



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE NUTRIÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E NUTRIÇÃO



Reginaldo de Souza Monteiro

**CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS
EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR
CALÓRICO**

Ouro Preto, Minas Gerais

2017

Reginaldo de Souza Monteiro

**CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS
EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR
CALÓRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde e Nutrição.

Área de Concentração: Bioquímica e Fisiopatologia da Nutrição

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Aparecida Pimenta Pereira

OURO PRETO, MINAS GERAIS

2017

M775c Monteiro, Reginaldo de Souza.
Caracterização de agentes gelificantes e avaliação de seus efeitos em sistema modelo de geleias de frutas de baixo valor calórico [manuscrito] / Reginaldo de Souza Monteiro. - 2017.
120f.:

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Aparecida Pimenta Pereira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Nutrição. Departamento de Nutrição . Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição .
Área de Concentração: Saúde e Nutrição.

1. Geleia - Teses. 2. Pectina - Teses. 3. Goma guar - Teses. I. Pereira, Patrícia Aparecida Pimenta. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 613.2

Reginaldo de Souza Monteiro

**CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS
EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR
CALÓRICO**

**CHARACTERIZATION OF GELLING AGENTS AND EVALUATION OF THEIR
EFFECTS IN A MODEL SYSTEM OF LOW CALORIC VALUE FRUIT JELLIES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde e Nutrição.

Área de Concentração: Bioquímica e Fisiopatologia da Nutrição

APROVADA em 03 de Agosto de 2017.

Dr. Orlando David Henrique dos Santos

UFOP

Dra. Sônia Maria de Figueiredo

UFOP

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Aparecida Pimenta Pereira

OURO PRETO, MINAS GERAIS

2017



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Escola de Nutrição – ENUT
Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição

ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos três dias do mês de agosto de dois mil e dezessete, às catorze horas, no Auditório da Escola de Nutrição da Universidade Federal de Ouro Preto, realizou-se a Defesa da Dissertação de Mestrado do aluno **Reginaldo de Souza Monteiro**. A Banca Examinadora, definida anteriormente, foi composta pelos professores Sônia Maria de Figueiredo (UFOP), Orlando David Henrique dos Santos (UFOP) e Patrícia Aparecida Pimenta Pereira (UFOP). Dando início ao exame, o aluno apresentou sua Dissertação de Mestrado intitulada: **“Caracterização de agentes gelificantes e avaliação de seus efeitos em sistema modelo de geleias de frutas de baixo valor calórico”**. Após a apresentação, o candidato foi arguido pela Banca que avaliou o domínio do conteúdo metodológico e teórico relacionado à dissertação. Após julgamento, os membros da Banca decidiram por:



APROVAR



REPROVAR

Prof. Orlando David Henrique dos Santos (UFOP),
Examinador Externo.

Profa. Sônia Maria de Figueiredo (UFOP),
Examinadora Interna.

Profa. Patrícia Aparecida Pimenta Pereira (UFOP),
Orientador.

Reginaldo de Souza Monteiro,
Mestrando.

A Deus, pelas graças concedidas
e por sempre conduzir meu caminho.

OFEREÇO

Aos meus pais e ao meu irmão,
minha família, minha base.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por me permitir sonhar e pela força e saúde pra realizar esses sonhos.

Aos meus pais José e Lourdes, que não tiveram a oportunidade de estudar, mas que com apoio e amor, batalharam pra realizar esse sonho em seus filhos. A vocês, todo meu amor! Essa conquista é para o senhor e para a senhora!

Ao meu irmão Silmar, grande amigo e mentor, pelos conselhos e pelo apoio.

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), por me receber de volta e ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição pela oportunidade de crescimento.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro.

À empresa NUTRAMAX pela doação dos edulcorantes.

À Minha orientadora, Patrícia Aparecida Pimenta Pereira, pelo apoio, pela paciência e por me abrir as portas a um novo mundo.

À UFMG, UFJF, UFV e aos respectivos servidores e estudantes envolvidos nas análises, pelo apoio técnico. Também aos colegas de UFOP. Sem vocês não seria possível realizar esse projeto.

As colegas de mestrado, especialmente Michelle, por dividir as alegrias, os risos, os problemas e as angústias. A vitória é nossa!

As amigas e ex-secretárias da Escola de Nutrição, Jaqueline e Graziela, pelo incentivo. Essa vitória começou com vocês!

À minha amiga e colega de trabalho, Michele, pelos incríveis “momentos nostalgia” e por me acompanhar nesses dois últimos anos de estudo.

Aos alunos do curso de CTA pelo ótimo convívio, especialmente Flávia e Cassandra, pela ajuda na produção dos sistemas modelo.

Aos colegas do DEALI, por proporcionar o melhor ambiente de trabalho possível.

Aos amigos de Viçosa, que são muitos graças a Deus. Cada um de vocês sabe a importância que tem em minha vida.

Aos irmãos da República UaiMano, minha segunda casa, por sempre me receberem da melhor forma possível.

Aos grandes amigos e meus “pais de Ouro Preto”, Pacheco e Soninha, pelo apoio e acima de tudo, por ser minha família. Não é possível falar da minha vida em Ouro Preto e da minha história sem falar de vocês e dos “meus irmãos mais novos”.

A todos que participaram de alguma forma da realização deste trabalho.

Muito obrigado!

CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR CALÓRICO

RESUMO GERAL

Produtos de baixo valor calórico como geleias e doces, uma vez que contém reduzido teor de sólidos solúveis, são suscetíveis à sinérese, textura frágil, falta de limpidez, perda de coloração e sabor. Neste sentido, faz-se necessário aprofundar as pesquisas com a utilização de gomas apropriadas, visando melhorar as características reológicas e mantendo-os mais parecido com o produto convencional. Desta forma, o objetivo deste estudo foi caracterizar os agentes gelificantes, pectina de baixo grau de metoxilação, goma guar e goma kappa (κ)-carragena e avaliar o efeito sinérgico desses agentes, isolados e em combinação, na aplicação em sistemas modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico. A primeira etapa consistiu em caracterizar os agentes gelificantes de interesse. Foram realizadas análises térmicas (Termogravimetria – TGA e Análise Térmica Diferencial - DTA), Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), determinação do comportamento reológico, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e composição de minerais. Na segunda etapa realizou-se a combinação dos agentes gelificantes em sistema modelo de acordo com a regra da mistura (delineamento simplex-lattice), onde se buscou avaliar o efeito sinérgico dos agentes gelificantes em sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico e foi realizada por MEV, FTIR e comportamento reológico das doze formulações estudadas. Resultados da primeira etapa, para o comportamento reológico, indicaram que o modelo da Lei das Potências representou satisfatoriamente o comportamento dos agentes gelificantes em solução sendo que as soluções de goma guar e κ -carragena a 1% se mostraram pseudoplásticas e a solução de pectina de baixo grau de metoxilação se apresentou como fluido newtoniano na concentração avaliada. Por meio das análises térmicas foi possível determinar os principais eventos ocorridos durante a degradação pelo efeito do calor relacionados a cada agente gelificante, reconhecendo a goma guar como a mais estável termicamente, enquanto a κ -carragena apresentou a menor velocidade de degradação. A análise de FTIR permitiu determinar os grupos químicos relacionados às estruturas moleculares, tornando possível reconhecer bandas características de polissacarídeos, ligações glicosídicas e compostos típicos de cada amostra. A análise de MEV tornou possível relacionar a morfologia de cada agente com sua capacidade de formação de gel. A avaliação das concentrações dos minerais fósforo, potássio, cálcio e magnésio apontou diferenças entre os respectivos

conteúdos presentes nos agentes gelificantes. Na segunda etapa, o estudo do comportamento reológico indicou que as formulações de sistema modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico contendo maiores concentrações de pectina de baixo grau de metoxilação apresentaram valores mais altos para viscosidade, enquanto a técnica de FTIR apontou resultados similares para todas as formulações, com bandas típicas dos ingredientes utilizados. Os procedimentos para preparação das amostras para análise morfológica dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico interferiram na qualidade dos resultados.

Palavras-chave: processamento, goma guar, carragena, pectina BTM, efeito sinérgico

CHARACTERIZATION OF GELLING AGENTS AND EVALUATION OF THEIR EFFECTS IN A MODEL SYSTEM OF LOW-CALORIE FRUIT JELLIES

GENERAL ABSTRACT

Low-calorie products such as jellies and sweets, since they contain reduced content of soluble solids, are susceptible to syneresis, brittle texture, lack of clarity, loss of color and taste. In this sense, it is necessary to deepen the research with the use of appropriate gums, aiming to improve the rheological characteristics and keeping the low-calorie products more similar to the conventional ones. Therefore, the purpose of this study was to characterize different gelling agents, low methoxyl pectin, guar gum and kappa (κ)-carrageenan gum and to evaluate the synergistic effect of these agents, isolated and in combination, in the application in model systems of low-calorie fruit jelly. The first step consisted in characterizing the gelling agents of interest. The following procedures were performed: Thermal analysis (Thermogravimetry - TGA and Differential Thermal Analysis - DTA), Infrared absorption spectroscopy (FTIR), determination of rheological behavior, Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and composition of minerals. In the second step, the gelling agents were combined in a model system according to the mixing rule (simplex-lattice design). The second step, which sought to evaluate the synergistic effect of the gelling agents in model systems of low calorie fruit jelly, was performed by SEM, FTIR and rheological behavior of the twelve formulations studied. The results of the first step, for the rheological behavior, indicated that the Ostwald De Waele model satisfactorily represented the behavior of the gelling agents in solution. Solutions of guar gum and 1% κ -carrageenan gum were shown to be pseudoplastic and the low methoxyl pectin solution was presented as Newtonian fluid at the concentration evaluated. By means of the thermal analysis it was possible to determine the main events occurring during the degradation by the effect of the heat related to each gelling agent, recognizing the guar gum as the most thermally stable, while κ -carrageenan presented the lowest degradation rate. The FTIR analysis allowed to determine the chemical groups related to the molecular structures, making it possible to recognize characteristic bands of polysaccharides, glycosidic bonds and compounds typical of each sample. SEM analysis made it possible to relate the morphology of each agent to its gel formation ability. The evaluation of the concentration of minerals like phosphorus, potassium, calcium and magnesium showed differences between the respective contents present in the gelling agents. In the second step, the study of rheological behavior indicated that the model system of

low-calorie fruit jellies formulations containing higher concentrations of low methoxyl pectin had higher values for viscosity, while the FTIR technique showed similar results for all formulations, with bands typical of the ingredients used. The procedures for preparation of the samples for morphological analysis of the model systems of low-calorie fruit jelly interfered in the quality of the results.

Keywords: processing, guar gum, carrageenan, pectin LM, synergistic effect

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Estrutura molecular da goma Guar.....	25
Figura 2: Estrutura química da pectina ATM.....	27
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de gelificação das pectinas ATM.....	28
Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de gelificação das pectinas BTM.....	29
Figura 5: Estruturas unitárias das carragenas dos tipos κ , ι e λ	30
Figura 6: Conformação da molécula de β -D-glicopiranosose e arranjo de seus grupos substituintes.....	32
Figura 7: Representação de efeito anomérico.....	33
Figura 8: Conformação da molécula de celulose.....	34
Figura 9: Modelo de conformação em hélice (<i>hollowhelix</i>).....	34
Figura 10: Modelo de conformação “amassada” (<i>crumpledribbon</i>).....	35
Figura 11: Representação esquemática do tipo de estrutura em rede tridimensional encontrada em géis.....	37
Figura 12: Exemplo de curva TG.....	47
Figura 13: Exemplo de curva DTA.....	47
Figura 14: Classificação reológica dos fluidos.....	47

CAPÍTULO 2

Figura 1: Espectros de FTIR das gomas κ -carragena, goma guar e pectina BTM.....	69
Figura 2: Curvas de fluxo e viscosidade referentes a goma guar.....	71
Figura 3: Curvas de fluxo e viscosidade referentes a goma κ -carragena.....	71
Figura 4: Curvas de fluxo e viscosidade referentes a pectina – BTM.....	71
Figura 5: Curvas de TG e DTA da pectina BTM.....	74
Figura 6: Curvas termogravimétrica e térmica diferencial da amostra de goma guar.....	75
Figura 7: Curvas de TG e DTA para a amostra de κ -carragena.....	76
Figura 8: Comparação das curvas de TG dos três agentes gelificantes em relação a perda de massas.....	77
Figura 9: Electromicrografias observadas ao MEV (aumento de 200x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ - carragena.....	78
Figura 10: Observações dos aglomerados ao MEV (aumento de 5000x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ - carragena.....	79
Figura 11: Observações dos aglomerados ao MEV (aumento de 10000x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ - carragena.....	79
Figura 12: Pirograma obtido a partir da análise de pectina BTM.....	81
Figura 13: Pirograma obtido a partir da análise da goma κ -carragena comercial.....	81
Figura 14: Pirograma obtido a partir da análise da goma guar comercial.....	81

CAPÍTULO 3

Figura 1: Micrografias geradas a partir da visualização das 12 formulações dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.....	104
Figura 2: Espectros de infravermelho obtidos para os sistemas modelo de geleia de fruta de baixovalor calórico.....	106
Figura 3: Superfície de contorno relativa ao parâmetro do índice de consistência.....	108

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1: Avaliação dos parâmetros de índice de consistência e índice de fluxo das soluções de agentes gelificantes estudados.....	73
Tabela 2: Compostos liberados pela pirólise dos agentes gelificantes.....	81
Tabela 3: Compostos liberados pela pirólise dos agentes gelificantes e seus respectivos anidroaçúcares.	82
Tabela 4: Valores médios, em matéria integral das gomas pectina BTM, goma guar e κ-carragena.....	84

CAPÍTULO 3

Tabela 1: Planejamento experimental simplex-lattice das diferentes formulações sistema modelo de geleia de frutas.....	100
Tabela 2: Avaliação dos parâmetros de índice de consistência das formulações testadas.....	107
Tabela 3: Modelo predito para o parâmetro do índice de consistência.....	108
Tabela 4: Avaliação do parâmetro de índice de fluxo (n) das diferentes formulações de sistema modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATM	Alto teor de metoxilação
BTM	Baixo teor de metoxilação
Ca	Cálcio
CGEM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GE	Grau de esterificação
GM	Grau de metoxilação
K	Potássio
K-carragena	<i>Kappa</i> carragena
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
P	Fósforo
Pectina BTM	Pectina de baixo teor de metoxilação
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

k	Índice de consistência
n	Índice de fluxo
η_{ap}	Viscosidade aparente
σ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de cisalhamento

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	8
ABSTRACT.....	9
CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR CALÓRICO.....	20
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	20
2. OBJETIVOS	23
OBJETIVO GERAL.....	23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.1. Agentes gelificantes	24
3.2. Gomas em estudo	25
3.2.1. Goma Guar	25
3.2.2. Pectinas	26
3.2.3. Carragena	30
3.3. Aspectos sobre estrutura molecular dos hidrocolóides	31
3.4. Aspectos sobre a conformação dos hidrocolóides	32
3.5. Formação da estrutura de gel	36
3.6. Processo de gelificação.....	37
3.7. Solubilidade de polissacarídeos.....	39
3.8. Hidrólise de polissacarídeos	40
3.9 Análises térmicas	40
3.9.1 Análise termogravimétrica.....	41
3.9.2 Análise Térmica Diferencial.....	41
3.10. Microscopia eletrônica de varredura	42
3.11. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	43
3.12 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de massas (Pi-CG-EM)	44
3.12.1 Aspectos Gerais da Pirólise	44

3.12.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	45
3.13. Reologia de alimentos	45
3.13.1 Classificação reológica de fluidos alimentícios	46
3.13.2. Modelos matemáticos para fluidos inelásticos	48
3.13.3. Medida de propriedades reológicas em alimentos	49
3.14. Minerais	50
4. REFERENCIAS	51
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES GELIFICANTES COMERCIAIS	60
RESUMO	61
ABSTRACT	62
1. INTRODUÇÃO	63
2. MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.1. Materiais	65
2.2. Métodos	65
2.2.1. Caracterização dos agentes gelificantes	65
2.2.1.1. Avaliação por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e determinação do comportamento reológico dos agentes gelificantes	65
2.2.1.1.1 Preparação das amostras	65
2.2.1.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	65
2.2.1.1.3. Determinação do comportamento reológico dos agentes gelificantes	66
2.2.1.2. Análises Térmicas	66
2.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	66
2.2.1.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas	67
2.2.1.5 Determinação dos minerais P, K, Ca e Mg nas amostras de agentes gelificantes	67
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.1. Análises de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier dos agentes gelificantes	69
3.2. Análises Reológicas dos agentes gelificantes	71
3.3. Análises Térmicas dos agentes gelificantes	74
3.4. Análises morfológicas dos agentes gelificantes	78

3.5. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas dos agentes gelificantes.....	80
3.6. Composição de macrominerais dos agentes gelificantes.....	84
4. CONCLUSÕES	86
5. REFERÊNCIAS.....	88
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE AGENTES GELIFICANTES EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR CALÓRICO	94
RESUMO	95
ABSTRACT.....	96
1. INTRODUÇÃO	97
2.1 Materiais	100
2.2 Métodos.....	100
2.2.1 Preparação dos sistemas modelo de geleias de frutas de baixo valor calórico	100
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico	101
2.2.3. Análises de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.....	102
2.2.4. Determinação do comportamento reológico dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.....	102
2.3. Avaliação dos resultados.....	102
3.1. Avaliação morfológica dos sistemas modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico.....	104
3.2. Análise de FTIR dos sistema modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico ...	106
3.3. Avaliação reológica dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico	107
4. CONCLUSÃO.....	113
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	114
6. REFERÊNCIAS.....	115

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO DE AGENTES GELIFICANTES E AVALIAÇÃO DE SEUS EFEITOS EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR CALÓRICO

1. INTRODUÇÃO GERAL

Sob uma perspectiva ampla, os hábitos alimentares estão intimamente relacionados aos aspectos culturais, antropológicos, socioeconômicos e psicológicos que envolvem o ambiente das pessoas (TORAL e SLATER, 2007). Dentre esses aspectos, a diversidade e o aumento da oferta de alimentos industrializados podem influenciar diretamente os padrões alimentares da população. O consumo inadequado, em excesso e muito frequente destes alimentos, pode comprometer a saúde uma vez que muitos são ricos em gorduras e açúcares, apresentando elevado valor energético (AQUINO e PHILIPPE, 2002; DE VOGLI, KOUVONEN, GIMENO, 2014). Como resultado a essa forma de alimentação, estão os crescentes problemas de saúde como obesidade, diabetes e hipertensão (LOBO e SILVA, 2003; BURGOINE et al. 2014). Em contrapartida, segundo Campos (2009), uma parte da população desperta para os aspectos da saúde, optando por uma alimentação em que se preza pela escolha dos alimentos e pela qualidade das preparações. Esse aumento da conscientização da população a respeito da relação entre dieta e saúde, contribui para o crescimento do consumo de produtos *diet* e *light*.

