40%GG ou 40% LBG</li> <li>▪ Análises</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ LBG1: 3,0 / LBG2: 2,0</li> <li>▪ GG1: 1,5 / GG2: 1,3</li> <li>▪ GX/LBG: <math>\uparrow\eta / k' &gt; 4</math> (LBG1) / <math>k' &gt; 5,5</math> (LBG2)</li> <li>▪ GX/GG: <math>\uparrow\eta / k' \approx 1,3</math> (GG1 e GG2).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ GX/LBG: Forte contração do volume hidrodinâmico.</li> <li>▪ GX/GG não interagem significativamente</li> </ul>	GRISEL et al., 2015
<b>Goma guar (GG)</b>		Método UV-RP-HPLC Parâmetros reológicos: Equação de Huggins.		Baixa tendência à associatividade.	

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Goma acácia (GA)</b>	Estudo da estabilidade térmica e conformação helicoidal de moléculas de goma xantana na presença de goma acácia.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: 5gL<sup>-1</sup>GX: controle 5gL<sup>-1</sup> GX: 10gL<sup>-1</sup>, 20gL<sup>-1</sup>, 50 gL<sup>-1</sup> de GA</li> <li>▪ Tratamentos: T=20 °C e 75°C</li> <li>▪ Análises reológicas dinâmicas: Varredura de frequência: G' e G''.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ T=20°C: G' e G'' /GX ≈ G' e G''/GX-GA</li> <li>▪ T=75°C &gt; T<sub>m</sub>: G' e G'' /GX ↓ em fator de 7 e 2.5 respectivamente</li> <li>▪ G' ≈ G'' /5gL<sup>-1</sup> GX- 50 gL<sup>-1</sup> GA/ 75°C e 20°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Não interação: GX domina as propriedades reológicas</li> <li>▪ T&gt;T<sub>m</sub>, e depois T&lt;T<sub>m</sub>: perda de viscoelasticidade. Não há re-naturação da conformação GX</li> <li>▪ ↑[GA] impede a desnaturação da GX no aquecimento</li> </ul>	DESPLANQUES et al., 2014

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Goma welana (GW)</b>	Estudo das propriedades reológicas de soluções aquosas de welana comparada com as da goma xantana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas de cada goma: [GX/GW] <math>\text{mgL}^{-1}</math>: 800, 1000, 1250, 1500 e 1750</li> <li>Tratamentos Faixa T: 20- 84°C [Sal] <math>\text{mgL}^{-1}</math>: 3908, 6664 e 9374</li> <li>Análises reológicas: Viscosidade aparente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Influência da [GX/GW]: [GX]<math>_{1750\text{mg/L}}</math>: <math>\eta_{\infty}=0,029</math> e [GW]<math>_{1750\text{mg/L}}</math>: <math>\eta_{\infty}=0,058</math></li> <li>Em função da temperatura: Em 75°C: <math>\emptyset</math> GW = 72% e <math>\emptyset</math> GX= 50%</li> <li>Em função da salinidade: [Sal]<math>_{9,37\text{g/L}}</math>: <math>\eta_{\text{GX}}=0,11</math> <math>\eta_{\text{GW}}=0,16</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>GW tem maior e viscoelasticidade.</li> <li>A agregação molecular de GX é mais sensível a mudanças na temperatura</li> <li>Boa resistência a sal de GX e GW.</li> </ul>	XU et al., 2013

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Goma de alfarroba (LBG)</b>	Estudo das propriedades reológicas da mistura da goma xantana e goma de alfarroba (LBG).	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: [GX/LBG]:10 gL<sup>-1</sup>, X<sub>GX</sub>=0,5</li> <li>▪ Tratamentos: Faixa de T: 5-70°C</li> <li>▪ Análises: Varredura de frequência: G' e G'' Ressonância magnética nuclear: H-NMR.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Influência da T: T&lt;30°C: G'<sub>GX/LBG</sub>=3<sup>x</sup>G'<sub>GX</sub> T=50°C: ↓ G' e G''</li> <li>▪ Influência do grupo acetila e piruvato: ΔG' ↓: DS<sub>ac</sub><sup>3</sup> ↑ ΔG' ↑: 1/DS<sub>py</sub> ↑.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formação de gel forte em ↓T. Maior densidade de ligações GX/LBG</li> <li>▪ ↑T GX/LBG não exibiram sinergismo</li> <li>▪ ↑ piruvato, reduz a estabilidade da hélice de GX</li> <li>↑ segmentos não substituídos, ↑ interação com LBG.</li> </ul>	RENOU et al., 2013

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Glucomanano (GM)</b>	Estudo da interação de goma xantana de diferentes graus de substituição do grupo acetila e piruvato, com glucomanano (GM).	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções aquosas: 1:1 proporção de mistura GX/GM. [NaCl]:10mM e 40Mm</li> <li>▪ Tratamentos T de varredura: 1°C*min<sup>-1</sup> (20 °C-100°C)</li> <li>▪ Análises Teste reológico: módulo elástico G' Micro DSC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ SA/LP-GM: 10mM NaCl: 40°C: pico de transição de GX</li> <li>▪ SA/HP-GM: 40Mm NaCl: 40°C: ↑ pico de transição de GX.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ GM limitada interação com hélices estáveis de GX</li> <li>▪ Interação sinérgica GX-GM em ↓T</li> <li>▪ T transição GX coincide com o efeito desestabilizante do piruvato</li> <li>▪ HP importante na estabilização do gel formado com GM.</li> </ul>	ABBASZADEG & FOSTER, 2012

Biopolímeros	Objetivo	Metodologia	Resultados	Conclusões	Referências
<b>Caseinato de sódio (CN)</b>	Estudo do comportamento de fase (óleo/água) de caseinato de sódio (CN) em mistura com goma xantana (GX).	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas/interface óleo-água: [CN]=1wt%/[GX]=0,375wt%</li> <li>pH 2-7</li> <li>Análises: Medidas do potencial <math>\zeta</math></li> <li>Medidas reológicas: modelo Ostwald</li> <li>Dinâmica superficial.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>CN/GX: <math>\zeta = -35</math> a <math>-25</math> mV / pH: 7-4</li> <li><math>K_{GX} &gt; K_{CN/GX}</math> (1,922 &gt; 1,686) / pH = 7</li> <li><math>k_{diff} = 0,034</math> (CN) &lt; <math>k_{diff} = 0,069</math> (CN/GX) / pH=5.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↓ agregação de CN no seu PI pela adição de GX.</li> <li>Adição de GX acelerou a difusão do CN na interface</li> <li>Forte interação dos biopolímeros na interface.</li> </ul>	LIU et al., 2012
<b>Quitosana-Q</b>	Estudo termodinâmico da complexação entre goma xantana e quitosana.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soluções aquosas: 0-60 proporção de massa molar GX/Q</li> <li>Lc: GX15 &gt; GX80</li> <li>Análise do ITC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mudança do estágio de interação: Q/GX80: 1,5; 1,75</li> <li>Q/GX15: 1,0; 1,2</li> <li><math>K^*</math>: Q/GX15 &gt; Q/GX80.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A interação Q/GX depende do tamanho e estrutura</li> <li>Polication Q atua como agente condensante da GX</li> <li>Formação de complexos com a maior longitude da cadeia de GX e Q.</li> </ul>	MAURSTAD et al., 2012

$\eta_{\infty}$  (**Pa\*s**): viscosidade aparente em cisalhamento 'infinito'.  $\emptyset$ : taxa de retenção de viscosidade. **K** (**Pa\*s**): índice de consistência.  $k_{diff}$ : taxa de difusão. **G'** e **G''**: modulo de armazenamento e de perda.  $T_m$ : temperatura conformacional.  $\approx$ : sinal de semelhança. **PI** ponto isoelétrico. **X**: proporção em peso. **DS<sub>ac</sub><sup>3</sup>** grau de substituição do grupo acetila (cubo). **1/DS<sub>py</sub>**: grau de substituição do grupo piruvato (inverso).  $\eta$  (**dL\*g<sup>-1</sup>**): viscosidade intrínseca. **k'**: parâmetro de Huggins. **UV-RP-HPLC**: cromatografia líquida de alta eficiência, em fase reversa, com detecção UV. **DSC**: calorimetria de varrimento diferencial. **AS/LP/HP**: % padrão de acetila / % baixo de piruvato/ % alto de piruvato. **ITC**: calorimetria de titulação isotérmica. **Lc**: longitude da cadeia. **K\*** (**M<sup>-1</sup>**): constante de equilíbrio de ligação.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZADEH, A.; FOSTER, T.J. *The effect of polymer fine structure on synergistic interactions of xanthan with konjac glucomannan*. **Gums and Stabilisers for the Food Industry**, v.16, p. 151-162, 2012.

BARBOSA – CÁNOVAS, G. V.; KOKINI, J. L.; MA, L.; IBARZ, A. *The Rheology of Semiliquid Foods*. **Advances in Food and Nutrition Research**, v.39, p. 1-69, 1996.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. F. R. S. Introduction. In **An Introduction To Rheology**. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1989. Cap. 1, p. 1-10.

BI, C-H.; LI, D.; WANG, L-J.; ADHIKARI, B. *Effect of LBG on the gel properties of acid-induced SPI gels*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 1-8, 2017.

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

CAPRON, I.; BRIGAND, G.; MULLER, G. *About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide*. **Polymer**, v. 38, p. 5289–5295, 1997.

CARMONA, J. A.; RAMÍREZ, P.; CALERO, N.; MUÑOZ, J. *Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration*. **Journal of Food Engineering**, v. 126, p. 165-172, 2014.

CHOPPE, E.; PUAUD, F.; NICOLAI, T.; BENYAHIA, L. *Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength*. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1228-1235, 2010.

COSGROVE, T. Charge in Colloidal Systems. In **Colloid Science Principles, Methods and Applications**. Bristol, UK: John Wiley and Sons Ltd, 2010. Cap. 2, p.23-43.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Carbohydrates. In **Fennema's food chemistry**. Florida: CRC Press, 2017. Cap. 3, p. 91-170.

DESPLANQUES, S.; GRISEL, M.; MALHIAC, C.; RENOU, F. *Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution*. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 181-188, 2015.

DIAZ, P. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; VENDRUSCOLO, J. L. S. *Reologia de xantana: uma revisão sobre a influência de eletrólitos na viscosidade de soluções aquosas de gomas xantana*. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.25, p.15-28, 2004.

EREN, N. M.; SANTOS, P. H. S.; CAMPANELLA, O. *Mechanically modified xanthan gum: Rheology and polydispersity aspects* **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 475–484, 2015.

EISER, E. Dynamic Light Scattering. In BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. In **Multi Length-Scale Characterisation**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Cap. 5, p. 233-282.

FITZPATRICK, P.; MEADOWS, J.; RATCLIFFE, I.; WILLIAMS, P. A. *Control of the properties of xanthan/glucomannan mixed gels by varying xanthan fine structure*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1018– 1025, 2013.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na Indústria de Biocombustíveis**. Lavras, Brasil: Indi Gráfica, 2012. Cap. 3, p. 16-149.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. *Xanthan gum : production, recovery, and properties*. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 549-579, 2000.

GILBERT, R. G.; HESS, M.; JENKINS, A. D.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; STEPTO, R. F. T. *Dispersity in Polymer Science (IUPAC Recommendations 2009)*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, p. 351-353, 2009.

GILLIS, R. B.; ROWE, A. J.; ADAMS, G. G.; HARDING, S. E. *A review of modern approaches to the hydrodynamic characterisation of polydisperse macromolecular systems in biotechnology*. **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**, v. 30, p. 142-157, 2015.

GLICKSMAN, M. **Food hydrocolloids**. Boca Raton, Florida: CRC Publ, 1982. v.1, p.4-21.

GRISEL, M.; AGUNI, Y.; RENO, F.; MALHIAC, C. *Impact of the fine structure of galactomanans on their interactions with xanthan: Two co-existing mechanisms to explain the synergy*. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 449-458, 2015.

GULREZ, S. K. H.; AL-ASSAF, S.; FANG, Y.; PHILLIPS, G. O. ; GUNNING, A. P. *Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments*. **Carbohydrate polymers**, v. 90, p. 1235-1243, 2012.

HATAKENAKA, K.; LIU, W. and NORISUYE, T. *Stability of xanthan in aqueous sodium chloride at elevated temperature*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.9, p.346-348, 1987.

HONG, C. H.; CHOI, H. J.; ZHANG, K.; RENO, F.; GRISEL, M. *Effect of salt on turbulent drag reduction of xanthan gum*. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 342-347, 2015.

HUBLIK, G. Xanthan. In MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012. v. 10, p. 221-229.

LANEUVILLE, S. I.; TURGEON, S. L.; PAQUIN, P. *Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 2327-2336, 2013.

LI, R.; FEKE, D. L. *Rheological and kinetic study of the ultrasonic degradation of xanthan gum in aqueous solutions: Effects of pyruvate group*. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 216-221, 2015

LI, R.; FEKE, D. L. *Rheological and kinetic study of the ultrasonic degradation of xanthan gum in aqueous solutions*. **Food Chemistry**, v. 172, p. 808-813, 2015.

LIU, L.; ZHAO, Q.; LIU, T.; LONG, Z.; KONG, J.; ZHAO, M. *Sodium caseinate/xanthan gum interactions in aqueous solution: Effect on protein adsorption at the oil-water interface*. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 339-346, 2012.

LOPES, M. A. Aspectos cinéticos e termodinâmicos da dispersão de quitosano em meios aquosos contendo ácido cítrico ou ácido láctico. 2015. 78f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG (2015).

MALVERN INSTRUMENTS Ltd. Zeta Potential Theory. Zetasizer Nano Series User Manual Man0317, 2004, Cap. 15, 270 p.

MAURSTAD, G.; KITAMURA, S.; STOKKE, BT. *Isothermal titration calorimetry study of the polyelectrolyte complexation of xanthan and chitosan samples of different degree of polymerization*. **Byopolimers**, v. 97, p. 1-10, 2012.

MONTEIRO, A. M. Proteínas com funcionalidade mecânica: um estudo físico-químico sobre a viscoelasticidade da gliadina, uma proteína de reserva do glúten do trigo. 2004. 195f. Tese (Doutorado) - Instituto De Química, Universidade De São Paulo, São Paulo (2004).

MORENO, H. M.; HERRANZ, B.; BORDERÍAS, A. J.; TOVAR, C. A. *Effect of high pressure treatment on the structural, mechanical and rheological properties of glucomannan gels*. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 437-444, 2016.