No Brasil vem sendo constatado, um aumento progressivo no consumo de produtos *diet* e *light*, segundo a ABIAD, Associação Brasileira da Indústria de Alimentos Dietéticos (2012). Dados do Superhiper (2015) mostram que o segmento de itens que apresentaram redução de ingredientes como carboidrato, sódio, açúcar ou gordura, cresceu 48% e seu faturamento foi de US\$ 4,9 bilhões em 2009 para US\$ 7,2 bilhões em 2014, sendo que as vendas em valor dos alimentos chamados saudáveis cresceram 30% entre 2012 e 2014.

Buscando atender a uma demanda ascendente, estudos de mercado realizados nos anos de 1995 a 2005 comprovam que indústrias de alimentos vêm investindo em diversificação e expansão de suas linhas de produção de alimentos *light* e ou *diet* (SOBRAL, 2005). Por tal razão, diversas categorias desses produtos possuem substitutos com diferentes composições nutricionais (LUCCHESI, BATALHA, LAMBERT, 2006).

Dentre os produtos disponíveis no mercado, estão as sobremesas como geleias e doces de fruta de baixo valor calórico. A procura por essa classe de alimentos estimulou o uso de frutas como um dos principais ingredientes, pois permite a obtenção de produtos com baixo valor calórico e características semelhantes aos alimentos convencionais (CAMPOS e CÂNDIDO, 1995).

A formulação de um produto de teor calórico reduzido deve iniciar pelo exame detalhado do produto tradicional (LOBO e SILVA, 2003). Segundo Van De Velde et

al.(2003), produtos com reduzido teor de sólidos solúveis, como geleias *light*, são suscetíveis à sinérese, textura frágil, falta de limpidez, perda de coloração e sabor; neste sentido, faz-se necessário aprofundar as pesquisas com a utilização de gomas apropriadas, visando melhorar as características reológicas e amenizar os problemas inerentes à redução de sólidos nestes produtos, além da melhor forma de utilização de edulcorantes apropriados com o objetivo de manter o sabor o mais parecido com o do produto convencional.

Uma série de gomas vem sendo utilizadas no Brasil (JUNIOR, 2011). Segundo Sanderson (1996), gomas são compostos poliméricos que, quando dissolvidos ou dispersos em água, formam soluções ou dispersões viscosas. Pertencem ao grupo dos hidrocolóides ou seus derivados, os quais possuem ampla aplicação como agentes espessantes e estabilizantes. Podem ser obtidos a partir de extratos de algas marinhas (alginatos, ágar, carragenas), extratos de sementes (locusta, guar), exsudatos vegetais (arábica), micro-organismos (xantana, gelana) e a partir de celulose e pectina (SANDERSON, 1996).

Na área alimentar, diversos estudos tem vindo a desempenhar papéis cada vez mais importantes, tanto para pectina, goma carragena e goma guar, como para outros tipos de gomas, seja do ponto de vista fundamental, de forma a permitir a elucidação e melhor compreensão acerca de suas estruturas e por consequência seus comportamentos em diversos meios, seja do ponto de vista prático, tratando da melhor aplicação tecnológica de cada agente gelificante para melhoramento e controle de produtos convencionais e para desenvolvimento de novos produtos. Dentre esses estudos, a reologia tem se destacado. Segundo Steffe (1996), pode ser definida como a ciência da deformação e do escoamento da matéria, ou seja, é o estudo da maneira segundo a qual os materiais respondem à aplicação de uma determinada tensão ou deformação. De acordo com o autor, podem-se destacar diversas áreas na indústria de alimentos nas quais o conhecimento dos dados reológicos é essencial, como controle de processos, determinação da funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos, controle de qualidade final de produtos, avaliação de textura e testes de tempo de prateleira.

Aliado aos estudos reológicos, o aperfeiçoamento de técnicas de espectrometria, microscopia e calorimetria trouxeram novas informações sobre o comportamento das gomas em diferentes sistemas e a estrutura espacial dos polímeros. Esses estudos têm reavaliado a estrutura espacial e molecular de hidrocolóides, bem como os mecanismos de sua interação com o meio (NEVES, 2015). Assim, entender sobre a estabilidade dos géis tanto durante o processamento quanto durante o armazenamento, fatores que afetam o comportamento reológico dos

sistemas de hidrocolóides, isolados e em conjunto e possíveis fontes de variação presentes nas configurações químicas e espaciais são de fundamental importância na elaboração de um novo produto com o perfil desejado.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes agentes gelificantes quanto à estrutura química, composição, morfologia e calorimetria e avaliar os efeitos desses agentes, isolados e em combinação, na aplicação em sistemas modelo de geleias de frutas de baixo valor calórico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os agentes gelificantes (goma guar, goma carragena e pectina); quanto à estrutura química, composição, morfologia e calorimetria;
- Avaliar a estabilidade térmica dos agentes gelificantes para posterior processamento de geleias de frutas de baixo valor calórico;
- Avaliar o efeito sinérgico dos agentes gelificantes em sistemas modelo, identificando os agentes que são compatíveis e suas respectivas concentrações.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Agentes gelificantes

Agentes gelificantes ou gomas são moléculas hidrofóbicas ou hidrofílicas, de alta massa molar, que apresentam a propriedade de reter moléculas de água, modificando as características físicas do sistema onde estão presentes, sendo dessa forma utilizados para melhorar a consistência e características de textura (propriedades reológicas) de produtos alimentares líquidos e semilíquidos (HEGEDUŠIET et al. 2000; SALEHI e KASHANINEJAD, 2014).

Embora desempenhem um efeito muito semelhante aos espessantes, os agentes gelificantes formam géis. A presença de um grande número de grupos hidroxilo (-OH) aumenta acentuadamente a sua afinidade para moléculas de água de ligação, tornando-os compostos hidrofílicos. Além disso, produzem uma dispersão, que é intermediária entre uma solução verdadeira e uma suspensão, e exibe as propriedades de um colóide. Considerando estas duas propriedades, eles são apropriadamente denominados como "colóides hidrofílicos" ou "hidrocolóides" (SAHA e BHATTACHARYA, 2010).

Segundo Garcia-Cruz (2001) estes compostos são obtidos de ampla variedade de fontes. Muitos são obtidos de algas, tais como goma agar e carragena, sementes (goma locusta e goma guar) e exsudatos de árvores (goma arábica, goma karaya, goma adraganta e goma ghatti), outros são produtos da biossíntese microbiana (goma xantana e goma gelana), e ainda, são produzidos por modificações químicas dos polissacarídeos naturais (destacam-se nesse grupo as modificações químicas da celulose e pectina). Além dos efeitos de espessamento ou efeito de ganho de viscosidade, as gomas também são usadas para efeitos secundários incluindo estabilização da emulsão, suspensão de partículas, controle de cristalização, inibição de sinérese, encapsulação e formação de filmes (DZIEZAK, 1991).

As gomas vêm ganhando importância também no aspecto de saúde por apresentarem funções de fibras solúveis destacando-seas β -glucanas, goma-guar, pectina e goma carragena, sendo estas resistentes à digestão (FILISSETTI et al. 2009). Segundo Mira et al. (2009), as fibras solúveis formam géis no estômago e no intestino delgado, aumentando a viscosidade do bolo alimentar, permitindo uma redução na atividade de algumas enzimas digestivas, alterando a digestão e a absorção de nutrientes. Assim, auxiliam no controle da glicemia pós-prandial, na resposta insulínica, na redução do colesterol e na moderação do apetite, contribuindo para reduzir os riscos de diabetes tipo 2, doenças cardiovasculares e obesidade.

3.2. Gomas em estudo

3.2.1. Goma Guar

A goma guar é um importante espessante polissacarídico. De acordo com Wang et al. (2000), é obtida pela moagem de endosperma de semente de *Cyamopsistetragonolobus*, sendo o principal componente dos endospermas, a galactomanana. As galactomananas consistem de uma cadeia principal de unidades de β -D-manopiranosil unidas por ligações (1 \rightarrow 4) e ramificações de uma única unidade de α -D-galactopiranosil, ligadas na posição O-6. O polissacarídeo específico que compõe a goma guar é a guarana, na qual cerca da metade das unidades D-manopiranosil da cadeia principal contém uma unidade α -D-galactopiranosil. Contém manose e galactose em uma relação estimada de 1,8 a 2:1, respectivamente. Possui alta massa molar de cerca de 220.000 Da; é estável aocalor, sendo capaz de formar dispersões coloidais em água com elevada viscosidade (SAHIN e OZDEMIR, 2004).

Esta goma produz soluções viscosas com comportamento pseudoplástico em baixas concentrações, isto é, a viscosidade decresce com o cisalhamento e é usado em aplicações nas quais é necessário espessamento, estabilização, controle reológico e de viscosidade, suspensão e formação de corpo, modificação de textura e consistência e retenção de água. Além disso, a goma não é desfavoravelmente afetada pelos baixos valores de pH e é efetiva em produtos ácidos. Em produtos de laticínios, como queijos processados, fornece textura macia e reduz a sinérese (SANDERSON, 1996). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da goma guar.

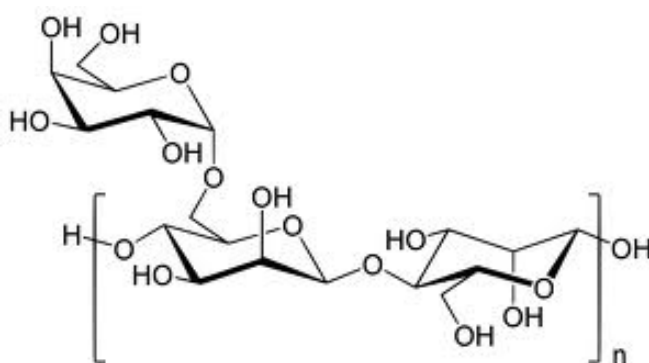


Figura 1: Estrutura molecular da goma Guar. Fonte: Ribeiro e Seravalli, 2004.

Segundo Herold (1986) outro exemplo de goma constituída por galactomanana é a goma Locusta (LBG). Apesar de ambas serem galactomananas e serem compostas por cadeias longas e rígidas, produzindo soluções de alta viscosidade, pela diferença em suas estruturas, essas gomas possuem diferentes propriedades físicas.

Como a guarana tem unidades galactosil dispostas de maneira bastante regular ao longo da cadeia, há poucos locais adequados para a formação de zonas de junção, ao contrário das moléculas de LBG, com suas longas seções de “cadeias nuas”, podem formar essas zonas de junção, interagindo com outras gomas como xantana e carragena, formando géis rígidos.

A goma guar proporciona espessamento em um grande número de alimentos, o que faz com que seja largamente utilizada pelas indústrias, para fins de rendimento e economia. Ela é bastante utilizada com outras gomas alimentares em sorvetes, nos quais é frequentemente usada em combinação com carboximetilcelulose (CMC), carragena e LBG. Essa combinação é utilizada para prevenir a formação de cristais durante ciclos de congelamento/descongelamento, conferindo estrutura cremosa e macia ao produto. Em produtos com baixo teor de glúten proporciona massa com excelentes propriedades de filme (MAIER et al. 1993).

Quando adicionada em mistura com polissacarídeos gelificantes, agar e carragena, a goma guar pode aumentar a força do gel e modificar sua estrutura (YOON, CHU, JUNEJA, 2008). Em estudo sobre desenvolvimento de uma sobremesa láctea simbiótica utilizando amido resistente e gomas, no qual avaliou-se a influência desses agentes nas características sensoriais e na textura do produto, Vieira (2011), concluiu que as formulações que continham as gomas guar e carragena apresentaram melhores resultados de textura na sobremesa láctea quando comparados aos espessantes gelatina, agar; e xantana e que a sinergia entre as gomas guar e carragena com alta concentração de amido resistente (3%) promoveu maiores valores de textura para a sobremesa.

3.2.2. Pectinas

As pectinas comerciais são galacturonoglicanos (ácidos poli[α -D-galactopiranosilurônico]) com conteúdo variado de grupos éster metílico. As moléculas naturalmente presentes nas paredes celulares e nas camadas intercelulares de plantas, a partir das quais as pectinas comerciais são obtidas, são moléculas mais complexas, as quais são convertidas em galacturonoglicanos metil esterificados durante extração com ácido. Ela encontra-se abundante nos citrinos, na maçã e no marmelo e possuem capacidade de formar géis espalháveis, na presença de açúcar e ácido, ou na presença de íons cálcio, dependendo do tipo de pectina (ROLIN, 1993).

De acordo com Christensen (1984), a composição e as propriedades das pectinas variam de acordo com sua fonte de obtenção, o processo usado durante a preparação e os tratamentos subseqüentes. Durante a extração com ácido fraco, ocorre, em grau mais baixo, uma despolimerização e hidrólise dos grupos éster

metílicos. Nesse sentido, o termo pectina indica uma família de compostos, ficando esse termo designado às preparações poli (ácido galacturônico) galacturoglicano solúveis em água, com conteúdos de éster metílico e graus de neutralização variados, capazes de formar géis.

Comercialmente existem dois tipos de pectinas: Pectinas de alto teor de metoxilação (ATM) nas quais mais da metade dos grupos carboxila encontram-se sob a forma de éster metílico ($-\text{COOCH}_3$); Pectina de baixo grau de metoxilação (BTM) nas quais menos da metade dos grupos carboxila encontram-se sob a forma de éster metílico (CASTRO, 2002).

Parte dos grupos carboxilas da cadeia principal de ácido galacturônico está esterificada em todas as pectinas naturais, sendo os substituintes mais comuns os grupos metila. Essa substituição é expressa como grau de esterificação (GE) ou grau de metilação (GM). O GM corresponde ao percentual do total de resíduos de ácido galacturônico esterificados apenas com grupo metoxila, enquanto o GE, à razão dos grupamentos esterificados de ácido D-galacturônico pelo total de grupamentos de ácido galacturônico. O GE inclui outros grupos capazes de promover a esterificação além dos grupos metila, como os grupos acetila (SRIAMORNSAK, 2003). O valor global de esterificação é um importante fator de influência sobre a gelificação, associado com outras variáveis interdependentes, como a massa molar, heterogeneidade, pH, grau de amidação, presença de açúcares e outros solutos (WILLATS, 2006).