MORRIS, G. A.; ADAMS, G. G.; HARDING, S. E. *On hydrodynamic methods for the analysis of the sizes and shapes of polysaccharides in dilute solution: A short review*. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 318-334, 2014.

NAJI, S.; RAZAVI, S. M. A.; KARAZHIYAN, H. *Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (*Lepidium sativum*) and xanthan gums: A comparative study*. **Food Hydrocolloids**, v.28, p.75-81, 2012.

NOBBMANN, U. (2015). PDI from an individual peak in DLS. Disponível em: <<http://www.materials-talks.com/blog/2015/03/31/pdi-from-an-individual-peak-in-dls/>>. Acesso em: 10 de julho de 2017.

NOBBMANN, U. (2014). Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?. Disponível em: <<http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>>. Acesso em: 10 de julho de 2017.

OLIVEIRA, S. Dextrana: revisão sobre uso e possíveis aplicações industriais. 2013. 46 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel) - Curso em Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (2013).

PALANIRAJ, A.; JAYARAMAN V. *Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris**. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 1–12, 2011.

PRADELLA, J. G. Biopolímeros e Intermediários Químicos. São Paulo: Centro de Tecnologia de Processos e Produtos/ Laboratório de Biotecnologia Industrial-LBI/CTPP, 2006. 120 p. (Relatório Técnico nº 84 396-205).

RAO, M. A. Measurement of Flow and Viscoelastic Properties. In **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods, Principles and Applications**. New York: Springer, 2014. Cap. 3, p. 63-159.

RENOU, F.; PETIBON, O.; MALHIAC, C.; GRISEL, M. *Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum: Toward prediction of rheological properties*. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 331-340, 2013.

SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. *Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review*. **Journal of Food Science and Technology**, v.47, p. 587-597, 2010.

SEMENOVA, M.; DICKINSON, E. Biopolymer Interactions in the Bulk and at the Interface. In **Biopolymers in Food Colloids: Thermodynamics and Molecular Interactions**. Leiden, Netherlands: Brill, 2010. Cap. 4, p. 117-130.

SILVA, M. A. Transição sol-gel em soluções orgânico-aquosas de lisozima e o efeito indutor do solvente : caracterização cinética e estrutural. 2006. 164f. Tese (Doutorado) - Instituto De Química, Universidade De São Paulo, São Paulo (2006).

STEFFE, J. F. Introduction to Rheology. In **Rheological Methods in Food Process Engineering**. Michigan, USA: Freeman Press, 1996. Cap. 1, p. 1-91.

STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Bacterial Polysaccharides. In **Food Polysaccharides and Their Applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2006. Cap. 12, p. 413-454.

SWORN, G. Xanthan gum. In IMESON, A. P. **Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents**. Reino Unido: Blackwell Publishing Ltd, 2009. Cap.17, p.325-342.

URLACHER, B.; NOBLE, O. Xanthan gum. In IMESON, A. P. **Thickening and Gelling Agents for Food**. Reino unido: Chapman and Hall, 1997. Cap. 13, p. 284-311.

VILGIS, T. A. *Gels: model systems for soft matter food physics*. **Current Opinion in Food Science**, v.3, p.71-84, 2015.

WANG, Q.; CUI, S. W. Understanding the Physical Properties of Food Polysaccharides. In CUI, S. W. **Food carbohydrates, Chemistry, Physical Properties, and Applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. Cap. 4, p. 168-224.

WANG, Q.; CUI, S. W. Understanding the Conformation of Polysaccharides. In CUI, S. W. **Food carbohydrates, Chemistry, Physical Properties, and Applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. Cap. 5, p. 226-268.

WANG, Q.; WOOD, P.J. Carbohydrates: Physical Properties. In HUI, Y.H. **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2006. Cap. 2, p. 50-67.

WALL, S. *The history of electrokinetic phenomena*. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, p. 119-124, 2010.

XU, L.; DONG, M.; GONG, H.; SUN, M.; LI, Y. *Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures*. **Carbohydrate Polymers**, v.121, p.147-154, 2015.

XU, L.; XU, G.; LIU, T.; CHEN, Y.; GONG, H. *The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions*. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p.516-522, 2013.

## CAPÍTULO 3

# Estudo Experimental

## **Assessing rheological and molecular effects of different food-grade salts on aqueous dispersions of xanthan gum**

### **ABSTRACT**

In the present study, aqueous dispersions of xanthan gum (0.2% w /v) added with salts (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>) at ionic strength of 50 mM and 100 mM. The dispersions were evaluated in terms of the xanthan gum (XG) structure, such as measuring the polydispersity index (PDI) and  $\zeta$  -potential, as well it the rheological parameters of the flow behavior and viscoelasticity. Dispersions with divalent salts (MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>) showed less negative values of  $\zeta$ -potential ( $\sim -30$  mV) and favored the increase of the polydispersity for the higher and lower size distribution of particles respectively. Dispersions with cations of atomic radii higher (K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) presented a diminution in apparent viscosity at ionic strength of 50 mM and 100 mM respectively. The characteristic viscoelastic behavior, was of an elastic solid. It is remarkable for the dispersions containing the salts at the ionic strength of 100 mM and under the effect of the frequency greater than 1 Hz. These structural and rheological changes evaluated, depended not only the increase at the ionic strength, but also on the greater or lesser charge and size of the cations.

### **KEYWORDS**

Xanthan gum; Ionic strength; Zeta potential; Polydispersity; Rheology.

## ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

$a$	Elastic coefficient
$a_M$	First constant of Mark-Houwink-Sakurada relationship (dimensionless)
$b$	Elastic exponential coefficient
$c$	Viscous coefficient
$d$	Viscous exponential coefficient
$dp$	Average diameter of particle (nm)
$D$	Coefficient of mass diffusivity ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
DLS	Dynamic light scattering
$G'$	Storage modulus (Pa)
$G''$	Loss modulus (Pa)
$g^{(2)}(t)$	Normalized temporal intensity correlation functions
$K$	Consistency index ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ )
$k_B$	Boltzmann constant ( $1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$k$	Second constant of Mark-Houwink-Sakurada relationship ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )
MAPE	Mean absolute percentage error
$M_v$	Viscometric molar mass (kDa)
$n$	Flow behavior index (dimensionless)
$n_i$	Refraction index (dimensionless)
$\eta$	Viscosity ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
PDI	Polydispersity index
$R^2$	Coefficient of determination
$T$	Temperature (K)
$v$	Speed of droplets ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\beta$	Constant that depends on the number of coherence areas in DLS analysis
$\Gamma$	Decay rate in DLS analysis ( $\text{s}^{-1}$ )
$\epsilon_0$	Permittivity of free space ( $\text{C}^2 \cdot (\text{N} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ )
$\epsilon_r$	Dielectric constant of the medium (dimensionless)
$\zeta$	Zeta potential (V)
$\Theta$	Detector position of DLS system ( $173^\circ$ )
$\lambda$	DLS system wavelength (632.8 nm)
$\mu$	Ionic strength (mM)
$\mu_e$	Electrophoretic mobility ( $\text{m}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ )
$\tau$	Shear stress (Pa)
$\omega$	Frequency (Hz)
$\vec{E}$	Electric field ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\dot{\gamma}$	Shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )

$[\eta]_{\text{H}}$	Huggins intrinsic viscosity ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$[\eta]_{\text{K}}$	Kraemer intrinsic viscosity ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\overline{[\eta]}$	Average intrinsic viscosity ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )

## 1. INTRODUCTION

Xanthan gum (XG; biochemically named  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-mannopyranosyl-(4,6-O-pyruvyl)- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-D-glucuronic acid- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3)-D-mannopyranosyl-(6-O-acetyl)-3-O- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranosyl) is a heteropolysaccharide of microbial origin, synthesized on the surface of cell walls of the phytopathogenic bacterium *Xanthomonas campestris*. It is a polyanionic biopolymer with high molecular mass ( $\sim 10^6$ - $10^7$  Da). Its chemical structure consists of a cellulose-like linear backbone [ $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucose], linked at C-3 to a trisaccharide side chain, to every two glucose residue. The substituent chain is composed of O-acetate on the inner mannose residue, glucuronic acid and pyruvate on the terminal mannose residue (Gulrez et al., 2012). As side chains constitute about 60 % of the XG molecule, the unique physicochemical properties of this biopolymer are attributed to them (Damodaram and Parkin, 2017). Such properties include high solubility in aqueous media and high thickener capacity even at concentrations as low as  $\sim 0.1\%$  (Habibi and Khosravi-Darani, 2017). XG was firstly discovered in 1950, and its industrial-scale production was started about 10 years later (Hublik, 2012). Currently, XG is included in the list of permitted thickeners and gelling agents in food, coded as INS 415 (Smith and Hong-Shum, 2011). Nowadays, it is one of the most effective thickener agent used worldwide in either cosmetics, pharmaceutical or food fields (Funami, 2017; Palaniraj and Jayaraman, 2011).

It has been reported that XG molecules have an ordered native structural conformation in which rigid helical-shaped chains predominate, due to associative intramolecular interactions of the side chains around the main chain. Conformational transitions of XG molecules can be generated by modifying different physical factors (*e.g.* temperature, pressure, pH, ionic strength), or by complexation with other biopolymers. In such cases, disordered and renatured conformational models for this biopolymer in aqueous media have been proposed (Gulrez et al., 2012). A proper understanding of the influence of physical factors on molecular properties of XG

(electrical charge, size, shape etc.) and, consequently, on rheological parameters of aqueous systems containing it has attracted much attention (Habibi and Khosravi-Darani, 2017). This is because such knowledge aids to rationally propose effective applications for this hydrocolloid in more complex systems, as is the case of many food formulations.

Decrease in apparent viscosity has been reported in aqueous systems of XG, under the effect of increasing temperature. Such behavior has been related to conformational changes in the structure, from an ordered (rigid helix) to a disordered (random coil) state. This is derived simultaneously from the dissociation of the high molecular mass aggregates and diminution of chains stiffness (García-Ochoa et al., 2000; Gulrez et al., 2012; Naji, Razavi and Karazhiyan, 2012; Phillips and Williams, 2009). About to the pH variations effect, the apparent viscosity of aqueous media of the XG is widely stable. (Sworn, 2009; Urlacher & Noble, 1997). Only slight changes on the viscosity have been reported in the literature, when the pH is above 9 or below 3, because the side chains undergoes deacetylation or depyruvylation respectively (García-Ochoa et al., 2000). Also, the slight viscosity reduction has been associated with changes to the charge density and the compaction of the XG molecules, that was reported by Liu et al. (2012) and Phillips and Williams (2009) in extreme pH conditions.

Concerning specifically the effects of electrolytes (*e.g.* organic or inorganic salts), contradictory results have been reported in literature. For instance, the apparent viscosity of xanthan gum dispersions added of inorganic salts is decreased, as reported by Xu et al. (2013), who attributed this finding to a strong hydration of the inorganic ions, which generate the compaction of the hydration layer around the polysaccharide chains, hence favoring their low flow resistance. Xu et al. (2015) had observed similar results and attributed them to transitions of XG molecules to a more compact conformation likely due to a screening effect of ionic strength ( $\mu= 50$  mM). Also, the effect of the  $Al^{3+}$  cation was investigated by Xu et al., (2015), and results were differentiated from the effects of other cations previously studied: in this case, gel-like systems were formed, because  $Al^{3+}$  ions favored the crosslinking of the xanthan gum chains. Unlike to what has been described so far, the salts favor the thermal stability of aqueous media of XG because they promote the maintenance of the biopolymer ordered structure (Sworn, 2009; Urlacher & Noble, 1997). Which in turn has resulted in retaining the apparent viscosity in a close value of 90%, in relation to the aqueous media of XG unsalted and treated thermally (Glicksman, 1982; Naji, Razavi and

Karazhiyan, 2012). In addition, the influence of other physical treatments (e.g. high pressure, ultrasonic degradation) in the presence of salts favors the structural stability (Laneuville, Turgeon and Paquin, 2013; Li and Feke, 2015).

These examples, which are not exhaustive, indicate that the effects of adding salts to aqueous systems containing XG is the result of specific interactions and is not trivial to generalize. Both the type of cations and their concentrations (thus, the  $\mu$  of the medium) must be considered when designing formulations in which a given techno-functionality is desired for XG (weak thickener, strong thickener, or even pro-gelling agent). Therefore, in the present study we intended to assess systematically some physicochemical and rheological effects of chloride salts relevant in food technology in aqueous dispersions of XG. Sodium and potassium chlorides were taken as model salts for studying the effects of monovalent cations with different *radii*. Analogously, calcium and magnesium chlorides were taken as models for divalent cations with different *radii*. The salt concentrations in the systems were set so the  $\mu= 50$  mM or  $\mu=100$  mM. Correlation between molecular features of XG ( $\zeta$ -potential and average particle size) were correlated to rheological properties of the corresponding dispersions thereof, aiming at contributing to shed a light on how these different cations are decisive for generating changes in the afore mentioned aspects.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Chemicals

Sodium chloride (Isofar, Brasil; purity > 99%), potassium chloride (Sigma-Aldrich, Brazil; purity > 99%), magnesium chloride (Sigma-Aldrich, Brazil; purity > 98%), calcium chloride (Sigma-Aldrich, Brazil; purity > 97%) and deionized water (QUV3, Millipore, Italy; electrical resistivity  $\approx 18.2$  M $\Omega$ ·cm at 25 °C) were used to prepare the dispersions. All these chemicals are of analytical grade and were used as bought, without further purification. Xanthan gum (XG) was a kind gift from Gemacom Tech Industry and Commerce (Brazil). Before usage, XG was dialyzed for removing residual solutes (e.g. salt ions) of low molecular mass. The dialysis procedure was done in a semi-permeable membrane (Sigma-Aldrich, Brazil; molecular mass cut-off = 14.000 Da) against deionized water (QUV3, Millipore, Italy; electrical resistivity  $\approx 18.2$  M $\Omega$ ·cm at 25 °C), during 24 h at 25 °C, changing water four times, until the electrical conductivity (Conductivity meter, Thermo, Orion 145

A+, USA) of the external water tended to a minimal plateau approaching zero. After that, the dialyzed XG was lyophilized (LS 3000, Terroni, Brazil) and packed under vacuum at -18 °C (Freezer vertical, GE, FZGE320, Brazil) until usage in all subsequent experiments and assays.

## 2.2. Determination of the viscometric molar mass ( $M_v$ )

Xanthan gum (XG) used in the present study was characterized in terms of its viscometric molar mass ( $M_v$ ). Briefly, flow time of diluted XG dispersions [0.01, 0.025, 0.05, 0.075 and 0.1 g.(100 mL)-1] in 0.01 M of sodium chloride buffer was measured using a Cannon-Fenske capillary viscometer (Schott, 513 10, Germany), sunk within a thermostatic bath (Schott, CT52, USA) at  $25 \pm 0.1$  °C. The specific viscosity ( $\eta_{sp}$ ; *dimensionless*) for each dispersion was calculated by equation 1:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1)$$

Where  $t$  (s) is the flow time of the XG dispersions and  $t_0$  (s) is the flow time of sodium chloride buffer. The relative viscosity ( $\eta_r$ ; *dimensionless*) was obtained from the specific viscosity by equation 2 (Massuelli, 2014):

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 \quad (2)$$

Following the methodology applied by Amorim et al. (2016) and Soares et al. (2017), adapted from Kasaai (2007), the intrinsic viscosity,  $\eta$  ( $\frac{mL}{g}$ ) (Huggins intrinsic viscosity or Kraemer intrinsic viscosity) was determined as the intercept of the straight line of the Huggins or Kraemer expressions, equations 3 and 4 respectively; which were extrapolated to infinite dilution ( $c=0$ ).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2c \quad (3)$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c} = [\eta] - k'_1[\eta]^2c \quad (4)$$

Where  $k_1$  and  $k'_1$  are the Huggins and Kraemer constants (*dimensionless*) and  $c$  ( $\frac{g}{mL}$ ) is the concentration of XG in the diluted dispersions. The quantities  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  and  $\frac{\ln\eta_r}{c}$  in these equations are the result of mean value of three repetitions (Jamieson and Simha, 2010).

The viscometric molar mass ( $M_v; Da$ ) of XG was determined by using the relation of Mark – Houwink – Sakurada (MHS) equation, following the iterative method proposed by Masuelli (2014).

$$\eta = kM_v^{a_M} \quad (5)$$

In Equation 5,  $k \left(\frac{mL}{g}\right)$  and  $a_M$  (*dimensionless*) are M-H-S constants and these constants depend on the type of biopolymer, solvent, and temperature of the viscometric measurements.

The iterative method consisted of fixing a molar mass value ( $M$ ). The molecular mass ( $M$ ) values used in this work was 1675 kDa as suggested by Tinland and Rinaudo (1989) and was used the intrinsic viscosity ( $\eta$ ) value determined by viscosimetry. The values of  $k$ ,  $a_M$  and  $M_v$  were calculated iteratively. The iteration procedure was repeated until the  $M_v$  value was approximated by  $M$ , with an error less than 5% (iteration was performed with the Solver program, in Excel).

### 2.3. Experimental design

The experimental design used was a factorial 2×4: four salts (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>) were used and their concentration was set to reach:  $\mu = 50$  mM and  $\mu = 100$  mM. An additional control treatment (unsalted xanthan gum dispersion) was also studied, totaling nine treatments. In all experiments, each treatment was repeated three times, thus totaling 27 experimental units.

### 2.4. Preparation of xanthan gum dispersions

Unsalted XG dispersion was prepared by adding a sufficient amount of xanthan gum to a concentration of 0.2 g·(100 mL<sup>-1</sup>). The other dispersions were prepared by adding this same amount of xanthan gum and sufficient amounts of the food-grade salt to reach the  $\mu=50$  mM and  $\mu=100$  mM (Table 1). The volume was filled with deionized water, and the resulting systems were kept under stirring at  $25.0 \pm 0.1$  °C, during 24 hours. After this, pH (H2221, Hanna, USA), refractive index (Kiltler, 972A, Brazil) and density (Schmidt Haensch, EDM 4000+, Germany) of the xanthan gum dispersions were measured at  $25.0 \pm 0.1$  °C and were done three repetitions for each analysis.

Table 1. Concentration of salts to reach:  $\mu= 50$  mM and  $\mu=100$  mM

$\mu$ / mM	Salts	[Salt] /mM	[Salt] / g·L <sup>-1</sup>
Control	-	0	0
50	NaCl	50	2.92
	KCl	50	3.73
	MgCl <sub>2</sub>	16.7	1.59
	CaCl <sub>2</sub>	16.7	1.85
100	NaCl	100	5.84
	KCl	100	7.45
	MgCl <sub>2</sub>	33.3	3.17
	CaCl <sub>2</sub>	33.3	3.70

## 2.5. Physicochemical characterization of XG dispersions

### 2.5.1 $\zeta$ -potential measurements

$\zeta$ -potential of XG particles was evaluated using a Zetasizer Nano-ZS, (Malvern Instruments, United Kingdom) apparatus. Briefly, samples without dilution of 1 mL of the prepared dispersions were transferred into the measuring capillary cell and analyzed at  $25.0 \pm 0.1$  °C. Then, this cell was placed within the appropriated place in the equipment and exposed to a controlled electric field. The analyzes were done in three repetitions. The speed and the direction of the particle movement due to this electric field allowed calculating the electrophoretic mobility (Equation 6). Then, the  $\zeta$  potential was calculated by assuming the Smoluchowski model for the double electrical layer (Wall, 2010) (Equation (7)):

$$\mu_e = \frac{v}{|\vec{E}|} \quad (6)$$

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (7)$$

In Equation (6),  $\mu_e$  ( $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ) is the electrophoretic mobility,  $v$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) is the speed of particles, and  $\vec{E}$  ( $mV \cdot m^{-1}$ ) is the electric field. In Equation (7),  $\varepsilon_r$  ( $C^2 \cdot$

$kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^2$ ) is the dielectric constant of the medium,  $\epsilon_o$  ( $C^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^2$ ) is the permittivity of free space,  $\zeta$  ( $mV$ ) is the zeta potential, and  $\eta$  ( $Pa \cdot s$ ) is the viscosity of the dispersion.

### 2.5.2 Polydispersity index measurements

Polydispersity index of the dispersed XG particles was evaluated by dynamic light scattering (DLS), using the same Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, United Kingdom) apparatus. Briefly, samples without dilution of 1 mL of the prepared dispersions were transferred into the measuring capillary cell and analyzed at  $25.0 \pm 0.1$  °C. The analyzes were done in three repetitions. Size distributions analysis were obtained by means of the amplitude of the decay rate  $A(\Gamma)$ , which is obtained by fitting the normalized temporal volume correlation function,  $g^{(2)}(t)$ , by Non-Negative Least Square algorithm (NNLS algorithm) according to Equation 8 (Brown, 1993). Thus,  $\Gamma$  distribution is turned to size by Equations (9) and (10).

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta \left[ \int_0^\infty A(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \right]^2 \quad (8)$$

$$\Gamma = \left( \frac{4\pi n_i}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \cdot D \quad (9)$$

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_p} \quad (10)$$

In Equations (8)-(10),  $A$  and  $\beta$  (dimensionless) are constants that depends on the number of coherence areas in the detector and  $\Gamma$  is the decay rate,  $n_i$  (dimensionless) stands the index of refraction of the dispersion,  $\lambda$  is the wavelength of the laser (632.8 nm),  $\theta$  is the angle of detection ( $173^\circ$ ),  $D$  ( $nm^2 \cdot s^{-1}$ ) is the constant diffusivity,  $k_B$  ( $1.3806 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ ) is the Boltzmann constant,  $T$  ( $K$ ) is the temperature,  $\eta$  ( $Pa \cdot s$ ) is the viscosity of the dispersions, and  $d_p$  ( $nm$ ) is the average diameter of particle. The viscosity (Discovery Hybrid Rheometer, TA Instruments, USA) and the refractive index (Kittler, 972A, Brazil) of the dispersions were measured (Brown, 1993).

As verified by the application of the DLS technique, the outcome for a multimodal dispersion consists in a distribution of different contributions from particle size. For this reason, was necessary to determine a polydispersity index ( $PDI$ ), using the average diameter of particle ( $d_p$ ) of each peak size. This index (Equation 11) is calculated as

the square of the standard deviation ratio (or peak width),  $\sigma_p$  (nm) and the mean diameter,  $d_p$  (nm) of each distribution peak (Nobbmann, 2014).

$$\text{PDI} = \left( \frac{\sigma_p}{d_p} \right)^2 \quad (11)$$

## 2.6. Rheological characterization of XG dispersions

Rheological analyses of dispersions were performed in rotational rheometer (Discovery Hybrid Rheometer 1, TA Instruments, The United States of America), equipped with a stainless steel parallel plate geometry (diameter = 25 mm; gap = 1 mm), maintained at  $25.0 \pm 0.1$  °C. These analyses were carried out soon after preparing the dispersions and were done in three repetitions.

### 2.6.1 Flow behavior evaluation

Flow curves were determined by continuously varying the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ;  $s^{-1}$ ) from 0.1 to 200  $s^{-1}$  in three cycles of 180 s each (1<sup>st</sup> up cycle, down cycle and 2<sup>nd</sup> up cycle), and measuring the corresponding shear stress ( $\tau$ ; Pa) values. After analyzing the rheograms, the Power Law (Ostwald-de-Waele) model (Equation 12) (Steffe, 1996) was adjusted to experimental data of  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , corresponding to the third stress ramp (up cycle).

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (12)$$

The adjustable parameters of Equation (12) are  $K$  (consistency index; Pa·s<sup>n</sup>) and  $n$  (flow behavior index; dimensionless).

### 2.6.2 Viscoelastic properties evaluation

For dynamic oscillatory assays, the linear viscoelastic range of the dispersions was determined by initially performing a strain sweep (0.01 to 40 %) at a constant frequency ( $\omega$ ) of 1 Hz. After that, the frequency sweep was carried out, from 0.01 to 2.51 Hz, because in values greater than 2.51 the material became unsustainable. The constant strain amplitude was controlled in 5.0 %, according to the determined linear viscoelastic range. The values of storage modulus ( $G'$ ; Pa), loss modulus ( $G''$ ; Pa), and  $\tan(\delta)$ ; dimensionless) as function of frequency ( $\omega$ ; Hz) were continuously recorded during the test. Empirical exponential functions (Cox-Merz rule) Equations

(13) and (14) (Steffe, 1996) were tested to mathematically represent experimental data for  $G' = f(\omega)$  and  $G'' = f(\omega)$ .

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

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

In Equations (13) and (14)  $a$  and  $c$  (*dimensionless*) are the elastic and viscous coefficients, respectively, whereas  $b$  and  $d$  (*dimensionless*) are the elastic and viscous exponential coefficients, respectively.

## 2.7 Data analyses

All results (pH, density, refractive index,  $\zeta$  Potential, mean diameter, consistency index, flow behavior index, viscosity apparent, storage modulus, loss modulus and  $\tan \delta$ ) were reported as mean  $\pm$  standard deviation. All statistical analyses were run using the SAS software (version 9.3, SAS Institute Incorporation, The United States of America), licensed by the Universidade Federal de Viçosa (UFV). Data were submitted to analysis of variance (ANOVA) ( $p < 0.05$ ) and, when pertinent, means were compared through Tukey's and Dunnett's test ( $p < 0.05$ ).

The adequacy of fitting all regression models (Power Law, Cox-Merz rule) was evaluated in terms of coefficient of determination ( $R^2$ ) and mean absolute percentage error ( $MAPE$ ) (Equation 15).

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right| \cdot 100\% \quad (15)$$

Here,  $Y_i$  is the  $i^{\text{th}}$  experimental score,  $\hat{Y}_i$  is the  $i^{\text{th}}$  score predicted applying the adjusted model and  $n$  is the number of predicted/experimental score pairs. To be considered adequately fitted to experimental data, models had to present  $R^2$  values  $\geq 0.9$  and  $MAPE$  values  $\leq 10\%$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Viscometric molar mass ( $M_v$ )

Values obtained to the intrinsic viscosity of Huggins and Kraemer were  $[\eta]_H = 15.2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $[\eta]_K = 20.9 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively and the average intrinsic viscosity was  $[\bar{\eta}] = 18.1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . The constants of Mark-Houwink-Sakurada relationship ( $[\bar{\eta}] = KM_v^{a_M}$ ) were determined as  $a_M = 1.97$  and  $k = 6.43 \times 10^{-7} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , according to iterative method. Thus, the calculated viscometric average molecular mass of xanthan gum was  $M_v \sim 1610 \text{ kDa}$  with an error of 0.84 % in relation to the molecular mass of reference ( $M=1675 \text{ kDa}$ ).

#### 3.2. Physicochemical characterization of XG dispersions

Measured pH, density and refractive index of XG dispersions are compiled in Table 2.

Table 2. pH, density, and refractive index values of xanthan gum dispersions at  $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Treatments	pH	Density $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Refractive index
XG	6.4 $\pm$ 1.1 <sup>A</sup>	997.4 $\pm$ 0.1 <sup>A</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + NaCl150mM	5.7 $\pm$ 0.3 <sup>AB</sup>	999.5 $\pm$ 0.2 <sup>BC**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + NaCl100mM	5.3 $\pm$ 0.4 <sup>AB</sup>	1,002.3 $\pm$ 0.6 <sup>D**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + KCl150mM	5.4 $\pm$ 0.4 <sup>AB</sup>	999.7 $\pm$ 0.4 <sup>BC**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + KCl100mM	5.0 $\pm$ 0.3 <sup>AB**</sup>	1,002.7 $\pm$ 0.6 <sup>D**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + MgCl <sub>2</sub> 50mM	5.4 $\pm$ 0.5 <sup>AB</sup>	998.5 $\pm$ 0.2 <sup>AB**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + MgCl <sub>2</sub> 100mM	5.3 $\pm$ 0.1 <sup>AB</sup>	999.7 $\pm$ 0.5 <sup>BC**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + CaCl <sub>2</sub> 50mM	5.0 $\pm$ 0.1 <sup>AB**</sup>	998.8 $\pm$ 0.6 <sup>B**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>
XG + CaCl <sub>2</sub> 100mM	4.8 $\pm$ 0.1 <sup>B**</sup>	1,000.5 $\pm$ 0.2 <sup>C**</sup>	1.33 $\pm$ 0.00 <sup>A</sup>

Different letters in the same column represent significant differences between dispersions by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

Values accompanied by \*\* in the same column represent significant differences from the dispersion control (GX) by the Dunnett test ( $p < 0.05$ ).