A pectina é constituída por uma cadeia linear de unidades de ácido α -D-galacturônico em ligações 1 \rightarrow 4, parcialmente esterificadas com grupos metoxilo (Figura 2). Algumas pectinas têm parte dos grupos metoxilo substituídos por grupos amida ou neutralizados por cátions. Outros açúcares neutros como a galactose, glucose, ramnose, arabinose e xilose estão presentes em quantidades pequenas ligados às cadeias laterais ou incorporados à cadeia principal. As unidades inseridas de α -L-ramnopiranosil podem provocar irregularidades estruturais que limitam o tamanho das zonas de junção e por consequência a gelificação. A presença de cadeias laterais também pode ser um fator que limita a extensão da associação de cadeias (ROLIN, 2002).

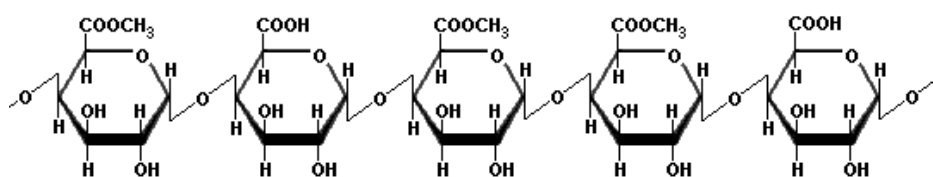
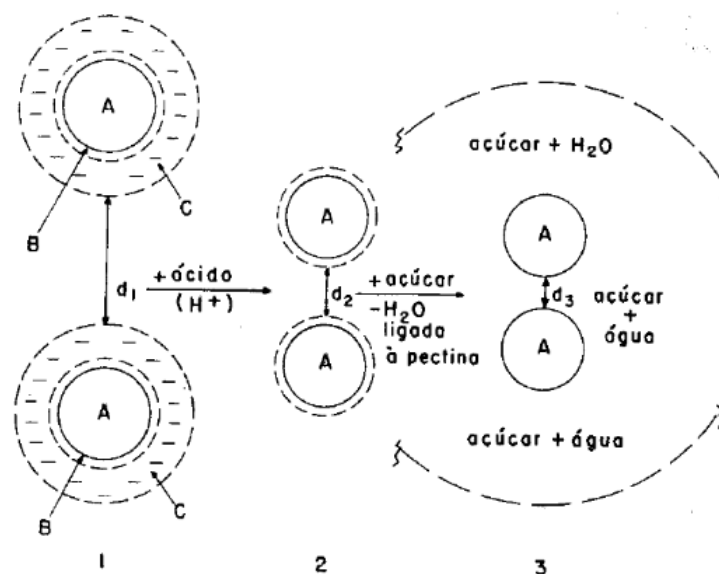


Figura 2: Estrutura química da pectina ATM. Fonte: Castro, 2002.

A passagem a gel de uma solução aquosa de uma pectina ATM requer a diminuição do pH a valores entre 3,0 e 3,5, por adição de um ácido, e alto teor de sólidos solúveis (55 - 85 °Brix), por exemplo, a adição de sacarose ou frutose (RIBEIRO et al. 2004). A sacarose promove a diminuição parcial da água de hidratação que rodeia os grupos éster-metilo das cadeias de pectina. A ação conjunta do agente desidratante e baixo pH gera as associações intermoleculares, mediante ligações de hidrogênio entre os grupos carboxilo ou hidroxilo de cadeias adjacentes (Figura 3). Por meio da adição de sacarose consegue-se também diminuir consideravelmente a atividade de água, impedindo o desenvolvimento microbiano (MORRIS, 1998).



A = micela de pectina dispersa em água;

B = camada de água de hidratação;

C = campo elétrico com cargas negativas;

1-(d1) = distância A-A é muito grande e há repulsão eletrostática;

2-(d2) = distância A-A é grande pela presença de água de hidratação. Não há mais repulsão eletrostática;

3-(d3) = distância A-A é suficientemente pequena para permitir ligações de hidrogênio entre moléculas da micela.

Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de gelificação das pectinas ATM.

Fonte: Bobbio e Bobbio, 2003.

As pectinas BTM não necessitam de elevado teor de sólidos solúveis para gelificarem. O pH necessário para a formação de gel varia entre 2,5 e 7, intervalo maior que o requerido no caso das pectinas ATM (RIBEIRO et al. 2004). Porém, existe

um fator adicional de controle, pois a formação de gel só é possível por meio de um cátion bi ou trivalente que une as cadeias da pectina através de seus grupos carboxilo e hidroxilo, formando uma estrutura conhecida como “egg-box” (Figura 4). A indústria de alimentos utiliza, na preparação desses géis, o íon cálcio. A estrutura tridimensional do gel da BTM envolve sequências de dois ácidos galacturônicos dispostos paralelamente, formando a ponte íons Ca^{+2} e carboxilas livres, entrelaçando-as, estando suplementadas por pontes de hidrogênio. Zonas de junção secundárias podem surgir das pontes de hidrogênio com moléculas de água e açúcar (FISZMAN e DURAN, 1989). No entanto, altas concentrações do íon cálcio podem causar formação de forças repulsivas nas zonas de junção ou ligações excessivas entre as moléculas, causando contração e gerando a sinérese, que consiste na expulsão espontânea da fase aquosa da rede do gel (GRANT et al. 1973; WILLATS et al. 2001; FRAEYE et al. 2010b).

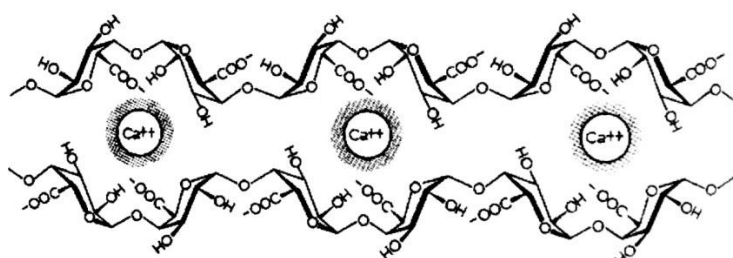


Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de gelificação das pectinas BTM. Fonte: Castro, 2002.

As pectinas ATM são os agentes gelificantes mais utilizados na indústria de doces e geleias tradicionais. As pectinas BTM são usadas na fabricação de produtos dietéticos e tendem a substituir as pectinas ATM na preparação de doces e geleias hipocalóricas (CHAN et al. 2016).

Com o objetivo de avaliar as características (físico-químicas e sensoriais) e estabilidade de geleias *light* de morango durante 120 dias de armazenamento, Nachtigallet al. (2004), preparam quatro formulações, sendo uma convencional, utilizando pectina ATM e três *light* utilizando-se de pectina BTM. Como resultados, de acordo com os dados físico-químicos e sensoriais de geleias convencional e *light* de morango, pôde-se concluir que as geleias *light* apresentam uma boa opção para o aproveitamento do morango e alternativa de fornecimento de produtos de baixa caloria. As geleias *light* apresentaram características similares com o produto convencional e boa aceitação pelo consumidor.

3.2.3. Carragena

A expressão carragena ou carragenana normalmente é referente ao grupo de galactanas sulfatadas extraídas de algas vermelhas, sendo que todos esses polissacarídeos possuem um esqueleto comum constituído por uma cadeia de D-galactoses, ligadas alternativamente em α -1,3 e β -1,4. Essas diferenças são conseqüências da quantidade e posição dos grupos sulfato e da presença, ou ausência, de uma ponte 3,6-anidro na galactose ligada em 1 e 4. As principais estruturas são denominadas carragenas kappa (κ), iota (ι) e lambda (λ), cujas unidades dissacarídicas representam o bloco constituinte predominante de cada tipo, mas não necessariamente unidades estruturais repetidas (Figura 5) (CASTRO, 2002).

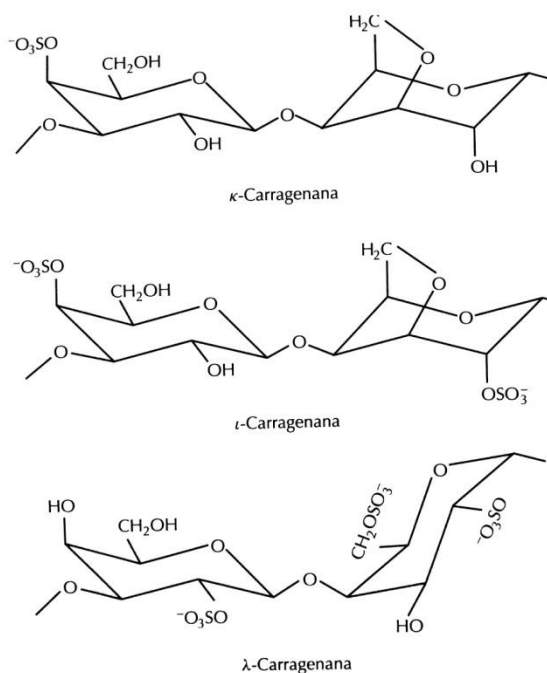


Figura 5: Estruturas unitárias das carragenas dos tipos κ , ι e λ . Fonte: Fennema; Parkin; Damodaran, 2010.

A transformação da unidade de galactose em anidro-galactose é obtida pela eliminação de um grupo sulfato, por via enzimática, na alga, ou por tratamento alcalino, durante o processo de extração. A partir de uma alga específica não é possível obter um único tipo de carragenato, variando as proporções das diferentes frações de acordo com a espécie de alga (STANLEY, 1990).

As carragenas comerciais se dissolvem em água para formar soluções bastante viscosas. A viscosidade é estável em ampla faixa de pH, pois os grupos semiéster sulfato estão ionizados, mesmo em condições ácidas, de forma que as moléculas apresentem cargas negativas. Porém em soluções ácidas aquecidas, as

carragenas tendem a se despolimerizar-se, logo, essa situação deve ser evitada quando da sua utilização (THERKELSEN; GEORG, 1993).

Os segmentos de moléculas de carragenas dos tipos kappa e iota existem sob a forma de duplas hélices de cadeias paralelas. Na presença de íons como cálcio e potássio, formam-se géis termorreversíveis pelo resfriamento de uma solução quente que contém segmentos de dupla hélice. De forma contrária, as soluções de fração lambda não gelificam, originando apenas soluções viscosas (LIU, LI, 2016).

3.3. Aspectos sobre estrutura molecular dos hidrocolóides

A principal razão por trás do uso amplo de hidrocolóides em alimentos é a sua capacidade de modificar a reologia do sistema alimentar. Isto inclui duas propriedades básicas desse sistema, marcadamente, a viscosidade e a textura. A modificação da textura e/ou viscosidade do sistema alimentar ajuda a modificar as suas propriedades sensoriais e, assim, os hidrocolóides são utilizados como aditivos alimentares importantes para realizar fins específicos. Segundo Rinaudo (2001), essas propriedades dependem da estrutura química dos polissacarídeos constituintes das gomas bem como sua conformação em solução. Aspinall (1969), já apresentava os polissacarídeos como os principais componentes de gomas, possuindo estruturas complexas, que consistem em uma grande variedade de monossacarídeos e ligações glicosídicas, contando também com um elevado número de ramificações.

De acordo com Rinaudo (2004), os polissacarídeos são hidrocolóides constituídos de monômeros de monossacarídeos, possuindo elevada presença de grupos funcionais hidroxila. Estes monossacarídeos são capazes de formar ligações de hidrogênio, podendo possuir ainda radicais esterificados nos carbonos C-2, C-3 e C-6. As ligações glicosídicas mais comuns entre estas hexapiranoses são em forma α ou β entre os carbonos C-1 e os carbonos 2, 3, 4 e 6.

Outras configurações possíveis são a D e L de acordo com a posição onde se encontra o hidroxilo. A série D indica que o hidroxilo do carbono C-5 está voltado para a direita enquanto a estrutura L é a sua imagem no espelho (CASTRO, 2002). Destes, na natureza, as configurações D são as mais abundantes para carboidratos, sendo que para hidrocolóides são comuns apenas a L-ramnopiranosose e L-arabinofuranose, uma vez que as restantes têm configuração D (CUI, 2005).

Não somente o conteúdo em monossacarídeos é determinante para o comportamento do material. Outros fatores como tipo de ligações e presença ou tamanho das ramificações devem ser considerados. Exemplo a ser citado, as gomas de origem linear, como agoma algarroba, formam soluções mais viscosas que as gomas de mesmo peso molecular, além de ocuparem maior espaço. Por isso, são

comumente usadas na indústria alimentícia como agentes ligantes e espessantes. As gomas ramificadas formam géis com facilidade e são altamente estáveis, visto que as ramificações impedem que ocorram interações intermoleculares. Algumas gomas com ramificações e estrutura linear e longa, têm propriedades mistas (ORDÓÑEZ, 2005).

3.4. Aspectos sobre a conformação dos hidrocolóides

Uma série de propriedades físico-químicas dos carboidratos pode ser explicada apenas pela sua conformação. A conformação preferencial para a piranose é chamada de conformação cadeira e não a conformação de barco, uma vez que a primeira possui maior estabilidade termodinâmica. A conformação 4C_1 é a preferida nas séries de D-piranoses, com um maior volume de grupos, por exemplo, OH e especialmente CH_2OH , ocupando posições equatoriais. A interação desses grupos é considerada baixa em tal conformação, conseqüentemente a estabilidade conformacional é alta. Isso difere da conformação 1C_4 , na qual a maioria dos grupos está sobrecarregada nas posições axiais, assim, concedendo instabilidade termodinâmica à molécula. β -D-glicopiranosose na conformação 4C_1 é uma exceção. Todos os substituintes estão arranjados equatorialmente, enquanto em 1C_4 estão axialmente (Figura 6) (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

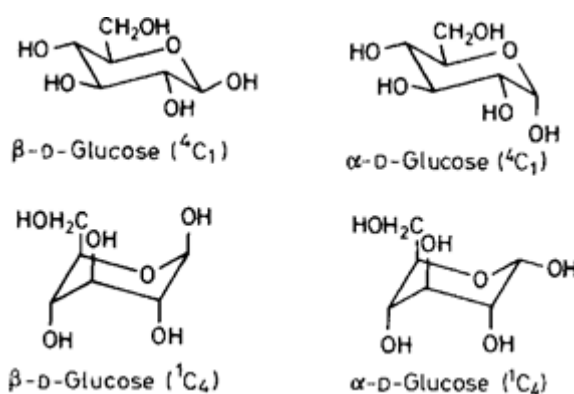


Figura 6: Conformação da molécula de β -D-glicopiranosose e arranjo de seus grupos substituintes. Fonte: Belitz; Grosch; Schieberle, 2009

Segundo Castro (2002), o arranjo de substituintes pode diferir, por exemplo, na molécula de α -D-piranosose. Nesta, todos os substituintes estão em posição axial na conformação 4C_1 , exceto pelo grupo CH_2OH que ocupa posição equatorial. Entretanto, a conformação 1C_4 é termodinamicamente mais favorável, apesar do fato do grupo CH_2OH ser axial. Uma segunda exceção é a α -D-altropiranosose. Nesse caso, ambas as conformações tem praticamente a mesma estabilidade.

As energias livres das conformações da série de piranoses podem ser calculadas a partir de energia de interações parciais como interações entre grupos OH ou grupos CH₂OH. Conhecida como entalpia livre relativa ΔG° , seu cálculo é feito com dados de diversas conformações. Em adição às energias de interação, o efeito é considerado desestabilizante do grupo anomérico OH na posição equatorial, enquanto é um estabilizador desse grupo quando na posição axial. É chamado de efeito anomérico e é atribuído a repulsão entre dipolos paralelos. Se o grupo 1-OH está na posição equatorial, a repulsão resulta das ligações polarizadas do átomo de C5 - oxigênio e o átomo de C1 - oxigênio do grupo anomérico OH. A repulsão força o carbono anomérico à posição α (Figura 7) (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

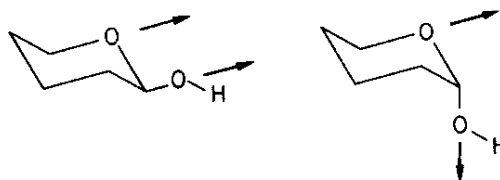


Figura 7: Representação de efeito anomérico. Fonte: Belitz; Grosch; Schieberle, 2009.

Outros substituintes também podem influenciar o efeito anomérico, particularmente o grupo OH na posição C-2. Devido à formação de um dipolo antiparalelo, a posição axial aumenta a estabilização em melhores condições do que no caso de uma posição equatorial. O efeito anomérico aumenta à medida que a constante dielétrica do solvente diminui quando água é substituída por metanol, por exemplo (CASTRO, 2002).

De acordo com Aspinall (2014), os tipos de ligações em uma cadeia, a unidade estrutural e a posição, determinam a conformação da cadeia de um polissacarídeo. Em adição a conformações irregulares, conformações regulares são conhecidas, sendo que estas refletem a presença de pelo menos uma seqüência parcial na cadeia.

A conformação conhecida como “estendida” ou “esticada” (*Stretched – RibbonType*) é típica de ligações 1,4 a resíduos β -D-glicopiranosil e ocorrem, por exemplo, em fibras de celulose (Figura 8). Essa forma mostra que o esticamento da cadeia é devido a uma geometria de “zigue-zague” das ligações dos monômeros envolvendo as pontes com o oxigênio. A cadeia pode ser encurtada ou comprimida para permitir que se formem ligações de hidrogênio entre os resíduos próximos e assim, contribuindo para estabilização da conformação (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

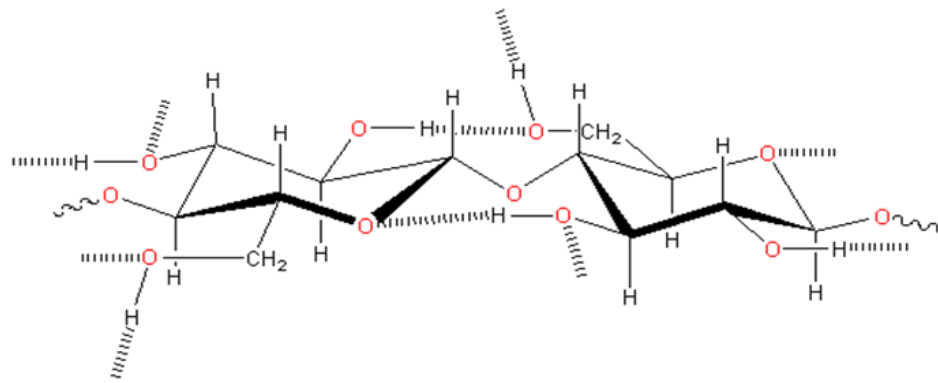


Figura 8: Conformação da molécula de celulose. Fonte: Harding, 2017.

A conformação em “hélice” (*hollowhelix*) aparece em ligações 1,3 a unidades de β -D-glicopiranosose, de muita ocorrência em plantas (Figura 9). Como mostrado pela Figura 4, a conformação helicoidal é imposta por uma geometria em forma de U das ligações entre os monômeros. Essa conformação pode ser estabilizada de várias formas. Quando o diâmetro da hélice é grande, pode-se acontecer a inclusão de compostos. Para cadeias estendidas ou esticadas com diâmetro de hélice menor podem se formar duplas ou triplas hélices (CUI, 2005).

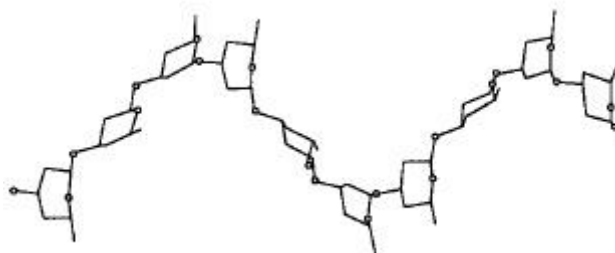


Figura 9: Modelo de conformação em hélice (*hollowhelix*). Fonte: Belitz; Grosch; Schieberle, 2009.

A conformação “amassada” (*crumpledribbon*) ocorre com, por exemplo, ligações 1,2 a resíduos de β -D-glicopiranosil (Figura 10). Esta é devida a geometria “enrugada” pelas ligações dos monômeros pelas pontes com oxigênio. A probabilidade de tal forma desordenada se associando a conformações ordenadas é pequena. Polissacarídeos com esse tipo de conformação têm um papel menos significativo na natureza (CUI, 2005).

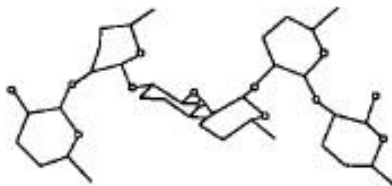


Figura 10: Modelo de conformação “amassada” (*crumpled ribbon*). Fonte: Belitz; Grosch; Schieberle, 2009.

A conformação com articulações mais folgadas ou “ligações livres” (*loosely jointed*) é típica para glicanos com ligações 1,6 a unidades de β -D-glicopiranosil, principalmente por exibirem uma grande variabilidade em conformação. A grande flexibilidade desse tipo de conformação é baseada na natureza das conexões entre os monômeros. Essa conexão tem três ligações rotacionais livres e, além disso, os resíduos de açúcar têm uma maior separação (CUI, 2005).

Quando se trata de heteroglicanos, é mais difícil prever a conformação com uma seqüência periódica de vários monômeros, o que implica em diferentes tipos de conformações. Por exemplo, as carragenas têm em sua constituição unidades de β -D-galactopiranosil-4-sulfato que possuem a geometria em forma de U, enquanto os resíduos de 3,6-anidro- α -D-galactopiranosil-2-sulfato tem sua geometria em forma de “zigue-zague” (RINAUDO, 2004).

De acordo com Sun (2004), em soluções diluídas, cada molécula se comporta isoladamente. A partir de uma concentração denominada crítica há a formação de interação intermolecular, formando uma rede entrelaçada. Esta concentração relaciona-se com o volume que o polímero precisa em um sistema para assumir determinada conformação, o qual está associado à características químicas como composição, tamanho dos monômeros, características do meio como pH, força iônica, tipos de íons e temperatura, sendo que esta última pode modificar a elasticidade da cadeia, a rigidez e a estrutura da molécula. Segundo Rinaudo (2005), a mudança de conformação do hidrocolóide é governada pela flexibilidade da cadeia, que só é possível graças a capacidade de rotação nas ligações entre os anéis. Estas rotações podem ser grandes o suficiente de forma a permitir diferentes arranjos estruturais.

Para Mudgil e Barak (2013), as gomas como a goma guar, as carragenas e pectinas apresentam diferentes conformações de acordo com o meio no qual estão presentes. A goma guar naturalmente de ocorrência no endosperma de sementes de leguminosas, é um polímero de elevada massa molar, que quando dissolvido em meio aquoso apresenta a conformação de novelo aleatório (SANDOLO et. al., 2007).

Segundo Almeida (2010), a kappa-carragena e a iota-carragena podem se apresentar sob duas formas: conformação novelo aleatório não estruturado, normalmente a temperaturas elevadas, e hélices duplas estruturadas, que são normalmente formadas por abaixamento da temperatura, ou por adição de íons. A transição sol-gel destas é termicamente reversível e acompanhada por uma cooperação de transição novelo-hélice que envolve a dimerização da cadeia.

A pectina comercialmente disponível, que é comumente utilizada como um polissacárideo gelificante, é considerada um galacturonano cujos grupos ácidos são em grande parte metilados. O grau de metilação depende da planta de onde foi extraída. Muitas vezes, uma simples cadeia linear é assumida. No entanto, a pectina nativa tem uma estrutura primária muito mais complexa e contém açúcares neutros, por exemplo, ramnose, galactose, xilose e arabinose. Este polissacárideo é considerado como uma cadeia linear heterogênea com ramnose no esqueleto que é interrompida por segmentos curtos, a cadeia de galacturonano. A ramnose provoca uma torção na conformação da cadeia regular e evita a cristalização. É também a unidade à qual está ancorada uma região altamente ramificada. Os segmentos de galacturonano têm uma forte tendência para se alinhar lateralmente lado a lado. Além disso, os açúcares da região ramificada podem associar-se de forma aleatória. Esta associação aleatória é a razão principal para as dimensões moleculares e do comportamento da viscosidade (RINAUDO, 2001).

3.5. Formação da estrutura de gel

Segundo autores como Dea (1993) e Rao (2014), um gel é uma rede tridimensional contínua de moléculas ou partículas conectadas que retém um grande volume de uma fase líquida contínua, de modo semelhante a uma esponja. Em muitos produtos alimentícios, a rede do gel é composta por um polímero de moléculas ou por fibrilas constituídas por polímeros de moléculas unidas em zonas de associação por ligação iônica, associação hidrofóbica, ligações iônicas cruzadas, entrelaçamento ou ligações covalentes, sendo a fase líquida, uma solução aquosa com solutos de baixo peso molecular e porções das cadeias dos polímeros.

Os géis possuem algumas características de sólidos e de líquidos. Quando as moléculas dos polímeros interagem ao longo de porções de suas cadeias, formando zonas de associação e por consequência uma rede tridimensional, uma solução fluida se altera, tornando-se um material que mantém sua forma, seja inteiramente ou pelo menos parcialmente (Figura 11). A estrutura de rede tridimensional apresenta resistência suficiente para se comportar de forma similar a um sólido elástico, quando submetida a uma força. Já a fase líquida contínua, na qual as moléculas são

completamente móveis, torna o gel menos rígido do que um sólido comum, comportando-se como líquido viscoso. Sendo assim, os géis são semissólidos viscoelásticos (MOSCHAKIS, 2013).

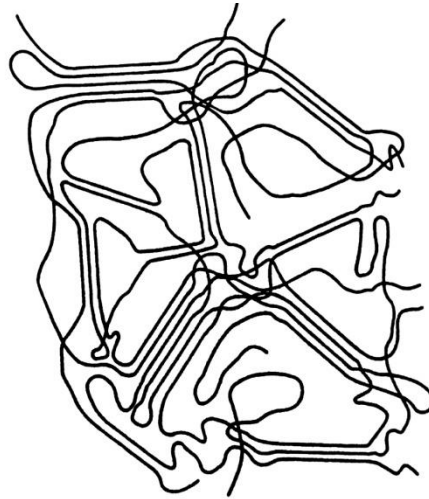


Figura 11: Representação esquemática do tipo de estrutura em rede tridimensional encontrada em géis. As cadeias paralelas indicam a estrutura ordenada e cristalina de uma zona de junção. Os espaços vazios entre as zonas de junção contêm uma solução aquosa de segmentos de cadeias de polímeros e outros solutos dissolvidos. Fonte: Fennema; Parkin; Damodaran, 2010.

Apesar de todos os hidrocolóides atuarem como espessantes em dispersões aquosas, um número relativamente menor forma gel como é o caso de ágar, carragenas- κ e alginato. Também esses géis variam grandemente em caráter e textura. Assim, o conhecimento das condições necessárias para a gelificação do hidrocolóide, dispersão espacial, as características do gel produzido e a textura que ele confere são aspectos muito importantes para a concepção de uma formulação alimentar específica (WILLIAMS, 2006).

3.6. Processo de gelificação

A formação de gel envolve a associação de segmentos de polímeros aleatórios em dispersão de tal maneira a formar uma rede tridimensional que contém solvente nos interstícios. As regiões associadas conhecidas como “zonas de junção” podem ser formadas por dois ou mais polímeros em cadeia. O processo de gelificação é, essencialmente, a formação destas zonas de junção (OAKENFULL, 1987). Gelificação de hidrocolóides pode envolver uma hierarquia das estruturas, sendo a mais comum, agregação inter-cadeias de ligações primárias em “zonas de junção”, que formam a base para a rede tridimensional característica de um gel. O arranjo físico dessas zonas

de junção dentro de uma rede pode ser afetado por vários parâmetros tais como a temperatura, presença de íons e a estrutura inerente ao hidrocolóide. Para a gelificação de hidrocolóides, os três principais mecanismos propostos são gel ionotrópico (mediação de cátions), gel de interações brandas e gel termoinduzido (intermédio de calor) (BUREY et al.2008).

A gelificação Ionotrópica ocorre através de ligação cruzada de cadeias de hidrocolóides com íons, normalmente, um cátion. Exemplos de tais sistemas são alginato, carragenano e pectina (DRAGET, 2000; IMESON, 2000; MAY, 2000). Ionotrópica é afetada por qualquer configuração de difusão ou gelificação interna. Se tratando de gelificação de interações brandas, hidrocolóides são dissolvidos em água quente ou água em ebulição para formar uma dispersão que ao esfriar resulta em hélices inter-cadeias com entalpia estabilizada, formando segmentos das cadeias individuais que levam a uma rede tridimensional. Géis termoinduzidos requerem a aplicação de calor, por exemplo, géis de curdlan, glucomanano de konjac, metilcelulose, amido e proteínas globulares. É geralmente usado apenas quando é necessário ajuste de calor nos alimentos, por exemplo, o uso de amido em molhos. O mecanismo de ajuste de calor ocorre pelo desdobramento e expansão do amido nativo/proteína e seu rearranjo subsequente para uma rede (NISHINARI; ZHANG, 2004).

As zonas de junção desempenham um papel muito importante no processo de gelificação de hidrocolóides. Elas também influenciam em muito o comportamento e as características funcionais de um gel em particular. O número de moléculas que formam uma zona de junção é uma propriedade de gel determinante. Durante a gelificação, as zonas de junção são formadas por três moléculas através de ligações de hidrogênio (DE VRIES, 2004).

Em κ -carragena, seis a dez moléculas podem formar uma zona de junção, enquanto que em *i*-carragena apenas duas moléculas estão envolvidas. Quanto maior, o número de moléculas na zona de junção, mais rígido será o gel. Assim, as zonas de junção de várias moléculas de κ -carragena são mais rígidas e menos facilmente reconstruídas quando da perturbação do sistema por força de cisalhamento em comparação aos géis de *i*-carragena que tem texturas muito mais flexíveis e são menos sensíveis ao cisalhamento. O número de zonas de junção, o número de moléculas nas zonas de junção e a flexibilidade dos segmentos de interrupção são importantes para as características de um gel (SAHA e BHATTACHARYA, 2010).

As zonas de junção de *i*-carragena consistem de duas moléculas e os géis podem sustentar mais deformação antes que eles quebrem. O comportamento térmico de géis também difere em função das zonas de junção, sendo que um dos principais

fatores que influenciam a resistência destas é o seu comprimento. O cálcio atua como uma ponte cooperativa, isto é, a força de ligação aumenta proporcionalmente com o comprimento da zona de junção. A qualidade do solvente também é outro fator importante. As ligações de hidrogênio em géis de pectina de alto teor de metoxilação só podem ser formadas, se a atividade de água for reduzida o suficiente por adição de açúcar (SAHA e BHATTACHARYA, 2010).

Vários fatores afetam a formação de gel por hidrocolóides, que incluem a concentração do agente de gelificação, o pH do meio, a massa molar / grau de polimerização, a temperatura, composição iônica e solvente (WALSTRA 2003). Além de ter conhecimento dos fatores que afetam a formação de gel por hidrocolóides, se torna igualmente necessário para caracterizar os géis formados por eles, caracterizações microestruturais e reológicas, muitas vezes seguidas por avaliação sensorial (CASTRO, 2002).

3.7. Solubilidade de polissacarídeos

Grande parte dos polissacarídeos contém em sua estrutura, unidades glicosil que, em média, possuem três grupos hidroxila. Esses grupos apresentam a possibilidade de formar ligações de hidrogênio com uma ou mais moléculas de água. Somado a isso, existe o fato de o átomo de oxigênio do anel e o átomo de oxigênio que liga um anel do açúcar a outro poder formar ligações de hidrogênio com a água. Uma vez que cada unidade sacarídica da cadeia tem a capacidade de reter moléculas de água, os glicanos possuem uma forte afinidade com a água e se hidratam facilmente quando ela está disponível. Essas partículas, em sistemas aquosos, captando moléculas de água podem inchar e passar por dissolução parcial ou completa (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

Polissacarídeos e carboidratos de baixa massa molecular modificam e controlam a água em sistemas alimentícios, influenciando propriedades funcionais como a textura (STEPHEN, 1995).

A água de hidratação, unida às moléculas de polissacarídeo por ligações de hidrogênio, é aquela cuja estrutura foi modificada pela presença do polímero que não congelará. É também chamada de água de plasticidade. As moléculas que a compõem não são ligadas energeticamente. Seus movimentos são retardados, porém ela ainda pode trocar-se de maneira livre e rápida com outras moléculas de água. A água de hidratação compõe apenas uma parte do total de água de géis e tecidos frescos de alimentos, sendo aquela que excede à de hidratação é retida em capilares de diversos tamanhos, no gel ou tecido (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

A maioria dos polissacarídeos ramificados não pode formar micelas, pois suas cadeias não podem empacotar-se intimamente no comprimento necessário para que se formem ligações intermoleculares fortes e então zonas cristalinas. Assim, essas cadeias têm seu grau de solubilidade aumentado à medida que são menos hábeis em se aproximar. De uma forma geral, os polissacarídeos são mais solúveis em proporção ao grau de irregularidades das cadeias moleculares, ou seja, quanto maior for a dificuldade de aproximação das moléculas, maior será a solubilidade (STEPHEN, 1995).