Compared to the control aqueous system containing only XG, all salt-containing systems showed lower pH values. In particular pH of the dispersions containing KCl (100 mM), CaCl<sub>2</sub> (50 mM) and CaCl<sub>2</sub> (100 mM) were statically lower ( $p < 0.05$ ) than the control dispersion of GX. It suggested that, in these systems containing these cations, –COOH groups in XG side chains tended to release their protons more easily than in the remaining cases. This may be because the larger atomic radius of the K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> cations favors their electropositivity, and the tendency is for them to be more strongly attracted by the COO<sup>-</sup> group. Density values were statistically higher ( $p < 0.05$ ) for all dispersions containing salts, compared to the control GX dispersion without added salt. Regardless the type of salt density values for dispersions with  $\mu = 100$  mM were higher than those with  $\mu = 50$  mM. Cations from the salts are expected to form electrostatic interactions with deprotonated –COO<sup>-</sup> groups or ion-dipole interactions with other polar groups existing in the XG chains, attenuating the electrostatic repulsive forces among them. As a consequence, distances between chains are expected to be diminished, which may explain these observed density augmentation for the dispersions with  $\mu = 100$  mM. Refractive index values were not statically different ( $p < 0.05$ ), due to that the salts presence doesn't affect the light propagation through of dispersions. Refractive index values were used to correct the data obtained for the distribution of particle size by the DLS technique.

$\zeta$ - potential of the xanthan gum molecules was affected by the presence of the salts, since their values in modulus decreased significantly, in comparison to the control dispersion without salt (Table 3).  $\zeta$ -potential values of the dispersions containing divalent cations salts (Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>), with  $\mu = 50$  or  $\mu = 100$  mM, or monovalent cations salts (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>), with  $\mu = 100$  mM, differed statistically different ( $p < 0.05$ ) from the value obtained for the control system.  $\zeta$ -potential of XG in the unsalted dispersion was -67.0 mV, which is in accordance with the anionic character this biopolymer. With the presence of divalent cations (MgCl<sub>2</sub> or CaCl<sub>2</sub>) at the higher  $\mu$ , drastically decreased the  $|\zeta$ -potential|. This reduction of the  $\zeta$ -potential is attributed a partial shielding of the predominant negative electrostatic charges at the interface of the XG/water molecules. It is noteworthy that such finding corroborates the trend observed in the increasing of densities of XG dispersions containing the aforementioned salts (Table 2).

Table 3. Mean PDI and  $\zeta$  potential values of XG dispersions at  $25.0 \pm 0.1$  °C

Treatments	$\zeta$ Potential /mV	PDI	
		Size distribution 1	Size distribution 2
		$100 \text{ nm} < d_p < 500 \text{ nm}$	$10 \text{ nm} < d_p < 100 \text{ nm}$
XG	$-67.0 \pm 10.3^A$	$0.06 \pm 0.01^{AB}$	$0.05 \pm 0.01^B$
XG + NaCl50mM	$-56.6 \pm 3.6^{AB}$	$0.06 \pm 0.01^{AB}$	$0.07 \pm 0.03^B$
XG + NaCl100mM	$-49.6 \pm 2.5^{BC **}$	$0.05 \pm 0.01^{AB}$	$0.06 \pm 0.01^B$
XG + KCl50mM	$-57.6 \pm 4.3^{AB}$	$0.04 \pm 0.01^B$	$0.05 \pm 0.01^B$
XG + KCl100mM	$-50.5 \pm 1.0^{BC **}$	$0.06 \pm 0.01^{AB}$	$0.07 \pm 0.02^B$
XG + MgCl <sub>2</sub> 50mM	$-36.6 \pm 3.2^{CD **}$	$0.08 \pm 0.03^A$	$0.08 \pm 0.00^{AB}$
XG + MgCl <sub>2</sub> 100mM	$-28.4 \pm 0.8^D **$	$0.06 \pm 0.00^{AB}$	$0.07 \pm 0.02^B$
XG + CaCl <sub>2</sub> 50mM	$-39.5 \pm 4.3^{CD **}$	$0.05 \pm 0.00^B$	$0.06 \pm 0.01^B$
XG + CaCl <sub>2</sub> 100mM	$-28.1 \pm 2.4^D **$	$0.06 \pm 0.01^{AB}$	$0.13 \pm 0.05^{A**}$

Different letters in the same column represent significant differences between dispersions by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

Values accompanied by \*\* in the same column represent significant differences from the dispersion control (GX) by the Dunnett test ( $p < 0.05$ ).

Also in Table 3, the mean polydispersity index (PDI) of the XG dispersed particles is presented. Two size distribution was identified from the peak area of intensity distribution for each treatment. The first distribution corresponds to the range of particle diameter ( $d_p$ ) of 100 nm and 500 nm, the latter to the range of 10 nm and 100 nm. The PDI values for the size distribution 1 are representative of uniform dispersions (or monodisperse,  $PDI < 0.1$ ) as described by Nobbmann (2014).

Moreover, the added dispersions of the salts did not differ in relation to the control dispersion. Although all the dispersions were "monodisperses", the effect of augmentation of PDI value was observed for dispersions containing MgCl<sub>2</sub> in  $\mu=50$  mM. This suggests, the increase in the association of the XG chains and therefore favoring slight heterogeneity in particle sizes. The particles of smaller size (size distribution 2) were more sensitive to the presence of the salts, thus generating a moderate polydispersity ( $PDI > 0.10$ ).

Specifically, a dispersion containing  $\text{CaCl}_2$  in  $\mu=100$  mM further favored the association of smaller chains of XG. This is attributed to the combined effect of the divalent cation and the larger atomic radius of  $\text{Ca}^{2+}$ , which facilitated the interaction between the chains because of the electrostatic shielding generated.

### 3.3. Rheological characterization of XG dispersions

#### 3.3.1 Flow behavior

After analyzing the rheograms of XG dispersions (Figure 1), the Power Law (Ostwald-de-Waele) model was selected to mathematically represent the flow behavior of these systems. Table 4 shows the corresponding adjusted parameters for each treatment, as well as the indicators of adequacy of fitting ( $R^2$  and MAPE). No difference was observed for values of flow consistency index (flow resistance index), flow behavior index and the apparent viscosity (at  $\dot{\gamma}=100$   $\text{s}^{-1}$ , which corresponds to the approximate value of the shear rate used in food processing) among treatments.

When comparing each treatment with the control dispersion, only the apparent viscosity data for the systems containing KCl ( $\mu=50$ mM) and  $\text{CaCl}_2$  ( $\mu=100$ mM) presented statistically significant differences ( $p<0.05$ ). Values obtained for  $n$  were all comprised between 0 and 1, which confirms which was visually found in the rheograms: all systems presented pseudoplasticity, regardless of the type of salt and ionic strength. Regarding the consistency index of the dispersions, salts engendered a decrease in the values, even if no statistically significant difference ( $p>0.05$ ) was detected for this parameter. Treatments with lower  $k$  values were the dispersions containing KCl ( $\mu=50$ mM) and  $\text{CaCl}_2$  ( $\mu=100$ mM), which in turn had a lower apparent viscosity.

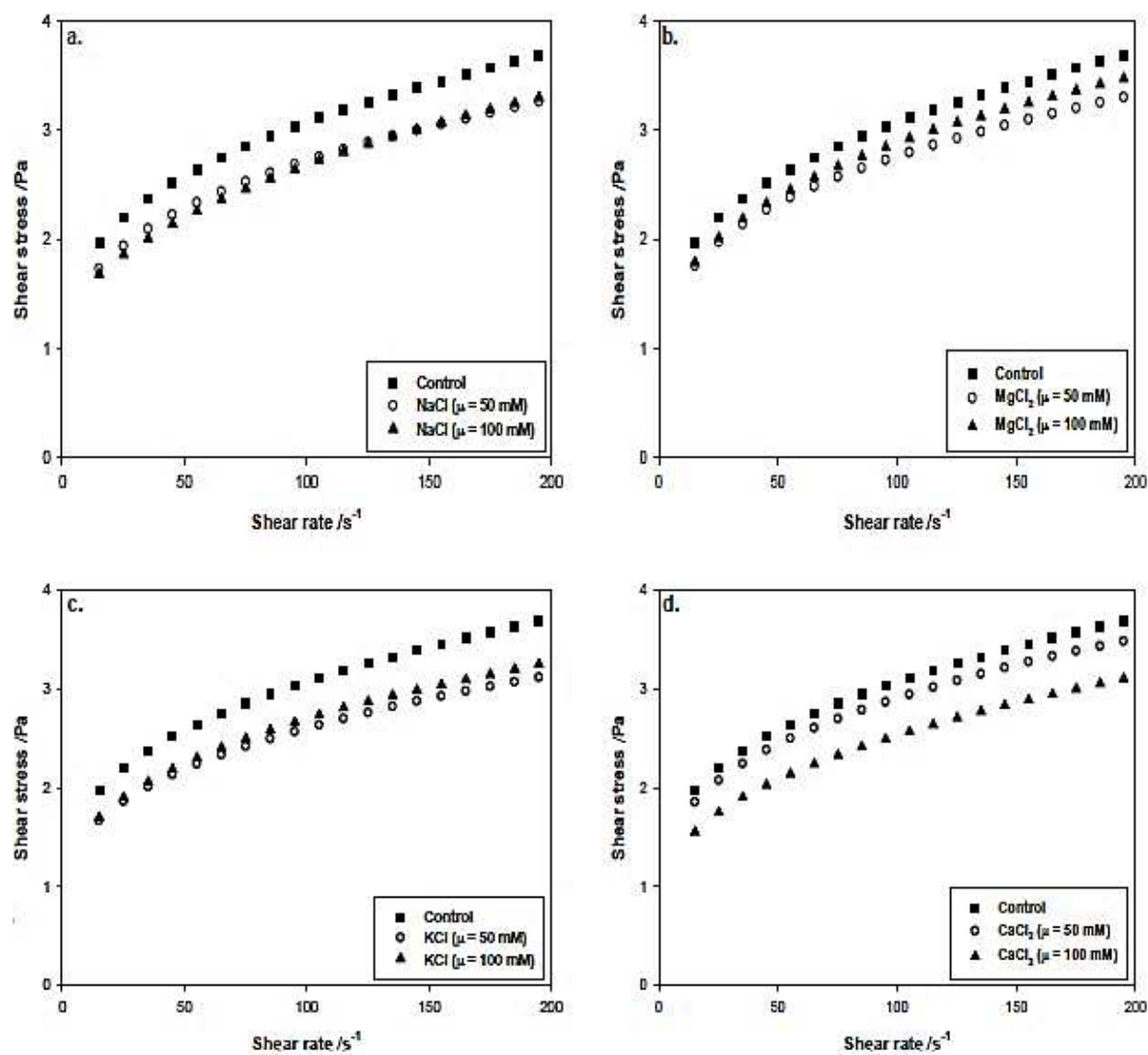


Figure 1. Rheograms of unsalted (control) and added of salts XG dispersions at  $25.0 \pm 0.1$  °C.

Table 4. Model and adequation parameters applied to adjust Power Law rheological model to the experimental data of flow behavior evaluated for XG dispersions at  $25.0 \pm 0.1$  °C

Treatments	Model parameters $\tau = K(\dot{\gamma})^n$		Viscosity apparent $\eta_{100} = K(\dot{\gamma})^{n-1}$	Model adequation	
	$K/\text{mPa.s}^n$	$n$	$\eta_{100}/\text{mPa.s}$	$R^2$	MAPE / %
XG	953.95±145.13 <sup>A</sup>	0.27±0.02 <sub>A</sub>	33.09±5.34 <sup>A</sup>	0.998	6.4
XG + NaCl150mM	859.28±180.50 <sup>A</sup>	0.26±0.01 <sub>A</sub>	28.32±4.42 <sup>A</sup>	0.998	4.2
XG + NaCl100mM	838.17±139.62 <sup>A</sup>	0.27±0.02 <sub>A</sub>	28.55±3.87 <sup>A</sup>	0.993	7.8
XG + KCl150mM	734.88±201.64 <sup>A</sup>	0.26±0.01 <sub>A</sub>	24.27±5.53 <sup>A**</sup>	0.998	7.6
XG + KCl100mM	844.55±83.21 <sup>A</sup>	0.26±0.00 <sub>A</sub>	28.58±2.81 <sup>A</sup>	0.997	2.7
XG + MgCl <sub>2</sub> 50mM	896.99±95.88 <sup>A</sup>	0.25±0.01 <sub>A</sub>	28.48±2.17 <sup>A</sup>	0.999	2.6
XG + MgCl <sub>2</sub> 100mM	827.36±14.62 <sup>A</sup>	0.27±0.01 <sub>A</sub>	28.10±1.76 <sup>A</sup>	0.999	0.5
XG + CaCl <sub>2</sub> 50mM	901.87±61.35 <sup>A</sup>	0.26±0.01 <sub>A</sub>	29.79±1.72 <sup>A</sup>	0.998	2.1
XG + CaCl <sub>2</sub> 100mM	687.99±2.44 <sup>A</sup>	0.27±0.02 <sub>A</sub>	24.32±2.03 <sup>A**</sup>	0.998	5.9

Different letters in the same column represent significant differences between the systems by ANOVA ( $p < 0.05$ ).

Values accompanied by \*\* in the same column represent significant differences from the dispersion control (GX) by the Dunnett test ( $p < 0.05$ ).

The rheograms in Figure 1 exhibit a decrease in shear stress variation over the shear rate for all dispersions. For the dispersions containing monovalent salts, this behavior is attributed to the effect the loss of interaction between the XG chains. This is due to the added salts partially reduced the electrostatic repulsion between the XG side chains, which result in the reduction of the stiffness of the biopolymer chains.

Dispersions containing  $\text{MgCl}_2$  ( $\mu = 50$  mM and  $\mu = 100$  mM) had the smallest difference in the shear stress variation, when compared to the control and the other dispersions with the salts. Also, in the  $\mu = 100$  mM the shear stress variation was greater than to  $\mu = 50$  mM. With the addition of the divalent  $\text{MgCl}_2$  salt, the behavior is close to that of the unsalted dispersion, because this condition favors the intermolecular interaction by the presence of the divalent cations between the chains, mainly in  $\mu = 100$  mM. Under these conditions, it was possible to generate greater stability of the xanthan gum chains.

The inversion of this behavior was observed for the dispersion containing  $\text{CaCl}_2$  treatments, where the shear stress variation in the  $\mu = 50$  mM was very close to the control dispersion. In the case of  $\mu = 100$  mM this variation were lower when compared with the other XG dispersions. The significant decrease of this magnitude (shear stress variation) under the specified conditions is a result of the combined effect of the +2 charge and the radii of the cation Ca that is greater than Mg. In this way, these changes depend not only on the ionic strength values, but also on the species of cations added in the dispersions. The effect of the decrease of the strong intermolecular interactions between the XG chains was more pronounced in these conditions, resulting in the more pronounced decrease in shear stress variation.

These results are in accordance with those reported in a similar study published by Xu et al. (2015). These authors reported that, for XG dispersions added of different monovalent ( $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ) and multivalent ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ) inorganic salts, the divalent cation  $\text{Ca}^{2+}$  generated the lowest apparent viscosity at  $\mu = 50$  mM. This effect was attributed to the decrease in electrostatic forces between the charged groups present along the chains of the molecules, or electrostatic screening which resulted in the conformational change to an ordered state and a reduction of the molecular dimensions (Diaz, Vendruscolo and Vendruscolo, S., 2004; Xu et al., 2015; Xu et al., 2013). Also, in this study, the evaluated effect of trivalent cation  $\text{Al}^{3+}$  ( $\mu = 50$  mM) was relevant, because it generated greater apparent viscosity than the other dispersions, until the unsalted dispersion. This behavior was attributed to the formation of a network-like structure due to the crosslinking effect of the cation.

### 3.3.2 Viscoelasticity assessment

Viscoelasticity results, obtained from dynamic-oscillatory rheological analyses, are present in Figures 2 (control dispersion or unsalted dispersion of XG) and Figure 3 (dispersions of XG + salts), and in Tables 5 and 6. As shown in Table 5, for all treatments, there was no noticeable difference in the values of the elastic modulus and the viscous modulus at low frequencies ( $\omega \sim 0.01$  Hz), indicating no predominance of elastic or viscous character in the dispersions. When submitted to a more intense mechanical solicitation ( $\omega \sim 0.1$  Hz), both  $G'$  and  $G''$  increased, and  $G'$  increased at a rate higher than that observed for  $G''$ . This trend was the same for all the systems. At  $\omega \sim 0.1$  Hz, the control treatment presented higher values for both  $G'$  and  $G''$  modulus, followed by treatments presenting  $\mu = 100$  mM, except for the  $\text{CaCl}_2$ . At  $\omega \sim 2.51$  Hz, the effects of the salts was more perceptible. At such shear condition,  $G'$  values were about the double of  $G''$ , with the exception of the control and NaCl ( $\mu = 100$  mM) dispersion. Frequency values above of 2.51 Hz we're not presented, because the modules presented inconsistent values due to the loss of sustainability of the material in values higher than this.

In table 6, it is observed, by the MAPE and  $R^2$  values, that the exponential rule of Cox-Merz did not adjust the obtained experimental data.

Table 5. Modulus elastic, viscous and tangent  $\delta$  for the dispersions in fixed values of frequency ( $\omega$ )

Treatments	$\omega=0.01$ Hz			$\omega=0.1$ Hz			$\omega=2.51$ Hz		
	G' /Pa	G'' /Pa	Tan $\delta$	G' /Pa	G'' /Pa	Tan $\delta$	G' /Pa	G'' /Pa	Tan $\delta$
XG	0.14±0.07 <sup>Aa</sup>	0.13±0.03 <sup>Aa</sup>	1.00±0.20 <sup>AA</sup>	0.46±0.14 <sup>Aa</sup>	0.29±0.04 <sup>Aa</sup>	0.66±0.14 <sup>AA</sup>	0.85±0.42 <sup>Aa</sup>	0.68±0.03 <sup>Aa</sup>	1.02±0.69 <sup>AA</sup>
XG + NaCl50mM	0.08±0.03 <sup>Aa</sup>	0.09±0.03 <sup>Aa</sup>	1.03±0.05 <sup>AA</sup>	0.24±0.08 <sup>Aa</sup>	0.17±0.05 <sup>Aa</sup>	0.75±0.04 <sup>AB</sup>	1.21±0.11 <sup>Aa</sup>	0.47±0.08 <sup>Ab</sup>	0.39±0.05 <sup>AC</sup>
XG + NaCl100mM	0.14±0.08 <sup>Aa</sup>	0.13±0.06 <sup>Aa</sup>	0.98±0.18 <sup>AA</sup>	0.38±0.17 <sup>Aa</sup>	0.26±0.08 <sup>Aa</sup>	0.73±0.15 <sup>AB</sup>	0.83±0.59 <sup>Aa</sup>	0.65±0.10 <sup>Aa</sup>	0.52±0.09 <sup>AB</sup>
XG + KCl50mM	0.08±0.07 <sup>Aa</sup>	0.08±0.06 <sup>Aa</sup>	1.21±0.44 <sup>AA</sup>	0.23±0.18 <sup>Aa</sup>	0.17±0.10 <sup>Aa</sup>	0.93±0.37 <sup>AB</sup>	1.27±0.29 <sup>Aa</sup>	0.51±0.16 <sup>Ab</sup>	0.41±0.18 <sup>AB</sup>
XG + KCl100mM	0.12±0.04 <sup>Aa</sup>	0.12±0.03 <sup>Aa</sup>	0.99±0.11 <sup>AA</sup>	0.33±0.11 <sup>Aa</sup>	0.25±0.06 <sup>Aa</sup>	0.76±0.07 <sup>AA</sup>	1.38±0.14 <sup>Aa</sup>	0.62±0.12 <sup>Ab</sup>	0.46±0.14 <sup>AB</sup>
XG + MgCl <sub>2</sub> 50mM	0.11±0.05 <sup>Aa</sup>	0.12±0.04 <sup>Aa</sup>	1.07±0.07 <sup>AA</sup>	0.27±0.09 <sup>Aa</sup>	0.21±0.05 <sup>Aa</sup>	0.76±0.06 <sup>AB</sup>	1.26±0.47 <sup>Aa</sup>	0.56±0.06 <sup>Aa</sup>	0.50±0.27 <sup>AB</sup>
XG + MgCl <sub>2</sub> 100mM	0.13±0.03 <sup>Aa</sup>	0.12±0.02 <sup>Aa</sup>	0.98±0.10 <sup>AA</sup>	0.32±0.06 <sup>Aa</sup>	0.24±0.03 <sup>Aa</sup>	0.73±0.07 <sup>AB</sup>	1.32±0.15 <sup>Aa</sup>	0.62±0.06 <sup>Ab</sup>	0.47±0.10 <sup>AC</sup>
XG + CaCl <sub>2</sub> 50mM	0.11±0.02 <sup>Aa</sup>	0.11±0.01 <sup>Aa</sup>	0.99±0.14 <sup>AA</sup>	0.27±0.02 <sup>Aa</sup>	0.20±0.01 <sup>Ab</sup>	0.74±0.06 <sup>AA</sup>	1.35±0.29 <sup>Aa</sup>	0.56±0.05 <sup>Ab</sup>	0.43±0.10 <sup>AB</sup>
XG + CaCl <sub>2</sub> 100mM	0.08±0.02 <sup>Aa</sup>	0.09±0.02 <sup>Aa</sup>	1.12±0.09 <sup>AA</sup>	0.22±0.02 <sup>Aa</sup>	0.18±0.02 <sup>Aa</sup>	0.84±0.09 <sup>AB</sup>	1.39±0.13 <sup>Aa</sup>	0.56±0.08 <sup>Ab</sup>	0.41±0.10 <sup>AC</sup>

Different capital letters in the same column represent significant differences between dispersions by ANOVA ( $p < 0.05$ ).

Values accompanied by \*\* in the same column represent significant differences from the dispersion control (GX) by the Dunnett test ( $p < 0.05$ ).

Different bold capital letter in the same line (magnitude Tan  $\delta$ ) represent significant differences between dispersions by Tukey test ( $p < 0.05$ ) and different lowercase letters in the same line (magnitude G' and G'' for each value of  $\omega$ ) represent significant differences between dispersions by Tukey test ( $p < 0.05$ ).

Table 6. Model and adequation parameters applied to adjust Cox-Merz exponential model to dispersions

Treatments	Model parameters $G' = a \times \omega^b$		Model adequation		Model parameters $G'' = c \times \omega^d$		Model adequation		Model parameters $Tan \delta = e \times \omega^f$		Model adequation	
	<i>a</i>	<i>b</i>	R <sup>2</sup>	MAPE / %	<i>c</i>	<i>d</i>	R <sup>2</sup>	MAPE / %	<i>e</i>	<i>f</i>	R <sup>2</sup>	MAPE / %
XG	0.79	0.26	0.869	28.1	0.56	0.27	0.976	7.5	0.66	-0.08	0.289	14.4
XG + NaCl150mM	0.74	0.55	0.980	8.6	0.33	0.32	0.982	44.5	0.49	-0.17	0.958	18.6
XG + NaCl100mM	0.92	0.33	0.962	26.1	0.53	0.26	0.981	8.7	0.59	-0.09	0.786	16.1
XG + KCl150mM	0.77	0.53	0.975	11.5	0.39	0.34	0.972	5.6	0.52	-0.15	0.785	12.4
XG + KCl100mM	0.88	0.50	0.989	30.9	0.43	0.31	0.991	26.3	0.53	-0.13	0.883	17.0
XG + MgCl <sub>2</sub> 50mM	0.80	0.52	0.992	8.6	0.41	0.32	0.986	4.5	0.54	-0.16	0.935	7.0
XG + MgCl <sub>2</sub> 100mM	0.91	0.42	0.993	21.0	0.48	0.28	0.982	14.4	0.54	-0.13	0.903	17.0
XG + CaCl <sub>2</sub> 50mM	0.83	0.46	0.978	26.3	0.42	0.31	0.994	28.0	0.52	-0.15	0.868	17.8
XG + CaCl <sub>2</sub> 100mM	0.83	0.61	0.989	45.5	0.40	0.34	0.992	35.0	0.51	-0.17	0.919	19.4

Figures 2 and 3 (a-h) of the dispersions show variations in the elastic and viscous modulus and  $\tan\delta$  over the frequency range 0.01 Hz to 2.51 Hz. Up to the value of 0.1 Hz, it is observed that the modules  $G'$  and  $G''$  are increasing without detectable difference between them. The exception for this behavior were the control dispersion and NaCl ( $\mu = 100\text{mM}$ ) dispersion whose difference between the two modules were presented in a frequency value lower than 0.1 Hz. From this frequency value for the mentioned dispersions, the increase rate of the  $G''$  was higher when compared with the other dispersions, since it reached a value higher than 0.5 Pa. The  $G''$  magnitude for the other dispersions containing the salts in  $\mu = 50\text{ mM}$  and  $100\text{ mM}$  had a lower rate of increase, whose maximum value reached close to 0.5 Pa and was lower than this value for the NaCl ( $\mu = 50\text{ mM}$ ) dispersion. In relation to the  $G'$ , the control dispersion had the lowest rate of increase, which was constant along the frequency range, reaching this magnitude a value close to 1 Pa. In contrast to the other dispersions, NaCl ( $\mu = 100\text{ mM}$ ) dispersion had a higher rate of increase from values lower than 0.1 Hz to 1 Hz and whose value reached was close to 1 Pa. Dispersions containing the salts in the ionic strength of 50 mM only showed an increase rate of the  $G'$  modulus from an intermediate value between 0.1 Hz and 1 Hz, whose values reached were less than 1.5 Pa. For the  $\mu = 100\text{ mM}$  of the XG dispersions containing KCl,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$ , showed increase of this modulus from 0.1 Hz frequency; but only from values close to 1 Hz was observed the highest rate of increase, reaching higher values for  $G'$  (1.5 Pa) when comparing with the other dispersions. Then, the predominant viscoelastic behavior was like an elastic solid. With  $\mu = 100\text{ mM}$  value, the re-arrangement of the XG chains was favored, due to the attractive effect between the cations and the anionic groups in the XG chains. But this was only possible when the mechanical request was more intense ( $\omega \sim 1$ ), because initially it is necessary to decrease the strong interaction between the chains of XG. In this way, new molecular conformations were adopted with the help of the cations of the salts. Nevertheless, the elastic behavior predominant of the dispersions is considered unsustainable along the frequency range.