3.8. Hidrólise de polissacarídeos

Os polissacarídeos podem sofrer despolimerização durante processamento e/ou estocagem. No entanto, a indústria de alimentos pode realizar adespolimerização de gomas de forma proposital, sendo que uma das razões é que concentrações relativamente altas podem ser usadas como agentes de corpo, sem que se produza viscosidade indesejada (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

A hidrólise das ligações glicosídicas pode ser catalisada por ácidos e/ou enzimas. A extensão da despolimerização, que acarreta em diminuição da viscosidade, é determinada pelo pH, temperatura, tempo em determinada temperatura e estrutura do polissacarídeo. A hidrólise ocorre com mais facilidade em alimentos ácidos processados a altas temperaturas. Os defeitos associados à essa despolimerização pelo uso de gomas em combinação na formulação, como forma de compensar à degradação, é a utilização de alto grau de viscosidade das gomas ou uma goma com maior resistência a ácidos. Esses fatores podem ser determinantes na vida útil do produto (GARNA et al. 2006).

A taxa e os produtos finais de hidrólises catalisadas por enzimas são controlados pela especificidade das enzimas, pH, tempo e temperatura. Polissacarídeos e demais carboidratos estão sujeitos também a ataque microbiano, principalmente pela susceptibilidade à hidrólise enzimática (ORDÓÑEZ et al. 2005).

3.9 Análises térmicas

Análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (SILVA; PAOLA e MATOS, 2007).

É possível determinar através desse conjunto de técnicas, a mobilidade de uma cadeia polimérica, que se encontra ligada diretamente com as características físicas do material, como fragilidade e resistência. Os polímeros quando submetidos a um

tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais ou ainda podem sofrer uma completa degradação de sua cadeia (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Segundo Santos (2008), dentre as técnicas mais utilizadas encontram-se a Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (DTA).

3.9.1 Análise termogravimétrica

Através da termogravimetria é possível a determinação das temperaturas de decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas. (MENON, 2002). Para se expressar os resultados das análises utilizam-se gráficos de massa em função da temperatura ou do tempo, sendo que essa curva pode ser expressa, também, como a primeira derivada da massa. Tal como no exemplo da Figura 12, as regiões horizontais demonstram temperaturas que não ocorrem alterações de massa, enquanto nas partes curvas ocorre perda de peso (SANTOS, 2008).

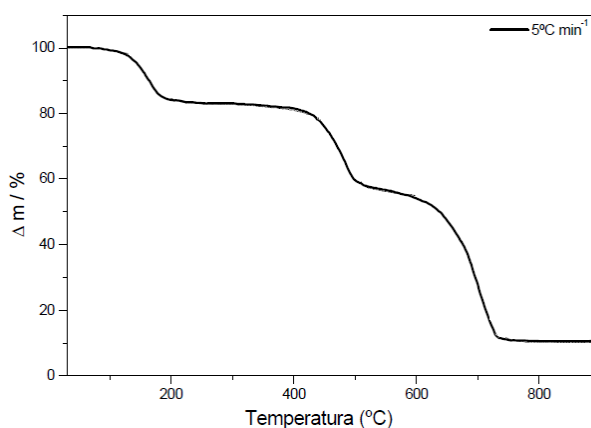


Figura 12: Exemplo de Curva TG.

3.9.2 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial registra os efeitos térmicos das transformações com ou sem variação de massa, pela diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e uma amostra de referência (inerte), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições térmicas, reações exotérmicas ou endotérmicas provocadas por mudanças de fase, fusão, sublimação, vaporização, reações de decomposição, oxidação, dentre outros fatores. O registro é a curva térmica diferencial ou DTA (IONASHIRO, 2004).

Pelas curvas de DTA obtêm-se as informações sobre a estrutura e a ordenação de uma amostra. As curvas possuem picos de transição em função da temperatura. A área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, portanto esta técnica

também é útil para determinações quantitativas de calor de reação (IONASHIRO, 2004).

Uma curva típica de DTA pode apresentar diferentes tipos de deflexões e picos, sendo apresentadas as seguintes transições: transição de segunda ordem, representada pela mudança de linha base, pico endotérmico causado pela fusão ou transição da fusão, pico endotérmico devido às reações de decomposição e pico exotérmico causado pela mudança de fase cristalina (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A Figura 13 apresenta um exemplo de curva DTA (b).

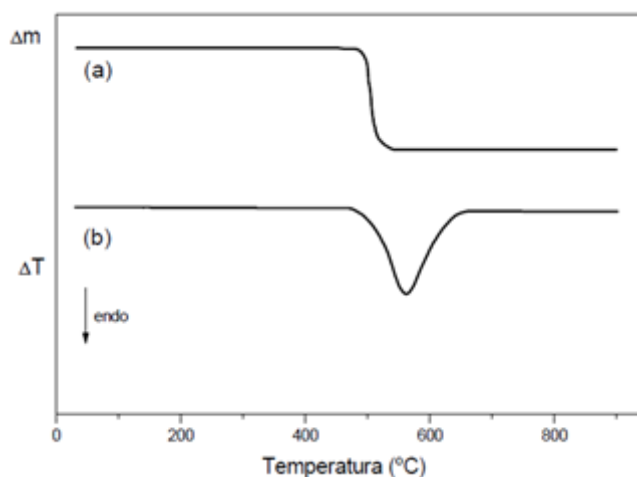


Figura 13: Exemplo de curva DTA

Zohuriaan e Shokrolahi (2004) caracterizaram termicamente diversas gomas industriais, por exemplo, goma arábica, goma tragacante, goma xantana, hidroxietilcelulose e carboximetilcelulose utilizando DTA. Determinaram-se as principais transições térmicas, bem como as energias de ativação dos principais estágios de decomposição. A goma tragacante e a hidroxietilcelulose exibiram a energia de ativação mais alta (258 kJ / mol) ea menor (121 kJ / mol) de decomposição térmica, respectivamente.

3.10. Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento que possui a capacidade de produzir imagens de alta ampliação e resolução. Desta forma, as imagens geradas pelo MEV possuem um caráter virtual, uma vez que a visualização através do monitor do aparelho trata-se da transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados (CALÍOPE, 2009).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a

aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV (DEDAVID et al. 2007). Segundo Silva et al. (2008), essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

3.11. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho é utilizada com o intuito de identificar um composto ou a composição de uma amostra por meio da absorção de radiação incidente que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esse processo baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados de níveis vibracionais. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (STUART, 1997).

De acordo com Barbosa (2007) a existência de variação do momento dipolo elétrico da molécula que é possível pelo seu movimento vibracional ou rotacional é a condição para que ocorra absorção da radiação. Nessas circunstâncias, o campo elétrico da radiação incidente interage com a molécula. Em outras palavras, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia compatível com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho.

Bandas que estão associadas a um modo vibracional que caracteriza especificamente alguns grupos químicos, representam as mudanças químicas e estruturais. Transmitância ou absorbância representam a intensidade das bandas. A transmitância pode ser definida como a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$ (SIVERSTEIN, 1991). Um espectro obtido diretamente do equipamento é um gráfico com o número de onda versus a intensidade da absorção. Isso permite a identificação de bandas específicas para determinadas estruturas eletrônicas presentes na molécula.

Segundo Benitez et al. (1999) com o desenvolvimento da FTIR, foi possível se conseguir maior velocidade na leitura dos espectros de infravermelho, o que permitiu que se obtivesse um somatório de muitos espectros, melhorando a definição dos sinais e a exatidão da análise. Ao mesmo tempo, com o desenvolvimento da técnica, observou-se uma diminuição nos custos do equipamento e, atualmente, a espectroscopia infravermelha tornou-se relativamente simples e barata, quando comparada a outros métodos espectroscópicos, e ainda capaz de oferecer informações importantes para a análise qualitativa, além de permitir a análise de amostras pequenas.

3.12 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de massas (Pi-CG-EM)

Sistemas combinados têm sido utilizados para degradar o polímero, separar os produtos gerados e identificar esses produtos. Dentre outros, o sistema em série Pi-CG-EM é de grande utilidade na identificação dos produtos voláteis da degradação, uma vez que a cromatografia gasosa é uma excelente técnica de separação dos produtos da pirólise e a espectrometria de massas é muito útil para determinação da estrutura de cada composto (CHIARADIA et al. 2008).

3.12.1 Aspectos Gerais da Pirólise

De acordo com Alkorta e Elguero (2006), na pirólise, a amostra é rapidamente aquecida até uma alta temperatura, de modo que a decomposição corra isotermicamente, sendo o processo realizado sob vácuo ou atmosfera de gás inerte, como hélio ou nitrogênio, e tendo as reações pirolíticas primárias como as mais importantes para análise ou determinação estrutural. Os produtos formados em tais reações são, principalmente, os de eliminação simples ou radicais formados por clivagem homolítica de ligações químicas.

Buscando a obtenção de dados que possam ser reproduzidos, a amostra deve sofrer rápido aquecimento para se evitar reações secundárias (reações indesejáveis) entre os produtos de degradação (Wampler, 2006). Por isso, o fluxo de gás da coluna cromatográfica deve atravessar a zona de pirólise rapidamente, removendo os produtos de degradação e, assim, minimizando essas reações, uma vez que esses compostos não terão tempo para reagir com o material não-pirolisado ou entre si (Wampler, 2006). Dessa forma, segundo Smith (2002), os resultados são mais reprodutíveis, o que é ideal para análises.

Outro fator de interesse, é que não se deve exceder a capacidade da coluna cromatográfica, logo o tamanho da amostra deve ser reduzido (10 – 100 µg), evitando gradientes de temperatura em diferentes pontos, garantindo degradação

completa e rápida. Se o aquecimento for lento ou as amostras forem um pouco maiores, existe a possibilidade dos materiais iniciais da pirólise (radicais) reagirem entre si ou com outros não-pirolisados, à medida que se difundem fora do corpo da amostra (Wampler, 2006).

O processo de pirólise é realizado entre 300 e 800°C. Uma temperatura suficiente para quebrar ligações químicas levará à degradação de macromoléculas. Entretanto, temperaturas excessivamente altas expõem as moléculas a elevados níveis de energia, levando a uma extensiva degradação e, conseqüentemente, reduzindo a reprodutibilidade das análises. Assim, no processo de pirólise, deve-se selecionar a temperatura em que uma amostra é degradada para produzir uma quantidade de produtos que sejam passíveis de identificação e característicos daquela amostra (Wampler, 2006). O instrumento para o desenvolvimento da pirólise é denominado pirolisador.

3.12.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

A Cromatografia Gasosa é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste – específico para cada detector. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (LITTLEWOOD, 2013).

Espectrometria de massas é uma técnica analítica em que moléculas em uma amostra são convertidas em íons em fase gasosa, que são subsequentemente separados no espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa (m) sobre a carga (z), m/z . O espectro de massa é um gráfico que mostra a abundância (intensidade) relativa de cada íon que aparece como picos com m/z definidos, sendo que o equipamento faz uma medida da razão massa sobre a carga (m/z) e não da massa em si (WILSON E WALKER, 2009).

A identificação de componentes separados por CG é mais conveniente por CG-EM. A identificação do espectro de massas é feita por comparação com o espectro da biblioteca de compostos, ou por comparação com a injeção de compostos padrões. Nesta técnica, a identificação é realizada primeiramente pela comparação com o tempo de retenção de substâncias de referência (CHIARADIA et al. 2008).

3.13. Reologia de alimentos

A reologia de alimentos é definida como a ciência que estuda a deformação dos materiais sob a influência de forças mecânicas aplicadas (FISCHER, WINDHAB

2011; CHEN, STOKES, 2012) ou o estudo de como os materiais alimentícios respondem a uma força aplicada ou tensão. A ciência da reologia tem muitas aplicações no campo da indústria de alimentos como no projeto, na avaliação e na modelagem de processos. Além disso, a determinação de propriedades reológicas também é indicadores de qualidade do produto (SONE, 2012).

Na mecânica clássica se considera como sólido os materiais representados pela lei de Hooke e líquidos os representados pela lei de Newton (SMITH, 2010). Entretanto, na indústria de alimentos, existe uma variedade de produtos que quando escoam apresentam um comportamento compreendido entre sólidos e líquidos. É justamente nestes casos quando interessa caracterizar reologicamente o alimento com o objetivo de otimizar sua manipulação na indústria.

O conhecimento de comportamento reológico de qualquer fluido alimentício é muito importante e está relacionada com as seguintes etapas na industrialização dos alimentos: engenharia de processos, controle de qualidade, avaliação sensorial e estrutura de alimentos (STEFFE, 2006).

As propriedades de escoamento e as propriedades de deformação dos alimentos são necessárias para conseguir um desenho ótimo nas diferentes operações unitárias de transporte, concentração, evaporação, pasteurização, bombeamento, tubulações, pulverizadores, mistura que compõem as distintas etapas de um processo. A viscosidade se utiliza no cálculo de parâmetros de fenômenos de transporte de quantidade de movimento, matéria e energia e seu conhecimento evita possíveis erros sobre dimensionamentos nas operações unitárias envolvidas (MIRI, 2011).

A viscosidade é utilizada na indústria como um dos parâmetros críticos no controle de qualidade do alimento (RAO, 2010). A medida da viscosidade permite o seguimento das características de consistência e textura das várias etapas do processo produtivo. Também permite o controle dos fenômenos indesejáveis, assim como a qualidade das matérias primas, e dos produtos intermediários e acabados.

As medidas instrumentais das propriedades reológicas podem ser correlacionadas com a avaliação sensorial (RAO, 2010). Baseado nestas medidas reológicas o processo ou a formulação do produto modificar-se-á para produzir um alimento final com parâmetros de textura que cumpram com as características desejáveis pelo consumidor (STEFFE, 2006).

3.13.1 Classificação reológica de fluidos alimentícios

Na indústria de alimentos se processa uma série de alimentos fluidos que apresentam grande variação quanto ao seu comportamento ao escoamento, que

dependerá das características relativas ao próprio produto, tais como sua composição e constituição físico-química, como também das condições externas que sofre durante seu processamento, tais como, temperatura, pressão, e tempo em que se aplica a tensão (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 1996).

Deste modo, foram adotadas classificações reológicas baseadas nestes distintos comportamentos, onde se distingue os fluidos de comportamento viscoso (newtoniano e não newtoniano). Nos fluidos não newtonianos, a viscosidade dependerá, além da composição e temperatura, da taxa de deformação ou da tensão aplicada. Finalmente há aqueles que dependem do tempo da tensão aplicada e os que apresentam simultaneamente comportamentos de escoamento viscoso e sólido elástico (viscoelástico). Assim, se apresenta na Figura 14 uma classificação dos diversos fluidos alimentícios que se processam habitualmente.

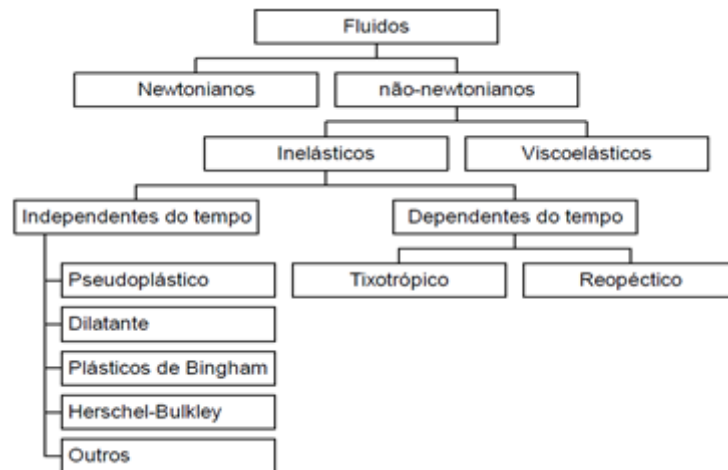


Figura 14: Classificação reológica dos fluidos. Fonte: Steffe, 2006.

Os fluidos newtonianos são aqueles que seguem a lei de Newton da viscosidade, onde a relação entre os valores da tensão de cisalhamento e taxa de deformação indica uma proporcionalidade direta entre ambas magnitudes térmica (CASTRO, 2002).

Esta proporcionalidade, já definida na equação 1 é denominada viscosidade dinâmica ou simplesmente viscosidade que é definida como:

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

em que, σ : tensão de cisalhamento (Pa), μ : viscosidade newtoniana (Pa.s), $\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s^{-1}).