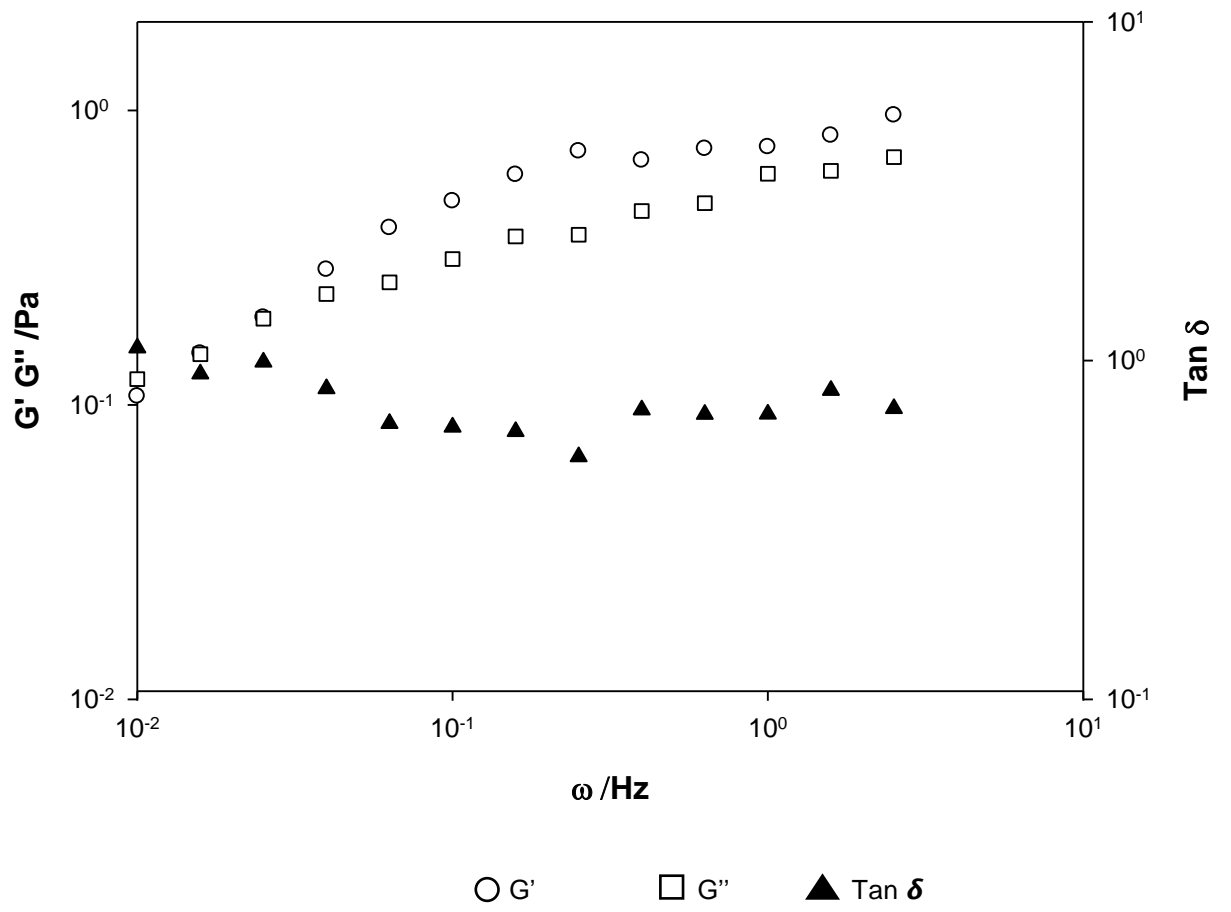


Figure 2.  $G'$ ,  $G''$  and  $\text{tan } \delta$  in frequency sweeps for control dispersion

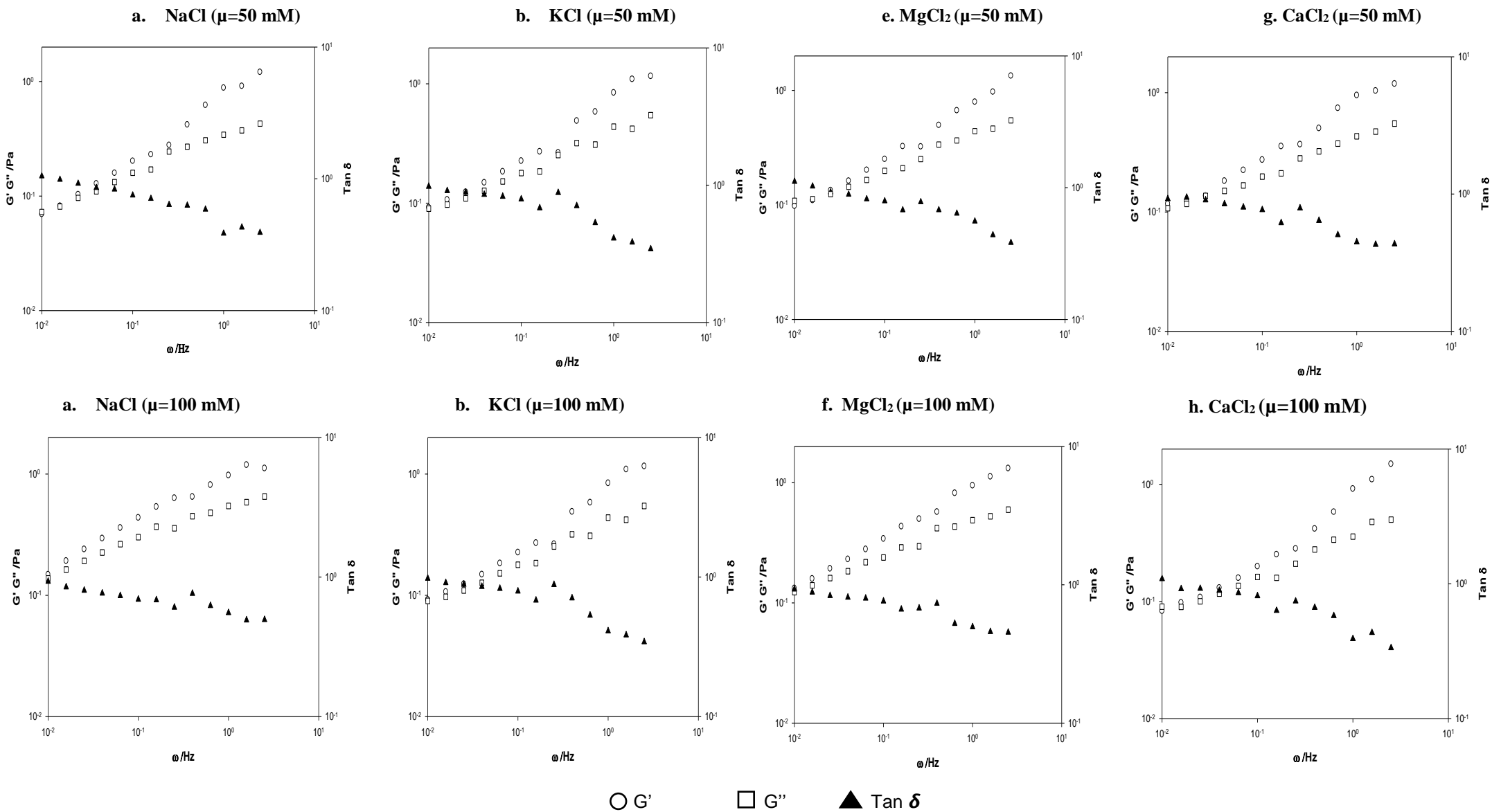


Figure 3.  $G'$ ,  $G''$  and  $\tan \delta$  in frequency sweeps to added dispersions of salts

#### **4. CONCLUSIONS**

In this study it was possible to evaluate the effect of the addition of the inorganic salts on the structural characteristics and rheological parameters of xanthan gum dispersions. The presence of the salts despite changes in the structural characteristics, both in the PDI as the  $\zeta$ -potential. The addition of salt did not present any relevant modifications on the rheological parameters of the flow behavior. It was notable in the characterization of the viscoelasticity of the material, which was of an elastic solid for the dispersions containing the salts at the highest ionic strength, but only from higher values of the mechanical application intensity.

It has been found that the relationship between these physical chemical aspects of the dispersions is dependent on the type of cation added, and that there is not only a specific relationship with the concentration. In subsequent studies, other notable effects could be observed by increasing the concentration of cations or changing the type of this chemical species. In addition, verify the effect on technical-functional (e.g. stabilizing emulsions or as a gelling agent).

#### **5. ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors are very grateful to: Brazilian research agencies CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEB, FUNARBE for the financial support; Dr. Eber Antonio Alves Medeiros (DTA-UFV), Prof. Nilda de Fátima Ferreira Soares (DTA-UFV) which kindly allowed us using the instrumental apparatus needed to perform  $\zeta$ -potential, mean size and rheological analyses.

#### **6. REFERENCES**

- Amorim, M. L., Ferreira, G.M.D., de Soares, L.S., dos Soares, W.A.S., Ramos, A.M., dos Coimbra, J.S.R., da Silva, L.H.M. & de Oliveira, E.B. (2016). Physicochemical Aspects of Chitosan Dispersibility in Acidic Aqueous Media: Effects of the Food Acid Counter-Anion. *Food Biophysics*, 11, 388-399.
- Brown, W. (1993). *Dynamic light scattering: the method and some applications*. (Ed.) Oxford: Clarendon Press.
- Damodaran, S. & Parkin, K.L. (2017). *Fennema's food chemistry*. (5th ed.). Florida: CRC Press, (Chapter 3).

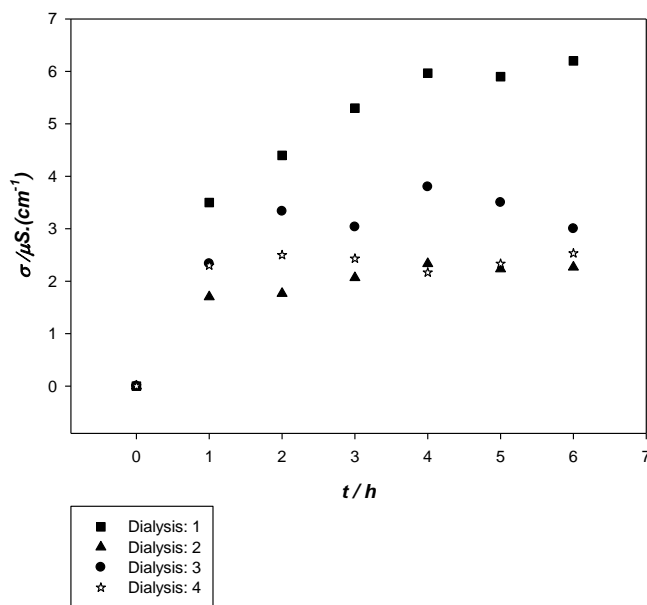
- Funami, T. (2017). In vivo and rheological approaches for characterizing food oral processing and usefulness of polysaccharides as texture modifiers- A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 2-14.
- García-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A. & Gómez, E. (200). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 18, 549-579.
- Glicksman, M. (1982). *Food Hydrocolloids*. (Ed.). Florida: CRC Press.
- Gulrez, S. K. H.; Al-Assaf, S.; Fang, Y.; Phillips, G. O. & Gunning, A. P. (2012). Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments. *Carbohydrate polymers*, 90, 1235-1243.
- Habibi, H. & Khosravi-Darani, K. (2017). Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 10, 130–140.
- Hublik, G. (2012). Xanthan. In K. Matyjaszewski & M. Möller (Eds.), *A comprehensive reference* (pp. 221-229). Amsterdam: Elsevier.
- Kasaai, M.R. (2007). Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constant data. *Carbohydrate Polymers*, 68, 477-488.
- Laneuville, S. I., Turgeon, S. L. & Paquin, P. (2013). Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment. *Carbohydrate Polymers*, 92, 2327– 2336.
- Li, R. & Feke D. L. (2015). Rheological and kinetic study of the ultrasonic degradation of xanthan gum in aqueous solutions. *Food Chemistry*, 172, 808–813.
- Masuelli, M. A. (2014). Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2, 37-43.
- Naji, S., Razavi, S. M.A. & Karazhiyanb, H. (2012). Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (*Lepidium sativum*) and xanthan gums: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 28, 75-81.
- Palaniraj, A. & Jayaraman, V. (2011). Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. *Journal of Food Engineering*, 106, 1–12.

- Phillips, G.O. & Williams, P.A. (2009). Handbook of hydrocolloids. (2th ed.). Florida: CRC Press, (Chapter 8).
- Smith, J. & Hong-Shum, L. (2011). Food Additives Data Book. (2th ed.). USA: Wiley-Blackwell, (Chapter 10).
- Soares, L.S., Teles, J.F., Amorim, M. L., Araújo, J.M., Minim, L.A., dos Coimbra, J.S.R., Teixeira, A.V.N.C . & de Oliveira, E.B. (2017). Rheological and Physicochemical Studies on Emulsions Formulated with Chitosan Previously Dispersed in Aqueous Solutions of Lactic Acid. *Food Biophysics*, 12, 109-118.
- Steffe, J.F. (1996). Rheological methods in food process engineering. (2nd ed.). USA: Freeman Press, (Chapter 1).
- Sworn, G. (2010). Xanthan gum. In A. Imeson (Ed.), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents* (pp. 325-342). USA: Wiley-Blackwell, (Chapter 7).
- Tinland, B. & Rinaudo, M. (1989). Dependence of the Stiffness of the Xanthan Chain on the External Salt Concentration. *Macromolecules*, 22, 1863-1865.
- Urlacher, B. & Noble, O. (1997). Xanthan gum. In A. Imeson (Ed.), *Thickening and gelling agents for food* (pp. 284-311). UK: Blackie Academic & Professional, (Chapter 13).
- Wall, S. (2010). The history of electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, 119–124.
- Xu, L., Xu, G., Liu, T., Chen, Y. & Gong, H. (2013). The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92, 516– 522.
- Xu, L., Dong, M., Gong, H., Sun, M. & Li, Y. (2015). Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures. *Carbohydrate Polymers*, 121, 147-154.