Os fluidos newtonianos são em sua maioria de estrutura simples, é incompressível, isotrópico, não apresenta propriedades elásticas e seu escoamento implica uma deformação não recuperável. Nestes fluidos, a viscosidade depende unicamente da temperatura e composição, não dependendo, portanto da taxa de deformação, do tempo e de sua história térmica (CASTRO, 2002).

Aqueles fluidos que não apresentam relação linear entre a tensão e o cisalhamento e a taxa de cisalhamento podem ser chamados de fluido não newtoniano. Para fluidos não newtonianos o termo viscosidade é substituído por η_{ap} , que é a viscosidade aparente e é função do gradiente de velocidade (CASTRO, 2002).

$$\eta_{ap} = \sigma/\gamma \quad (2)$$

em que η_{ap} : Viscosidade aparente (Pa.s); σ = Tensão de cisalhamento (N.m⁻² = Pa); γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹).

Esses fluidos podem ser dependentes do tempo ou independentes do tempo. Para os fluidos dependentes do tempo, a viscosidade aparente dos fluidos varia tanto com a taxa de deformação quanto com a duração de sua aplicação, podendo ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos. A diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação, caracteriza um material tixotrópico, enquanto fluidos que têm a sua viscosidade aparente aumentada com o tempo são denominados reopéticos. (CHOI; YOO, 2004).

3.13.2. Modelos matemáticos para fluidos inelásticos

Para caracterizar o comportamento pseudoplástico, dilatante e plástico dos fluidos alimentícios, é necessário recorrer à utilização de modelos matemáticos, que expressam com uma equação a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação ou a utilização de modelos moleculares ou estruturais que consideram as alterações que o cisalhamento provoca no produto que se avalia (TABILO-MUNIZAGA & BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Dentre estes modelos os mais usuais são a lei da Potencia de Ostwald-De Waele, Herschel-Bulkley, e o de Bingham (TABILO-MUNIZAGA & BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

No Quadro 1 são apresentados as equações e os valores característicos dos parâmetros para as diferentes classificações dos fluidos, além dos exemplos mais encontrados dentro de cada classificação.

Quadro 1: Equações e os valores característicos dos parâmetros para as diferentes classificações dos fluidos e exemplos mais encontrados dentro de cada classificação.

Classificação do fluido	Equação constitutiva	σ_0	k	n	Exemplos típicos
Newtoniano	$\sigma = k(\dot{\gamma})$	0	>0	1	Água, leite, mel, suco de fruta clarificado
Pseudoplástico*	$\sigma = k(\dot{\gamma})^n$	0	>0	$0 < n < 1$	Purê de banana, suco concentrado de laranja
Dilatante*	$\sigma = k(\dot{\gamma})^n$	0	>0	$1 < n < \infty$	Suspensão 40% amido de milho
Plástico de Bingham	$\sigma = \sigma_0 + k(\dot{\gamma})$	>0	>0	1	Pasta de dente, purê de tomate
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + k(\dot{\gamma})^n$	>0	>0	$1 < n < \infty$	Pasta de peixe picado, uva passa
Casson	$(\sigma)^{0.5} = \sigma_0 + k(\dot{\gamma})^{0.5}$	>0	>0	0.5	Suspensões de partículas em meio newtoniano como o chocolate

* Classificações de fluido a partir da equação da lei da Potência.

Fonte: Steffe (2006).

As soluções de gomas geralmente são fluidos não-newtonianos com comportamento pseudoplástico. Diversos modelos têm sido aplicados para descrever o comportamento reológico de soluções de hidrocolóides, por exemplo, modelos lineares (newtoniano ou Bingham), lei da potência (Ostwald-de-Waele), lei da potência com tensão residual (Herschel-Bulkley) e o modelo de Casson. Dentre esses, o da Lei da Potência é talvez o mais utilizado para fluidos não-newtonianos. Ainda, soluções de hidrocolóides também podem apresentar propriedades reológicas dependentes do tempo, principalmente a tixotropia (TONELI; MURR; PARK, 2005).

3.13.3. Medida de propriedades reológicas em alimentos.

Com o objetivo de determinar as propriedades reológicas de um fluido, alguns testes são realizados em equipamentos que permitem analisar as características materiais do fluido a partir de medições de tensão e deformação. De uma forma geral, os equipamentos utilizados para avaliação das propriedades reológicas são o viscosímetro e o reômetro (SHIROMA, 2012). De acordo com Nascimento (2007), o viscosímetro é utilizado para medir a viscosidade ou a viscosidade aparente. Já o reômetro, possui alta sensibilidade e um melhor controle da temperatura e taxa de

deformação. Dessa forma, por meio deste equipamento consegue-se obter resultados com maior índice de precisão. Somado a isso, os reômetros são equipamentos mais versáteis, permitindo a escolha de diferentes métodos de análise (tensão ou taxa de deformação controlada), a realização de testes dinâmicos oscilatórios e possibilitando várias medidas em um único teste (SHIROMA, 2012).

São vários os tipos de reômetros utilizados, que podem ser capilares, cilindros-coaxiais, cone e placa, *rolling-ball*, etc, que são utilizados dependendo do produto e das características reológicas a serem medidas (NASCIMENTO, 2007). Os reômetros de geometria do tipo cilindros coaxiais promovem a deformação do material através de seu cisalhamento por meio da rotação de um elemento sensor no interior ou exterior da amostra. Um escoamento no espaço anular (ou *gap*) entre dois cilindros concêntricos é gerado quando um dos cilindros permanece em estado estacionário, enquanto o outro, imerso em um fluido-teste, é submetido a uma rotação pré-definida. Devido à velocidade rotacional imposta ao sistema, o líquido sofre uma força de resistência viscosa, que é função da geometria, velocidade de rotação do corpo e da natureza do fluido (NASCIMENTO, 2007).

3.14. Minerais

Os minerais são elementos inorgânicos combinados com algum outro grupo de elementos químicos, como, por exemplo, óxido e carbonato, que podem trazer vários benefícios ao organismo humano, quando consumidos (CAMPBELL-PLATT, 2011). Os alimentos naturais são as principais fontes de minerais para o organismo, seja ele de fonte animal ou vegetal. Caso os polissacarídeos sejam utilizados em grandes quantidades e não apenas como aditivo no processamento de algum alimento, como o pão, seriam uma fonte de minerais importantes para o organismo, como potássio (K) (CAMPBELL-PLATT, 2011).

De acordo com Mercê et al. (2001), as galactomananas como a goma guar por exemplo têm a capacidade de formar quelatos com íons metálicos, sendo de grande interesse para as indústrias de alimentos, as quais visam o enriquecimento dos alimentos com íons essenciais à dieta alimentar. Vários monossacarídeos, incluindo galactose e manose, formam complexos com íons de ferro (III).

4. REFERENCIAS

ABIAD. Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos Dietéticos, para fins Especiais e suplementos Alimentares. O excesso de peso e obesidade cresce no Brasil. Abril/2012.

ALKORTA, Ibon; ELGUERO, José. The carbon–carbon bond dissociation energy as a function of the chain length. **Chemical physics letters**, v. 425, n. 4, p. 221-224, 2006.

ALMEIDA, Nalinda et al. Viscoelastic properties of κ -carrageenan in saline solution. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 102, n. 2, p. 647-652, 2010..

AQUINO, Rita de Cássia de; PHILIPPI, Sonia Tucunduva. Consumo infantil de alimentos industrializados e renda familiar na cidade de São Paulo. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, n. 6, p. 655-660, 2002.

ASPINALL, Gerald O. (Ed.). **The polysaccharides**. Academic Press, 2014.

ASPINALL, G.O. Gums and mucilagens. In: WOLFROM, M. L.; TIPSON, R. S. (eds.), *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* New York: Academic Press, v.24, p.333-379, 1969.

BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa, MG: p. 189 Ed. UFV, 2007.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; IBARZ, A.; PELEG, M. Propriedades reológicas de alimentos fluidos. **Revision Alimentaria**, Madrid, v. 241, p. 39–49, 1996.

BELITZ, H. D.; GROSCHE, W.; SCHIEBERLE, P. **Foodchemistry**. 4th ed. Heidelberg: Springer, 1070 p., 2009.

BENITES, V.M et al. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 23. p.543 551, 1999.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Química de alimentos 3. ed. **São Paulo: Varela**, 2003.

BUREY, P. et al. Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 48, n. 5, p. 361-377, 2008.

BURGOINE, Thomas et al. Associations between exposure to takeaway food outlets, takeaway food consumption, and body weight in Cambridgeshire, UK: population based, cross sectional study. *BMJ*, v. 348, p. g1464, 2014.

CALÍOPE, P. B. “Caracterização de nanofibras através de técnicas de processamento de imagens”. 2009.

- CAMPBELL-PLATT, Geoffrey (Ed.). **Food science and technology**. John Wiley & Sons, 2011.
- CAMPOS, A. M.; CÂNDIDO, LMB. Formulação e avaliação físico-química e reológica de geléias de baixo teor de sólidos solúveis com diferentes adoçantes e edulcorantes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 3, p. 268-278, 1995.
- CAMPOS, Karla Ramos. Movimento slow food: uma crítica ao estilo de vida fast food. 2004. 31 f. Monografia de Especialização em Gestão da Hospitalidade - Universidade de Brasília. Centro de Excelência em Turismo. Brasília, 2004.
- CASTRO, A.G. **Química e a reologia no processamento dos alimentos**. Lisboa: Instituto Piaget, 295p, 2002.
- CHAN, Siew Yin et al. Pectin As a Rheology Modifier: Recent Reports on Its Origin, Structure, Commercial Production and Gelling Mechanism. In: *Polymers for Personal Care Products and Cosmetics*. p. 205-226, 2016.
- CHEN, Jianshe; STOKES, Jason R. Rheology and tribology: Two distinctive regimes of food texture sensation. *Trends in Food Science & Technology*, v. 25, n. 1, p. 4-12, 2012.
- CHIARADIA, Mariza C.; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Isabel CSF. The state of the art of chromatography associated with the tandem mass spectrometry for toxic compound analyses in food. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.
- CHOI, Y. H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 7, p. 801-805, Aug. 2004.
- CHRISTENSEN, S.H. Pectins, in **Food Hydrocolloids**, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, 1984, p. 205-230.
- CUI S.W. **Food carbohydrates: chemistry, physical properties and applications**. Boca Raton: Taylor and Francis group, 2005.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Editora PUCRS, 2007.
- DE VRIES J. Hydrocolloid gelling agents and their applications. In: PHILIPS GO, WILLIAMS PA (eds) **Gums and stabilizers for the food industry**, vol 12. RSC Publ, Oxford, pp 22-30, 2004.
- DEA, IAIN CM. Conformational origins of polysaccharide solution and gel properties. **Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives**, p. 21-52, 1993.

DE VOGLI, Roberto; KOUVONEN, Anne; GIMENO, David. The influence of market deregulation on fast food consumption and body mass index: a cross-national time series analysis. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 92, n. 2, p. 99-107A, 2014.

DICKINSON, Eric (Ed.). **Food polymers, gels and colloids**. Elsevier, 1991.

DRAGET K.I. Alginates. In: PHILIPS, G.O., WILLIAMS, P.A. (eds) **Handbook of hydrocolloids**. Woodhead Publ Ltd, New York, p. 379–393, 2000.

DZIEZAK, J.D. A focus on gums. **Food Technol.**, v. 45, n.3, p. 117-120, 122-124, 126, 128, 130-132, 1991.

FENNEMA, O. R.; PARKING, L. K.; DAMODARAN, S. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 900 p, 2010.

FILISSETTI, T. M. C. C.; LOBO, A. R.; COLLI, C. Fibra alimentar e seu efeito na biodisponibilidade de minerais. **COZZOLINO SMF Biodisponibilidade de nutrientes**. São Paulo: Manole, p. 175-215, 2007.

FISCHER, Peter; WINDHAB, Erich J. Rheology of food materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 16, n. 1, p. 36-40, 2011.

FISZMAN, S. M.; DURAN, L. Mechanical properties of kappa carrageenan—locust bean gum mixed gels with added sucrose. **Food Hydrocolloids**, v. 3, n. 3, p. 209-216, 1989.

FRAEYE, Ilse et al. Fine-tuning the properties of pectin–calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 5, p. 219-228, 2010.

GARCIA-CRUZ, Crispin Humberto. Uso de hidrocolóides em alimentos: revisão. **Hig.aliment**, v. 15, n. 87, p. 19-29, 2001.

GARNA, H.; MABON, N.; NOTT, K.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography. **Food Chemistry**, v.96 p.477 - 484, 2006.

GLICKSMAN, M., Red seaweed extracts (agar, carrageenans, furcellaran). In M. GLICKSMAN (ed.), **Food Hydrocolloids**, CRC Press, Boca Raton, FL 2, p. 73–113, 1983.

GRANT, Gregor T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **FEBS letters**, v. 32, n. 1, p. 195-198, 1973.

HARDING, Stephen E. et al. **An introduction to polysaccharide biotechnology**. CRC Press, 2017.

- HEGEDUŠIĆ, Vesna et al. Rheological properties of carboxymethylcellulose and whey model solutions before and after freezing. **Food Technology and Biotechnology**, v. 38, n. 1, p. 19-26, 2000.
- HERALD, C.T. Locust/carob bean gum. In: **Food Hydrocolloids**, Vol. 3 (edited by M. GLICKSMAN). CRC Press, Boca raton, Florida, p. 161–170, 1986a.
- IMESON A. Carrageenan. In: PHILIPS G.O., WILLIAMS P.A. (eds) **Handbook of hydrocolloids**. WoodheadPubLtd, New York, p. 87–101, 2000.
- IONASHIRO, M. Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. **Araraquara, Brasil: Giz Editorial**, 2004.
- JÚNIOR, F. A. de L. Desenvolvimento de processos de extração de hidrocoloides do ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller). 2011. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- LITTLEWOOD, Anthony Blair. **Gas chromatography: principles, techniques, and applications**. Elsevier, 2013.
- LIU, Sijun; LI, Lin. Recoverable and Self-Healing Double Network Hydrogel Based on κ -Carrageenan. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 43, p. 29749-29758, 2016.
- LOBO, A. R.; SILVA, G. M. L. Aspectos tecnológicos de produtos de panificação e massas alimentícias com teor calórico reduzido. **Bol. sbCTA**, v. 37, n. 1, p. 1-8, 2003.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.
- LUCHESE, Thelma; BATALHA, Mario Otavio; LAMBERT, Jean Louis. Marketing de alimentos e o comportamento de consumo: proposição de uma tipologia do consumidor de produtos light e ou diet. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 8, n. 2, 2006.
- MAIER, H. et al. Guar, locust bean, tara, and fenugreek gums. **Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives**, v. 3, p. 215-218, 1993.
- MAY C.D. Pectins. In: Philips GO, Williams PA (eds) **Handbook of hydrocolloids**. WoodheadPubLtd, New York, p. 169–188, 2000.
- MENON, D. et al. A thermal analysis study of the decomposition of hydrochlorothiazide. **Instrumentation Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 329-340, 2002.
- MERCÊ, Ana LR et al. Fe (iii)-galactomannan solid and aqueous complexes: potentiometric, epr spectroscopy and thermal data. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 791-798, 2001.

MIRA, G. S.; GRAF, H.; CÂNDIDO, L. M. B. Visão retrospectiva emalimentares com ênfase em beta-glucanas no tratamento do diabetes. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.45, n.1, p.11-21. 2009.

MIRI, Taghi. Viscosity and oscillatory rheology. *Practical food rheology: an interpretive approach*, p. 7-28, 2011.

MOSCHAKIS, Thomas. Microrheology and particle tracking in food gels and emulsions. *Current opinion in colloid & interface science*, v. 18, n. 4, p. 311-323, 2013.

MORRIS, V. J. Gelation of polysaccharides. **Functional properties of food macromolecules**, n. 1, p. 143, 1998.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: **iEditora**, 2002.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomascajueiro e xantana em suco. *Revista Analytica*, São Paulo, v. 1, p. 59-64, Nov.2002.

MUDGIL, Deepak; BARAK, Sheweta. Composition, properties and health benefits of indigestible carbohydrate polymers as dietary fiber: a review. *International journal of biological macromolecules*, v. 61, p. 1-6, 2013.

NACHTIGALL, Aline M. et al. Geléias light de amora-preta. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, v. 22, n. 1, p. 337-357, 2004.

NASCIMENTO, Christine Rabello. *Ensaio em reômetro rotacional tipo cilindros coaxiais*. 2007.

NEVES, E. O. "Estudo estrutural, termodinâmico e reológico das gomas gelana e tara em meios aquosos: efeito da concentração, pH e força iônica." - Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, 2015.

NISHINARI K., ZHANG H. Recent advances in the understanding of heat set gelling polysaccharides. **Trends Food Sci Technol** 15, p. 305–312, 2004.

OAKENFULL D. Gelling agents. **CRC, Critical Reviews Food Science Nutrition** 26, p. 1–31, 1987.

ORDÓÑEZ, J. A. et al. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005.

RAO, M. Anandha. Rheological behavior of food gels. In: *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*. Springer US, p. 331-390, 2014.

RAO, M. Anandha. *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2010.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**, São Paulo: EdgardBlücher: Instituto Mauá de Tecnologia, 184 p, 2004.

RIBEIRO, K.O., RODRIGUES, M.I., SABADINI, E., CUNHA, R.L. Mechanical properties of acid sodium caseinate-k-carrageenan gels: effect of co-solute addition. *Food hydrocolloids*, v. 18 p. 71–79, 2004.

RINAUDO M. Advances in characterisation of polysaccharides in aqueous solution and gel state. In: Dimitriu S, ed. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. Ed 2. New York, NY: Marcel Dekker, p. 237–252, 2005.

RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**, 15, p. 433–440, 2001.

RINAUDO, M. Role of substituents on the properties of some polysaccharides. **Biomacromolecules**, V.5, n. 4, p. 1155-65, 2004.

ROLIN, C. Commercial pectin preparations. In G. B. SEYMOUR, & J.P. KNOX (Eds.), **Pectins and their manipulation**. Oxford: Blackwell Publishing CRC Press, 222–241, 2002.

ROLIN, C. Pectin, in **Industrial Gums** (R.L. WHISTLER AND J.N. BEMILLER, eds.), Academic Press, San Diego, 257-293, 1993.

SAHA, Dipjyoti; BHATTACHARYA, Suvendu. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. **Journal of food science and technology**, v. 47, n. 6, p. 587-597, 2010.

SAHIN,H; OZDEMIR, F. Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. **Food Hydrocolloids**, 18, 1015-1022, 2004.

SALEHI, Fakhreddin; KASHANINEJAD, Mahdi. Kinetics and thermodynamics of gum extraction from wild sage seed. **International journal of food engineering**, v. 10, n. 4, p. 625-632, 2014.

SANDERSON, George R. Gums and their use in food systems. **Food technology (USA)**, 1996.

SANTOS, A.S. **Avaliação das propriedades de estado sólido de dispersões de hidroclorotiazida em polivinilpirrolidona**. Tese de Doutorado, USP, Ribeirão Preto, 2008.

SHIROMA, P.H. 130p. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, 2012.

SILVA, M. A. T. da; OLIVEIRA, F. A. C.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E. ; LOURENÇO, S. A. ; CURY, L A ; GUIMARÃES, Paulo Sérgio Soares . Propriedades

ópticas de filmes finos de MEH-PPV preparados por "spin-coating" em diferentes velocidades de rotação. *Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas (Online)*, v. 29, p. 15-38, 2008.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V; MATOS, J.R.M. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 43, n. 3, p.347-356, 2007.

SILVERSTEIN, R.M, et.al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

SOBRAL, L. Imetro. Disponível em:

<http://www.imeso.gov.br/consumidor/produtos/prodlightdiet2.asp>. Acesso em: 10 de agosto de 2016.

SONE, Toshimaro. *Consistency of foodstuffs*. Springer Science & Business Media, 2012.

STANLEY, N. F. Carrageenans. In: **Food gels**. Springer, Netherlands, p. 79-119, 1990.

STEEFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2nd edition. East Lansing - Freeman Press, 412p, 1996.

STEPHEN, ALISTAIR M. **Food polysaccharides and their applications**. CRC Press, 1995.

STUART, B. **Biological applications of infrared spectroscopy**. John Wiley & Sons, New York, USA, p.191, 1997.

SUN, Siao Fang. **Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues**. John Wiley & Sons, 2004.

SUPERHIPER. **Abrasnet**. Disponível em:

<http://www.abras.com.br/superhiper/superhiper/ultima-edicao/materia-decapa/?materia=14691>
Acesso em: 12 ago. 2016.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 147-156, 2005.

THERKELSEN, GEORG H. Carrageenan. **Industrial Gums, Polysaccharides and their Derivatives**. Academic Press, New York, p. 145-180, 1993.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, Fernanda Elisabeth Xidieh; PARK, KilJin. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, p. 181-204, 2005.

TORAL, Natacha; SLATER, Betzabeth. Abordagem do modelo transteórico no comportamento alimentar. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 6, 2007.

VAN DE VELDE, Fred et al. Visualisation of biopolymer mixtures using confocal scanning laser microscopy (CSLM) and covalent labelling techniques. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 31, n. 1, p. 159-168, 2003.

VIEIRA, Talita Antonucci. Desenvolvimento de sobremesa láctea simbiótica - São Caetano do Sul, SP: CEUM-EEM, 2011.

WALSTRA, P. (ed) Soft solids. In: **Physical chemistry of foods**. Marcel Dekker, New York, p. 714-768, 2003.

WAMPLER, Thomas P. (Ed.). **Applied pyrolysis handbook**. CRC press, 2006.

WANG, Q.; ELLIS, P. R.; ROSS-MURPHY, S. B. The stability of guar gum in an aqueous system under acidic conditions. **Food hydrocolloids**, v. 14, n. 2, p. 129-134, 2000.

WILLATS, WILLIAM G.T. et al. Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. In: **Plant Cell Walls**. Springer, Netherlands, p. 9-27, 2001.

WILLIAMS P.A. An overview of the structure-function relationship of hydrocolloids. In: PHILIPS GO, WILLIAMS PA (eds) **Gums and stabilizers for the food industry**, vol 13. RSC Publ, Oxford, p. 15-29, 2006.

SANDOLO, Chiara et al. Dynamo-mechanical and rheological characterization of guar gum hydrogels. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 8, p. 3355-3367, 2007.

SAHIN, Hilal; OZDEMIR, Feramuz. Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 6, p. 1015-1022, 2004.

SMITH, Lindsay I. et al. A tutorial on principal components analysis. **Cornell University, USA**, v. 51, n. 52, p. 65, 2002.

STEEFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2nd edition. East Lansing - Freeman Press, 412p, 1996.

STEPHEN, A. M. (Ed) **Food Polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker. p. 483-500, 1995.

SRIAMORNSAK, Pornsak. Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. *Silpakorn University International Journal*, v. 3, n. 1-2, p. 206-228, 2003.

WILSON, Keith; WALKER, John (Ed.). *Principles and techniques of biochemistry and molecular biology*. Cambridge university press, 2010.

YOON, Seon-Joo; CHU, Djong-Chi; JUNEJA, Lekh Raj. Chemical and physical properties, safety and application of partially hydrolyzed guar gum as dietary fiber. *Journal of clinical biochemistry and nutrition*, v. 42, n. 1, p. 1-7, 2008.

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, v. 23, n. 5, p. 575-579, 2004.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES GELIFICANTES COMERCIAIS

RESUMO

Os hidrocolóides utilizados nas indústrias de alimentos têm funções importantes para a garantia da produção de alimentos de boa qualidade. Também conhecidos como gomas, têm funções estruturais para os produtos, como dar características de espessamento e gelificação. A caracterização é importante por determinar a constituição e comportamento dos hidrocolóides possibilitando que sejam aplicados da melhor forma aos meios alimentícios. Dessa forma, este trabalho teve o objetivo de caracterizar os agentes gelificantes comerciais pectina de baixo grau de metoxilação, goma guar e carragena do tipo kappa. As análises foram: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análises térmicas (termogravimetria e análise térmica diferencial), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, comportamento reológico e determinação de minerais (fósforo, potássio, cálcio e magnésio). Com os resultados obtidos para morfologia, observou-se que somente as amostras de pectina de baixo grau de metoxilação e κ -carragena apresentaram estruturas que colaboram para o processo de gelificação. As análises térmicas revelaram que a goma guar apresenta maior estabilidade térmica se comparada as outras duas amostras. A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas comprovou, por meio dos produtos resultantes da pirólise, a presença dos monossacarídeos responsáveis pela funcionalidade de cada um dos agentes gelificantes. O comportamento reológico dos agentes gelificantes estudados se ajustou bem ao modelo da Lei das Potências. A análise de espectroscopia no infravermelho forneceu informações acerca das ligações químicas envolvidas demonstrando a natureza polissacarídica do material, bem como presença de grupos característicos de cada agente gelificante. Por fim, com a determinação dos minerais avaliados, foi possível entender o comportamento das gomas em solução. Diante dos resultados encontrados, pode-se concluir que todas as amostras tem potencial utilização no processamento de geleias de frutas de baixo valor calórico.

Palavras-chave: hidrocolóides, agentes gelificantes, caracterização.

ABSTRACT

The hydrocolloids used in the food industry have important functions to guarantee the production of good quality foods. Also known as gums, they have structural functions for the products, such as giving thickening and gelling characteristics. The characterization is important to determine the constitution and behavior of the hydrocolloids allowing them to be applied in the best way to the food. Therefore, the purpose of this study was to characterize the commercial gelling agents low pectin methoxylation, guar gum and kappa type carrageenan. The following analysis were performed: scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analysis (thermogravimetry and differential thermal analysis), gas chromatography coupled to mass spectrometry, rheological behavior and determination of minerals (phosphorus, potassium, calcium and magnesium). With the results obtained for morphology, it was observed that only the samples methoxyl pectin and κ -carrageenan presented structures that contribute to the gelling process. Thermal analysis revealed that guar gum showed higher thermal stability when compared to the other two samples. Gas chromatography coupled to mass spectrometry showed, through the pyrolysis products, the presence of the monosaccharides responsible for the functionality of each of the gelling agents. The rheological behavior of the gelling agents studied was in line with the model of the Power Law. Infrared spectroscopy analysis provided information about the chemical bonds involved demonstrating the polysaccharide nature of the material as well as the presence of characteristic groups of each gelling agent. Finally, with the determination of the minerals evaluated, it was possible to understand the behavior of the gums in solution. Considering the results found, it can be concluded that all the samples have potential use in the processing of low-calorie fruit jellies.

Keywords: hydrocolloids, gelling agents, characterization.

1. INTRODUÇÃO

As gomas solúveis em água, também chamadas de hidrocolóides, têm seu uso ligado a muitos produtos alimentares com o objetivo de conferir a qualidade necessária em termos de estabilidade, textura e aparência, tornando cada vez mais interessante os estudos acerca de sua composição química e aplicações (AMIN et al. 2007). Vários autores como Li e Nie (2014), Neves (2015) e Ortiz (2015), relatam que os hidrocolóides são utilizados na indústria de alimentos em várias finalidades, estando entre as mais comuns, a gelificação e o espessamento de produtos. Ainda de acordo com Neves (2015), os hidrocolóides são os principais promotores das características reológicas do material, como no caso das geleias e doces de frutas.

As gomas alimentícias são obtidas a partir de uma variedade de fontes, que incluem exsudados e sementes de plantas terrestres, algas, produtos da biossíntese de microrganismos e a modificação química de polissacarídeos naturais. No grupo das gomas de exsudados de plantas terrestres encontram-se a goma arábica, goma karaya, goma adraganta e goma ghatti. Entre as gomas extraídas de sementes de plantas terrestres estão a goma locusta, jataí ou LGB e a goma guar, amplamente utilizada como agente espessante em conjunto com outras gomas. As gomas extraídas de plantas marinhas incluem os alginatos, a goma agar e os três tipos de goma carragena com diferentes capacidades de formação de gel. Como gomas obtidas a partir de processos microbiológicos estão a goma xantana e a goma gelana. E no grupo das gomas obtidas por modificação química de produtos vegetais, destacam-se as modificações químicas da celulose e da pectina, que conduzem à obtenção de hidrocolóides com propriedades gelificantes (NUSSINOVITCH; HIRASHIMA, 2013; MUDGIL et al, 2014; CUNHA et al, 2009).

Voragenet al. (1995) definem substâncias pécticas como um grupo de polissacarídeos intimamente associados que está presente nas paredes celulares primárias e nas regiões intercelulares de muitos vegetais. Segundo os mesmos autores, a textura de frutas e vegetais durante o crescimento, amadurecimento e armazenagem é fortemente influenciada pela quantidade e pela natureza da pectina presente. Mudanças importantes, desejáveis e indesejáveis, nas propriedades de frutas e outros vegetais durante a armazenagem e o processamento estão associadas ao componente péctico. As pectinas têm a capacidade de formar géis, sob certas circunstâncias, o que faz dela um importante aditivo em geleias, marmeladas e na indústria confeitaria, de maneira geral (CASTRO, 2002).

De acordo com Barreto e Beirão (1999), Necas e Bartosikova (2013), Prajapati et al. (2014), dentre outros, carragena é o nome genérico aplicado a hidrocolóides

extraídos de algas vermelhas, constituídos de unidades de galactose e anidrogactose, constituindo-se em um polímero sulfatado. São utilizados principalmente na indústria alimentícia, como agentes estabilizantes, gelatinizantes, espessantes e emulsificantes (HAYASHI, 2001). Dentre as carragenas, as mais usadas e que possuem importância comercial se dividem em *Kappa* (κ), *Iota* (ι) e *Lambda* (λ). As diferenças primárias entre os tipos de carragenas são determinadas em função do conteúdo e distribuição dos grupos de ésteres sulfatados. Maiores níveis de éster sulfato implicam menor força de gelificação e baixa temperatura de solubilização. A carragena tipo *Kappa* forma géis firmes e quebradiços em água e em leite, com certa sinérese e oferecem boa retenção de água. A carragena tipo *Iota* forma géis elásticos em água e leite, com baixa sinérese e apresenta boa estabilidade aos ciclos congelamento-descongelamento. O tipo *Lambda* apresenta o maior conteúdo de éster sulfato, porém pela ausência de anidrogactose não gelifica (ANDRADE et al. 2016).

Sendo compatível para a utilização em conjunto com outros agentes como, por exemplo, carragena e pectina e comumente utilizada na indústria alimentícia pela sua capacidade de formar soluções viscosas e alta capacidade de retenção de umidade, a goma guar, pode ser associada para enriquecer a sensação tátil bucal, textura e para modificar e controlar o comportamento da água em alimentos (CODAGNONE et al., 2004; Munhoz et al. 2004). Pode ser descrita como uma galactomanana isolada das sementes de duas plantas leguminosas, *Cyamopsistetragonolobuse C. psoroliodes*, com sua molécula consistindo em uma cadeia longa linear de β -(1-4) manose com subunidades de α -(1-6) galactopiranosídeos ligados, formando um polissacarídeo altamente ramificado (NIKAEDO et al. 2004).

A determinação e o conhecimento da constituição e comportamento dos hidrocoloides possibilitam a correta aplicação nos meios alimentícios, sendo definidos por meio de estudos das características reológicas, morfologia, estruturas químicas, entre outros. Estas informações auxiliam na previsão do comportamento nos meios nos quais os hidrocoloides vão ser aplicados (PENNA, 2002).

Dessa forma o objetivo nesse capítulo, foi caracterizar os agentes gelificantes comerciais, pectina de baixo grau de metoxilação, carragena do tipo *Kappa* e goma guar, quanto a morfologia, comportamento frente ao aquecimento, conteúdo monossacarídico, comportamento reológico e composição de minerais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de preparação das amostras isoladas foi realizado na Planta Piloto de Produtos Vegetais e Bebidas da Universidade Federal de Ouro Preto.

2.1. Materiais

Foram utilizados no trabalho, goma κ – carragena (GastronomyLab®); goma guar (PrymeFoods) e pectina de baixo teor de metoxilação (Rica Nata Indústria e Comércio Ltda).

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização dos agentes gelificantes

O experimento consistiu na caracterização dos agentes gelificantes comerciais, pectina de baixo teor de metoxilação, goma carragena do tipo kappa e goma guar, para posterior utilização em sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico, utilizando-se das seguintes metodologias a seguir.

2.2.1.1. Avaliação por espectroscopia de absorção infravermelho (FTIR) e determinação do comportamento reológico dos agentes gelificantes

2.2.1.1.1. Preparação das amostras

Para as análises de FTIR e comportamento reológico, uma vez que os agentes gelificantes foram adquiridos na forma comercial empó, cada amostra foi previamente diluída em água destilada, originando soluções de 1% de concentração. Para completa dissolução as preparações foram realizadas em água à temperatura aproximada de 60°C, seguidas por agitação por 2 horas a 150 rotações por minuto (rpm) e temperatura de 60°C em câmara incubadora com agitação orbital (Shaker ACBLABOR), tal como método adaptado de Vendramel et al. (1997). Na seqüência, as amostras foram acondicionadas em câmara incubadora a 25°C.