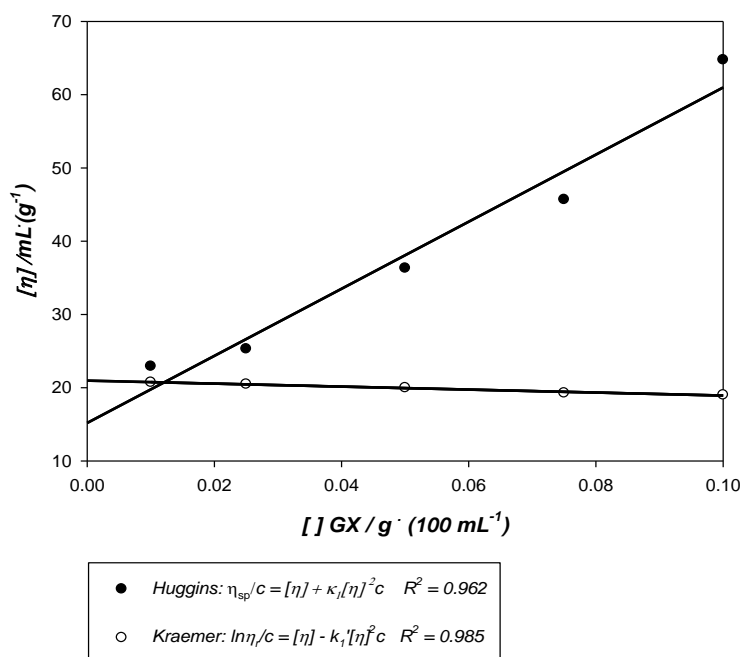
## SUPPLEMENTARY MATERIAL (SM) FOR

### Assessing rheological and molecular effects of different food-grade salts on aqueous dispersions of xanthan gum

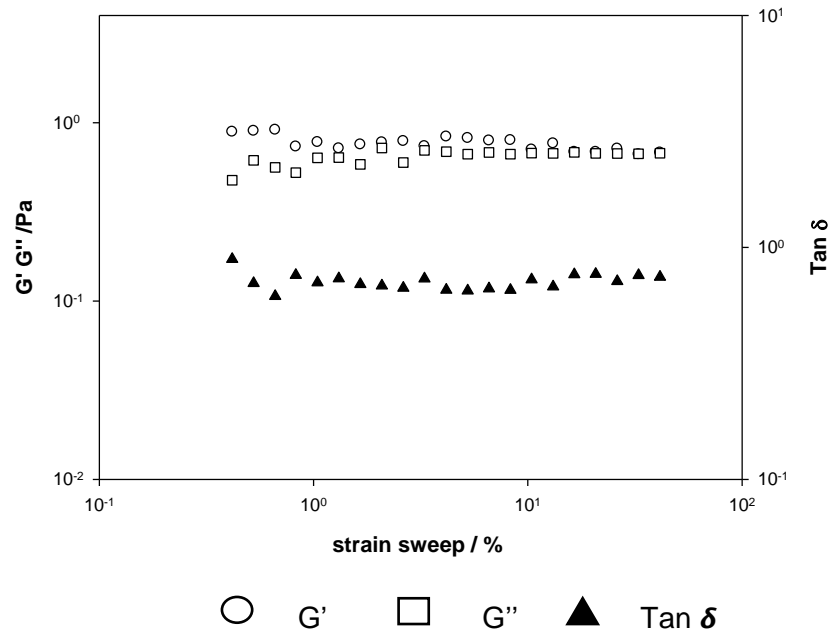
#### I. Dialysis curves



#### II. Extrapolation to infinite dilution ( $c = 0$ ) of the Huggins and Kraemer expressions

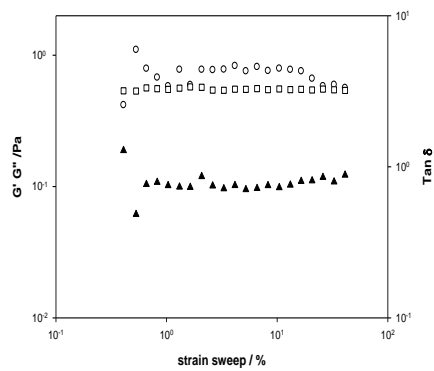


### III. $G'$ , $G''$ and $\tan \delta$ in strain sweep for control dispersion

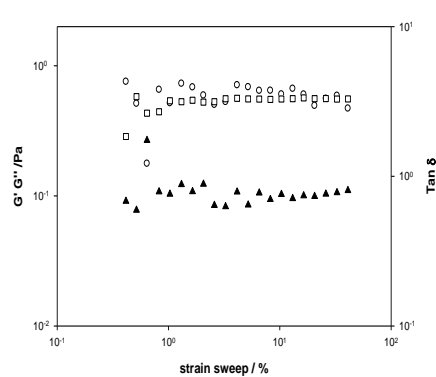


**I.  $G'$ ,  $G''$  and  $\tan \delta$  in strain sweeps to added dispersions of salts**

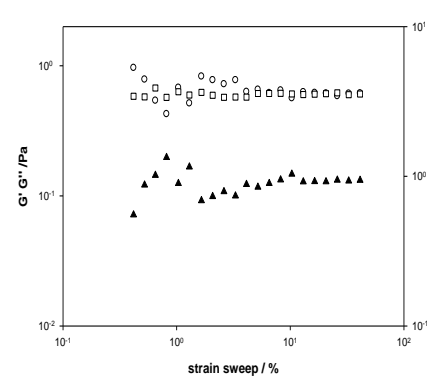
**a. NaCl ( $\mu=50$  mM)**



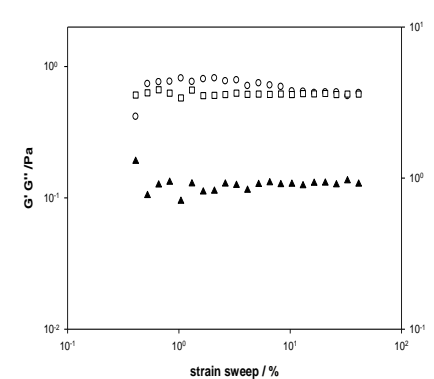
**c. KCl ( $\mu=50$  mM)**



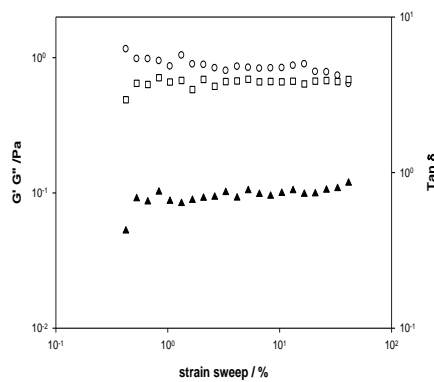
**e. MgCl<sub>2</sub> ( $\mu=50$  mM)**



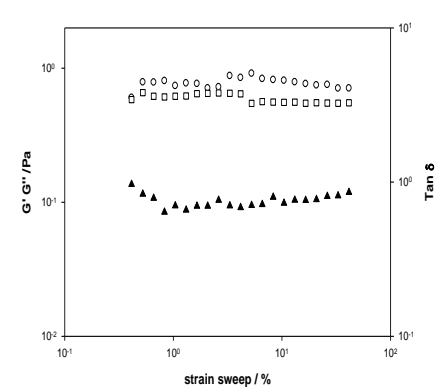
**g. CaCl<sub>2</sub> ( $\mu=50$  mM)**



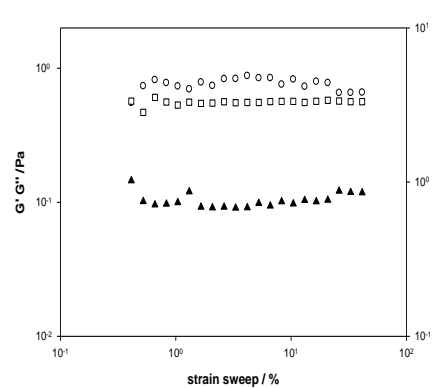
**b. NaCl ( $\mu=100$  mM)**



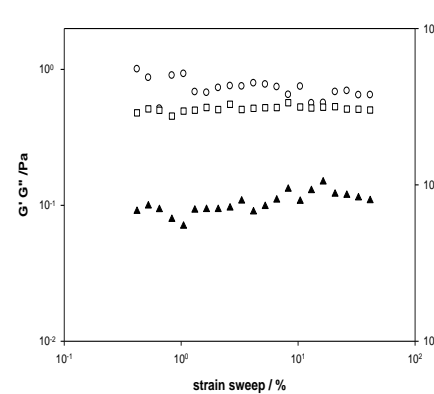
**d. KCl ( $\mu=100$  mM)**



**f. MgCl<sub>2</sub> ( $\mu=100$  mM)**



**h. CaCl<sub>2</sub> ( $\mu=100$  mM)**



○  $G'$     □  $G''$     ▲  $\tan \delta$

## CAPÍTULO 4

# Conclusão Geral

Muitos estudos têm constatado, como alterações físicas ou químicas geram um grande impacto nas propriedades físicas de polissacarídeos em dispersões aquosas, e como essas mudanças poderiam ser aproveitadas para melhorar ou expandir a aplicabilidade tecnológica desses biopolímeros. Para a goma xantana, os trabalhos citados no estudo bibliográfico apresentaram um panorama de como são notáveis os efeitos de tratamentos físicos (p.ex. térmico, degradação ultrassônica e altas pressões), de interação com outros biopolímeros e a adição de sais, nas características estruturais, parâmetros reológicos e propriedades técnico-funcionais. Como produção científica, têm sido propostos modelos de sinergismo, interação e conformação estrutural das moléculas polissacarídicas envolvidas nos sistemas estudados. Tudo isso reflete na importância de pesquisar e se ariscar a manipular a estrutura polimérica complexa da goma xantana e conseqüentemente suas propriedades; contribuindo assim ao entendimento da origem desses “fenômenos” moleculares como muitos pesquisadores têm feito ao longo dos anos.

Ao se referir ao estudo experimental, nossos resultados evidenciaram mudanças estruturais na molécula da goma xantana decorrente das interações feitas com os cátions dos sais. Estabelecendo-se assim que a força iônica além de ter-se manifestado estruturalmente, também gerou efeitos nas propriedades reológicas pesquisadas. Neste estudo a correlação das características físico-químicas e as propriedades reológicas foram feitas não somente em função das forças iônicas utilizadas, se não em aspectos inerentes aos cátions desses sais, tais como o tamanho do cátion e a carga elétrica respectiva desses. Desta forma, as ideias e/ou teorias expostas foram abordadas tendo em conta essas características dos eletrólitos adicionados, verificando os efeitos delas atuando juntas ou isoladamente.

Como panorama de estudo, conseqüente com a correlação da estrutura-propriedades de do biopolímero goma xantana em sistemas aquosos, se visa o emprego de técnicas espectroscópicas (p.ex. espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, Raman), que se tem tornado úteis na determinação de interações intra e intermoleculares e as mudanças conformacionais na estrutura de macromoléculas sob o efeito de alterações físicas. Além disso, extrapolar os efeitos da força iônica para o estudo das propriedades técnico-funcionais de goma xantana (p.ex. estabilizante em emulsões ou como agente pro-gelificante) desejáveis para as mais diversas formulações na indústria de alimentos.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### Características estruturais dos polissacarídeos

Uma descrição geral de quais características moleculares dos polissacarídeos favorecem as propriedades físicas, como a dispersibilidade, o aumento da viscosidade das dispersões e as propriedades gelificantes em sistemas aquosos é apresentada na Tabela A1.

Tabela A1. Características da estrutura molecular dos polissacarídeos que influenciam a ocorrência de algumas propriedades físicas

<b>Características do polissacarídeo</b>	<b>Dispersibilidade em água</b>	<b>Aumento da Viscosidade</b>	<b>Propriedades gelificantes</b>
<b>Repetição do monossacarídeo e/ou ligação glicosídica</b>	Irregular	Regular (estruturas rígidas)	Segmentos regulares e irregulares
<b>Forma da cadeia principal</b>	Estrutura altamente ramificada	Estruturas lineares e estendidas	Estruturas lineares e estendidas
<b>Grau de ramificações e/ou substituição</b>	Distribuição regular das cadeias laterais ou grupos substituintes ao longo da cadeia principal	Distribuição regular das cadeias laterais curtas ou grupos substituintes ao longo da cadeia principal	Distribuição esporádica ou irregular
<b>Carga molecular</b>	Distribuição de carga (repulsiva) ao longo das cadeias	Distribuição uniforme de carga (repulsiva) ao longo das cadeias	Distribuição irregular
<b>Solvatação</b>	Máxima	Alta	Balanço das interações biopolímero - biopolímero e biopolímero - água
<b>Tamanho médio da molécula</b>	Baixo	Intermediário a alto	Baixo a intermediário

Fonte: HUI (2006)

Nem todas as condições moleculares descritas apresenta um determinado polissacarídeo, mas a maioria dessas características garante a ocorrência das propriedades físicas. Além dessas características, a capacidade de adotar diversas conformações moleculares ou formas resulta em específicas estruturas (estruturas primárias, secundárias, terciárias e até quaternárias) que também geram um impacto nas propriedades dos polissacarídeos em sistemas aquosos.

A estrutura primária dos polissacarídeos constituída pela sequência das unidades monoméricas e ligações glicosídicas, é quem rege a ocorrência das interações intramoleculares e intermoleculares desses biopolímeros e conseqüentemente a formação de estruturas superiores. As conformações como fitas ou hélices dos polissacarídeos correspondem a estrutura secundária que são determinadas pela rotação das unidades monoméricas em relação a ligação glicosídica. A orientação das cadeias nessas conformações é restrita às condições termodinâmicas favoráveis ou de baixa energia, dependendo das interações envolvidas (ligações de hidrogênio, de van der Waals, polares). Essas conformações são exemplos de estruturas poliméricas regulares ou ordenadas, diferentes da conformação espiral randômica ou desordenada que não tem um formato definido devido à alta irregularidade ao longo da cadeia; esta última se caracteriza por apresentar unidades monoméricas que se orientam afastadas uma da outra, de tal forma que não são favorecidas as ligações de hidrogênio na molécula. Na Figura A1 são representadas as conformações moleculares mencionadas nesta seção, assim como a orientação de unidades monossacarídicas de alguns polissacarídeos que adotam essas formas.

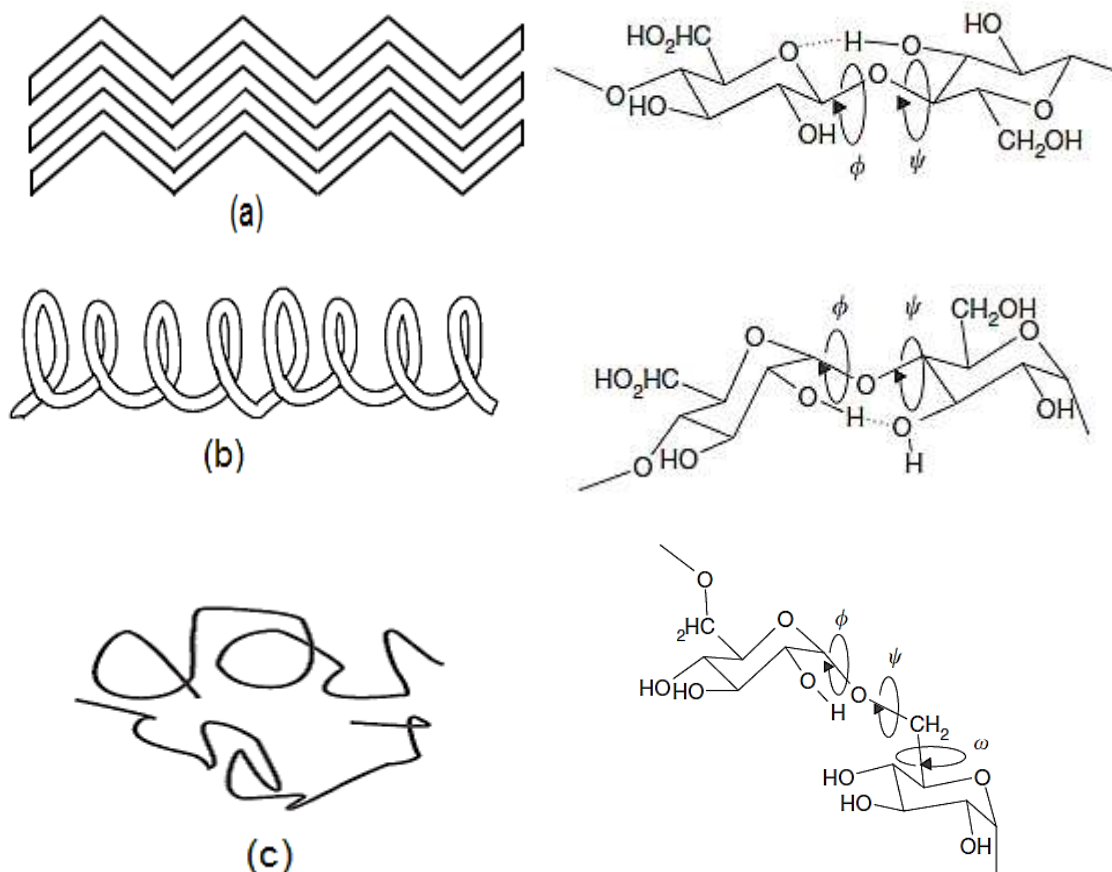


Figura A1. Conformação molecular em forma de (a) fita, (b) hélice e (c) espiral randômica e a respetiva orientação das unidades monoméricas nos polissacarídeos celulose, amilose e dextrana. Fonte: QI WANG & CUI (2005); HUI (2006).

As conformações moleculares derivadas da estrutura terciária são constituídas pela ordenação das cadeias poliméricas em duplas e triplas hélices, cuja associação é mantida pelas ligações de hidrogênio. Já a agregação da estrutura secundária e terciária por meio de interações como as eletrostáticas, não polares e as ligações de hidrogênio levam a formação de estruturas quaternárias, que garantem a formação de regiões de junção (ou interligações entre as moléculas).

Em sistemas aquosos as ligações de hidrogênio intermoleculares, que favorecem a estabilização das estruturas ordenadas dos polissacarídeos, são afetadas. A causa disso é que as cadeias do polissacarídeo não somente vão interagir entre elas e sim com as moléculas de água, por tanto a estrutura adotará uma conformação menos rígida (espiral randômica). Esta última conformação é a mais frequente para polissacarídeos lineares em soluções/dispersões, mesmo para aqueles com estruturas regulares que são

solúveis em água. Essa dinâmica molecular adotada na presença do solvente não restringe totalmente a existência de estruturas macromoleculares; porém será necessário que condições físicas aconteçam. Assim, o aumento da concentração, a presença de agentes ligantes como os sais, mudanças de temperatura e de pH induzem a formação de estruturas terciárias e quaternárias em meios aquosos (HUI, 2006).

Nesse sentido, as cadeias dos polissacarídeos em sistemas aquosos, independente da conformação adotada vão ocupar ou varrer um determinado espaço no seio da dispersão que gerarão as mais diversas propriedades, como o aumento da viscosidade ou formação de géis. Por tanto se faz necessário dimensionar e estabelecer essa dinâmica molecular. Algumas grandezas têm sido adotadas para elucidar as conformações moleculares dos polissacarídeos, que correspondem às dimensões das formas geométricas teóricas representativas deles. A distância média entre os extremos da cadeia dos polissacarídeos ou comprimento de deslocamento da cadeia, denotado como  $R$ , é apresentado na Figura A2(a).

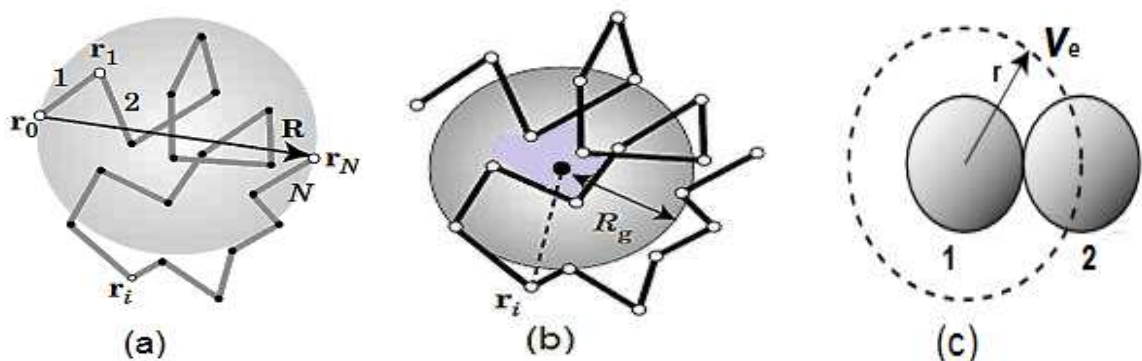


Figura A2. Parâmetros usados para dimensionar as cadeias de polissacarídeos em dispersões aquosas: (a) comprimento de deslocamento das cadeias, (b) raio de giro e (c) volume excluído. Fonte: TERAOKA (2002).

Nesse formato, a cadeia é considerada como constituída por  $N$  ligações de unidades monoméricas,  $r_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, N$ ), em que os monômeros têm comprimento entre  $r_{i-1}$  e  $r_i$ .  $R$  é o vector definido na Equação A1 e reescrito na Equação A2 como  $R_F$ , que corresponde ao valor médio da raiz quadrada de  $R$ . Isso porque o valor do  $R_F$  é uma magnitude que abrange a máxima dimensão das cadeias, que não é totalmente compreendida com o valor de  $R$ , pois nem sempre os extremos das estruturas estarão

orientados para fora. Por tanto é assumido que a cadeia esteja contida num formato esférico de diâmetro  $R_F$  (TERAOKA, 2002).

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0 \quad (\text{A1})$$

$$R_F^2 = \langle R^2 \rangle \equiv \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \quad (\text{A2})$$

O raio de giro é outra grandeza utilizada para dimensionar as cadeias dos polissacarídeos. Para este caso a distância aferida não é entre os extremos da cadeia do polissacarídeo, mas sim a distância ( $r_i$ ) entre o centro de massa e um dado ponto de massa localizado na cadeia polimérica, como representado na Figura A2(b). Se observa que o espaço ocupado pela cadeia é assumido como sendo uma forma esférica, de raio  $R_g$ .

O raio de giro,  $R_g$ , (Equação A3) é a raiz quadrada do valor médio de  $r_i^2$  de todas as entidades  $n$  que constituem a cadeia.

$$R_g = \sqrt{\left( \frac{1}{n} \sum_i r_i^2 \right)} \quad (\text{A3})$$

O volume excluído também é outro parâmetro utilizado para dimensionar as cadeias dos polissacarídeos em dispersões. Esse volume é considerado o espaço que ocupa a molécula do polissacarídeo ou um segmento deste em condições de diluição, que exclui as moléculas biopoliméricas vizinhas. O volume de exclusão,  $V_e$ , representado na Figura A2(c) pelas linhas tracejadas simula uma esfera contendo a molécula do polissacarídeo. Essa magnitude é diferente das grandezas anteriormente descritas, porque não somente leva em conta a contribuição das dimensões da molécula isolada; e sim também aspectos das conformações moleculares, características supramoleculares que são decorrentes das interações moleculares nas dispersões (QI WANG & CUI, 2005).

## **ANEXO B**

### **Formalismo teórico sobre reologia de sólidos**

A teoria da deformação elástica (de sólidos) foi primeiramente descrita na “verdadeira teoria da elasticidade” desenvolvida por Robert Hooke em 1678 (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Um material com comportamento elástico deforma reversivelmente, isto é, ele recupera o volume e forma originais depois de ter sido retirada a tensão que o deformou. A razão disto, é que a energia fornecida pela força de deformação é armazenada no material, sem dissipação, e depois é utilizada para a dita recuperação. A força ou tensão aplicada é proporcional a deformação do corpo (Equação B1).

$$F = -k \cdot x \quad (\text{B1})$$

Em que:  $F$  é a força (N),  $k$  é a constante de força do material ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$ ) e  $x$  é a extensão da deformação (m) (SILVA, 2006).

Na lei de Hooke é estabelecida a grandeza modulo elástico,  $E$  (Pa) (Equação B2), definida como a razão da tensão (tração ou compressão) e a deformação (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 1996).

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (\text{B2})$$

A tensão de tração ou compressão,  $\sigma$  (Pa), para materiais sólidos (Equação B3), é definida como a força  $F$  aplicada sobre uma barra de área  $A$  ( $\text{m}^2$ ) perpendicular à direção da força, como representado na Figura B1(a).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{B3})$$

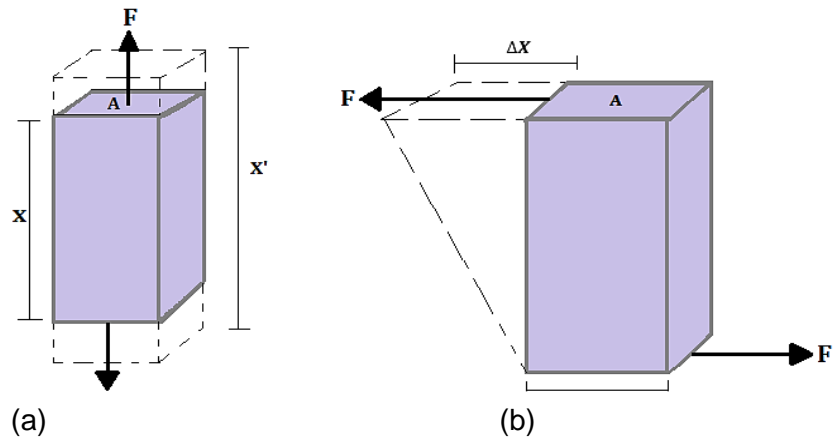


Figura B1. Deformação de corpos sólidos: (a) submetido a tensão de tração ou compressão e (b) tensão de cisalhamento. Fonte: BARBOSA-CÁNOVAS et al. (1996).

A deformação,  $\gamma$  (adimensional) (Equação B4) corresponde a razão entre o deslocamento da placa ( $x' - x$ ) e o seu espaçamento ( $x$ ).

$$\gamma = \frac{x' - x}{x} \quad (\text{B4})$$

Quando o sólido é submetido a distorção por tensão de cisalhamento [vide Figura B1(b)], o módulo de cisalhamento ou de rigidez  $G$  (Pa) é definido como:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{B5})$$

Em que  $\tau$ (Pa) corresponde a tensão de cisalhamento para um caso de deformação e  $\gamma$  (adimensional) é a deformação definida como:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{x} \quad (\text{B6})$$

## ANEXO C

### Formalismo matemático dos modelos de Kelvin-Voigt e Maxwell

#### Modelo de Kelvin-Voigt

Na Figura C1 os componentes mola e amortecedor estão dispostos em paralelo, que corresponde ao modelo conceitual de Kelvin – Voigt.

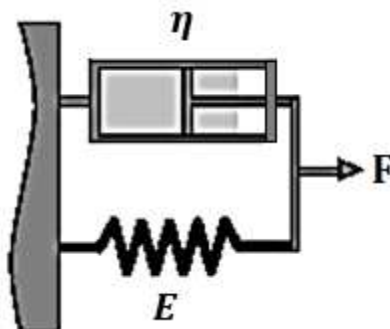


Figura C1. Representação conceitual do comportamento viscoelástico segundo o modelo de Kelvin - Voigt. Fonte: SILVA (2006).

Ao aplicar uma tensão de cisalhamento constante no sistema (sentido da seta), o componente elástico (mola) tem sua deformação dificultada, devido à resistência viscosa presente no componente amortecedor. O limite de deformação do sistema é dado pela contribuição elástica na mola. Logo após a retirada da tensão, o sistema recupera completamente seu estado inicial. Este modelo é considerado como de um sólido viscoelástico pois se comporta similarmente a um sólido elástico (sólido Hookeano), mas que ao recuperar a condição inicial, o faz com um retardo (SILVA, 2006).

O modelo de Kelvin – Voigt é representado matematicamente pela seguinte equação:

$$\tau = \tau_E + \tau_\eta \quad (C1)$$

Em que a tensão de cisalhamento total ( $\tau$ ) aplicada no sistema é igual ao somatório da tensão de cisalhamento de cada elemento que o constitui, isto é, a tensão de cisalhamento  $\tau_E$  é para o elemento mola representando o componente elástico e a tensão de cisalhamento  $\tau_\eta$  é para o elemento amortecedor representando o componente viscoso. O valor da deformação tanto na mola como o amortecedor é igual devido ao arranjo desses elementos, em que os conectores permanecem em paralelo sempre, ou seja:  $\gamma_E = \gamma_\eta$ .

Substituindo na Equação C1 cada tensão de cisalhamento pela respetiva contribuição da tensão de cisalhamento dos elementos do modelo, obtemos:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (C2)$$

### Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell, (Figura B2) traz os componentes mola e amortecedor dispostos em série.

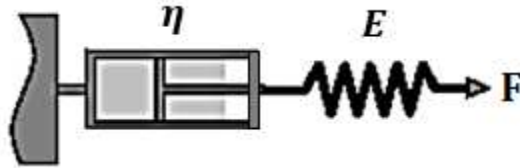


Figura B2. Representação conceitual do comportamento viscoelástico segundo o modelo de Maxwell. Fonte: SILVA (2006).

Segundo esse modelo, ao aplicar a tensão de cisalhamento (no sentido da seta), o componente elástico vai ser imediatamente deformado até um valor constante. A partir desse valor, não acontecerão mais deformações. Quando a tensão é retirada do sistema, o componente elástico retorna à configuração inicial e o componente viscoso continua deformando. À diferença do modelo anterior, o modelo de Maxwell é considerado o modelo de um líquido viscoelástico, pois o sistema não se recupera totalmente após ser cessada a aplicação da tensão (SILVA, 2006).

Para este modelo o valor da tensão de cisalhamento dos elementos que constituem o sistema é igual, isto é  $\tau_E = \tau_\eta$ , e a deformação do sistema é igual ao somatório da deformação que ocorre no elemento mola e amortecedor:

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_\eta \quad (C3)$$

Se faz a derivada da Equação C3 em relação ao tempo pois a deformação do sistema ocorre ao longo do tempo.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_E}{dt} + \frac{d\gamma_\eta}{dt} \quad (C4)$$

Substituindo na Equação C4 as deformações pelas contribuições de deformação dos elementos do modelo, obtemos:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau_E}{dt} + \frac{\tau_\eta}{\eta} \quad (\text{C5})$$

O tempo de relaxação (Equação C6) corresponde a razão entre a viscosidade e o módulo de cisalhamento:

$$t_r = \frac{\eta}{G} \quad (\text{C6})$$

Substituindo a relação do tempo de relaxação na Equação C5 obtemos a expressão matemática do modelo de Maxwell:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{t_r \cdot d\tau_E}{\eta} + \frac{\tau_\eta}{\eta} \quad (\text{C7})$$