2.2.1.1.2. Espectroscopia de absorção infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos agentes gelificantes foram obtidos em duplicata, de acordo com metodologia proposta por Sales (2016), utilizando um espectrômetro com Transformada de Fourier Agilent Technologies Cary 630, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais-LAPPEM do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), com resolução nominal de 2 cm, que é capaz de gerar

espectros de infravermelho que abrangem a região de 4000 a 650 cm. Para os espectros obtidos, cada banda analisada representou um grupo químico presente nas amostras em nível molecular. A determinação de cada banda foi feita comparando-se o resultado com a literatura.

2.2.1.1.3. Determinação do comportamento reológico dos agentes gelificantes

As determinações foram realizadas em Reômetro (Brookfield modelo RV-III) tipo cone/placa, acoplado a um Software Rheocalc versão V 3.0, utilizando os spindles CP51 e CP52 e 0,5 g de amostra a 25°C. As medidas foram feitas em triplicata, utilizando velocidade de rotação de 1 a 250 rpm, com variação em intervalo de 50 em 50 rpm, para se obter uma curva ascendente. O procedimento foi repetido no sentido inverso, com velocidades progressivamente decrescentes (250-1rpm), para se obter a curva descendente, de acordo com a metodologia adotada por Mezadri (2010). Os valores experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação foram ajustados pelo modelo reológico de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência). O comportamento reológico das gomas foi avaliado no Laboratório multiusuário da Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

2.2.1.2. Análises térmicas dos agentes gelificantes

As análises foram feitas em duplicata, em equipamento DTG-60 Shimadzu, sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, no intervalo de temperatura entre 25 e 550°C, em cadinho de alumina, de acordo com procedimento descrito por Thombare et al. (2017). Os resultados do comportamento térmico de cada amostra frente ao aquecimento foram avaliados por meio de curvas obtidas simultaneamente onde a análise termogravimétrica (TG), forneceu informações sobre perdas de massa durante o processo de aquecimento e análise térmica diferencial (DTA), descreveu mudanças no valor de entalpia envolvidas nas reações de degradação dos agentes gelificantes estudados. As análises foram realizadas no Laboratório de Vidros do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e o tratamento dos dados foi realizado em *software* TA 60.

2.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizaram-se coletas de pequena quantidade das amostras referentes a cada um dos agentes gelificantes, em forma de pó, sendo estas postas sob uma fita de carbono. As amostras foram levadas a um metalizador Q150R S Aname para a deposição de carbono (100 a 200 nm) sob vácuo, seguindo procedimentos de Sales (2016). Em seguida, micrografias foram obtidas em duplicatas e as morfologias das

amostras de gomas foram analisadas por imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca Oxford Instruments Nordlys modelo TESCAN VH3, disponível no Nanolab/UFOP. Foi utilizada voltagem de aceleração de 15 Kev e as imagens foram obtidas com graus de ampliação diferentes (200x, 5000x e 10000x) sendo considerada a mesma ampliação em cada avaliação para comparação.

2.2.1.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas

Duplicatas das amostras em pó analisadas (aproximadamente 0,1mg) foram colocadas em cadinho de platina e pirolisadas. O programa utilizado foi de 50°C por 2 minutos, com aumento da temperatura para 300°C, seguindo uma taxa de 10°C por minuto até que se atingisse 130°C e então 5°C por minuto até a temperatura de 300°C, de acordo com o procedimento descrito por Chiantore et al (2009). Para pirolisar, utilizou-se um microforno vertical (PYR-4ª Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo a gás e espectrômetro de massa Pi-CG-EM (PQ5050A, Shimadzu). Os produtos da pirólise foram automaticamente injetados no cromatógrafo utilizando-se como gás de arraste o hélio, na razão de fluxo de 1 mL/min e *split* 1/50 e o fluxômetro eletrônico modelo Veri-Flow 500 (Agilent). Para a separação dos compostos obtidos utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida RTX-5ms (30 m x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 µm de filme). A temperatura inicial da coluna foi de 40°C por 4 min aumentando de 40°C até 300°C na taxa de 4°C por minuto, permanecendo nessa temperatura por 10 min. A temperatura do detector foi de 290°C e na interface CG-EM de 290°C. O detector de massas operou por ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas no intervalo de m/z 40 a 400. Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros de massas das amostras com o banco de dados contidos no *software* do aparelho (Wiley, 7ª edição), utilizando-se o modo de fragmentação das moléculas e a comparação com a literatura. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química (DEQ) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

2.2.1.5. Determinação dos macrominerais dos agentes gelificantes

A análise dos mineirais P, K, Ca e Mg presentes nas amostras de agentes gelificantes foi realizada de acordo com as técnicas descritas por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), analisando-se: fósforo por espectrofotometria, cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica e potássio, por fotometria de chama. Os resultados foram obtidos em duplicata e foram expressos em g.Kg⁻¹ da matéria seca. As análises para determinação dos minerais nas amostras de agentes gelificantes foi

realizada no Laboratório de Análise de Planta do Departamento de Solos (DPS) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier dos agentes gelificantes

Na Figura 1 encontram-se os espectros de infravermelho por Transformada de Fourier das gomas analisadas.

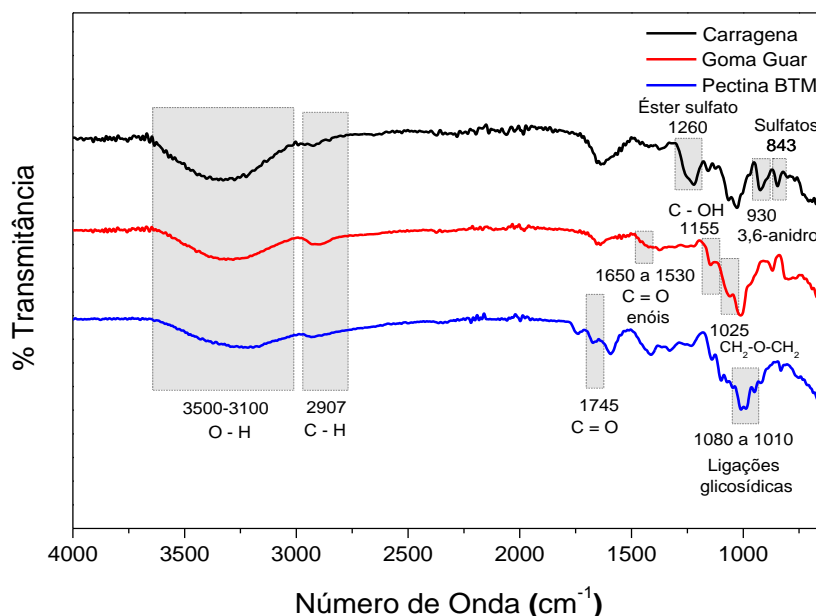


Figura 1: Espectros de FTIR das gomas κ – carragena, guar e pectina BTM.

Em todos os espectros em estudo, percebe-se uma banda larga entre 3.500 e 3.100 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio intermoleculares de álcool, comumente encontrada em polissacarídeos (MOTHÉ; CORREIA, 2002). Também presente em todos os espectros, as bandas em 2.907 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial da ligação C-H, encontrada na região entre 3.000 e 2.840 cm^{-1} (MOTHÉ; CORREIA, 2002).

Todas as amostras apresentaram bandas na região entre 1.650 cm^{-1} a 1.530 cm^{-1} , característica de deformação axial de C=O de enóis, assim como todas as amostras também apresentaram absorvância entre 1.080 cm^{-1} e 1.010 cm^{-1} , correspondente a ligações glicosídicas, comprovando novamente a natureza de carboidratos nas amostras estudadas (BARBOSA, 2007).

A análise de pectina BTM permitiu a identificação de bandas em 1745 cm^{-1} relativas à deformação axial C=O da carbonila, tal como mostrado por Singhtonget et al. (2005) e em 1630 e 1460 cm^{-1} devido à deformação C-O-C e deformações simétricas e assimétricas dos grupos carboxilatos, resultados estes também

observados por Gnanasambandam e Proctor (2000). A banda compreendida entre 1.200 e 1.000 cm^{-1} , pode resultar dos grupos C-OH do álcool, principalmente de estruturas como carboidrato. Essa banda foi encontrada na goma guar em 1.155 cm^{-1} . Ainda para a goma guar, a dobragem do grupo CH₂ é atribuída a uma banda de absorção localizada a 1457 cm^{-1} e a dobragem de CH₂-O-CH₂ aparece na região de frequência de 1025 cm^{-1} . Essas bandas puderam ser também verificadas por Dodietai. (2011) em um estudo de comparação entre goma guar pura e a que sofreu modificações químicas pela introdução de grupos carboximetil em sua molécula.

Em relação à goma carragena, as bandas de absorção observadas no espectro foram confirmatórias de estruturas κ -carragena, por exemplo, em referência aos picos relatados por Sen e Erboz (2010). Sendo do tipo kappa, tem banda entre 1260-1210 cm^{-1} , indicando a presença do grupo éster sulfato. A banda a 930 cm^{-1} está associada a um acoplamento das vibrações de estiramento de ligação simples de pontes 3,6-anidro. A banda a 843 cm^{-1} pode ser utilizada para determinar as posições dos sulfatosexatamente; dessa forma, a molécula de kappa-carragena apresenta uma banda a 840-850 cm^{-1} , uma vez que o sulfato está na posição C4 no anel de galactose.

3.2. Análises Reológicas dos agentes gelificantes

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as curvas de fluxo e viscosidade para agoma guar, goma κ -carragena e pectina-BTM respectivamente.

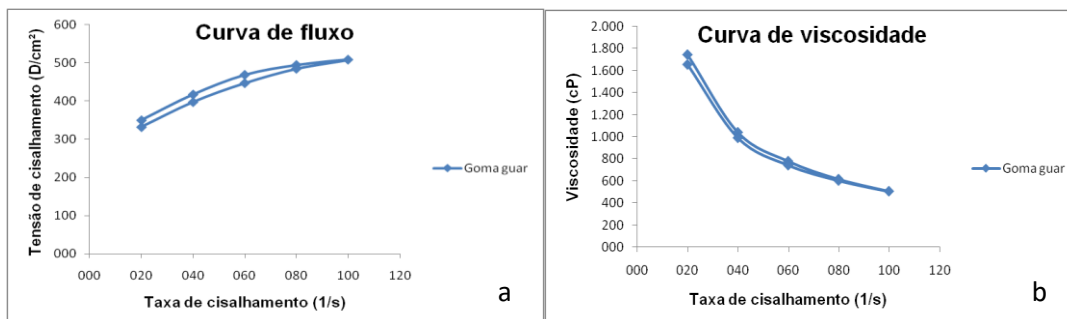


Figura 2: Curvas de fluxo (a) e viscosidade (b) referentes a goma guar

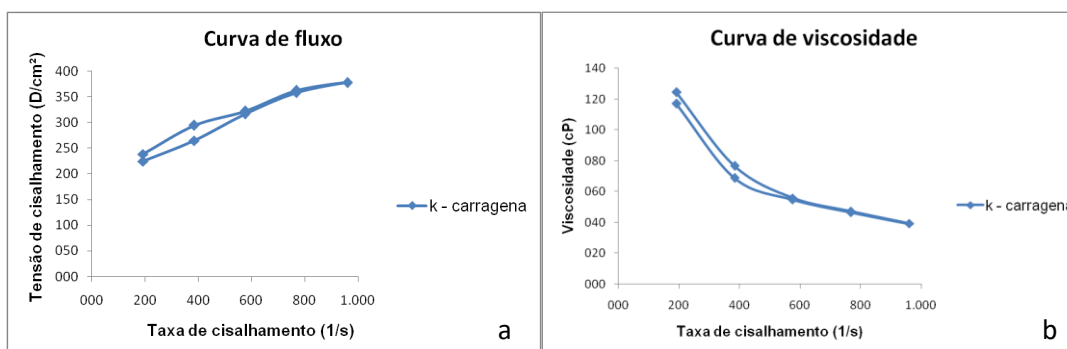


Figura 3: Curvas de fluxo (a) e viscosidade (b) referentes a goma k-carragena.

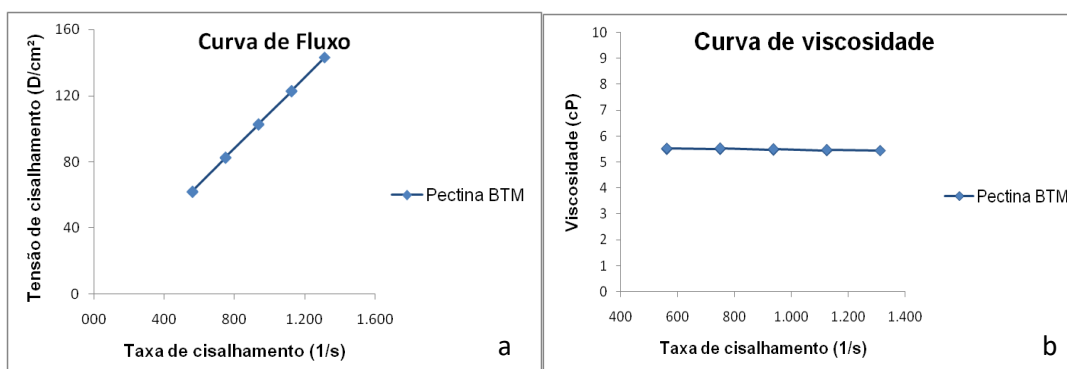


Figura 4: Curvas de fluxo (a) e viscosidade (b) referentes a pectina - BTM.

Os valores encontrados para viscosidade diminuíram com o aumento da taxa de deformação para as amostras de goma guar e κ -carragena, como mostrado nas Figuras 2 (b) e 3 (b). De acordo com Schramm (2006), com isso, diz-se que há fluidificação ou comportamento pseudoplástico, ocorrendo devido às soluções contendo polímeros com longas cadeias entrelaçadas e enoveladas, que quando

paradas, mantém uma ordem interna irregular e serão caracterizados por uma alta viscosidade. Ainda segundo o mesmo autor, com o aumento das taxas de deformação, os entrelaçamentos entre elas podem ser desfeitos, há o alinhamento das moléculas e a sua orientação na direção do fluxo.

A amostra de goma guar apresentou maiores valores de viscosidade (viscosidade em torno de 1764 cP para o fluxo ascendente e 1657 cP para o fluxo descendente) se comparada a goma κ -carragena em todas as faixas de taxa de cisalhamento analisadas. Entre as gomas κ -carragena e guar, a primeira apresenta alto poder espessante, enquanto a segunda pode ser utilizada para aumentar o poder geleificante de outros espessantes (FiB, 2010). Dessa forma, nas concentrações utilizadas, a amostra de goma guar apresentou maiores valores de viscosidade que a amostra de κ -carragena.

Além do comportamento pseudoplástico, pôde ser observado na solução de κ -carragena em concentração de 1,0%, a formação de um gel fraco, tal como relatado por Ikeda e Nishinari (2001), ou seja, nas condições analisadas o cisalhamento da solução separou as partículas agregadas e desta forma, ocorreu uma menor resistência. Obteve-se como valores de viscosidade, o inicial de aproximadamente 121 cP (curva ascendente) e ao final, aproximadamente 117 cP (curva descendente). Estudos como o de Moser (2012), que avaliou o comportamento reológico de goma guar em presença de polióis e Adamante e Minosso (2012), que avaliaram a viscosidade de carragenas comerciais, confirmam essas gomas como fluido pseudoplástico.

A Figura 4 (a) apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação da solução de pectina BTM. A viscosidade desta solução foi constante e igual ao coeficiente angular da reta, indicando um comportamento de fluido Newtoniano. Este comportamento também foi observado por Kliemann (2009), em estudo do comportamento reológico de pectina comercial. Segundo Sriamornsak (2003), as pectinas em soluções diluídas apresentam comportamento de fluidos Newtonianos, mas, em concentrações moderadas, exibem comportamento não-Newtoniano, resultando, nesse caso, em medidas de viscosidade aparente. Sriamornsak (2003) afirma ainda que para baixas concentrações, como é o caso do presente trabalho, a viscosidade da solução de pectina é intimamente independente da tensão de cisalhamento.

Na taxa de cisalhamento avaliada a amostra da solução de Pectina BTM apresentou valores de viscosidade mais baixos em relação às outras amostras avaliadas, em torno de 5 cP. Para Sengkhamparn et al. (2010), esse comportamento pode ser explicado pelo fato de o cisalhamento promover a ruptura do emaranhamento

das cadeias de pectina, quando presentes em concentração suficientemente alta, ocasionando a redução da viscosidade da solução. Associado a esse fato, Fissore et al. (2009), explica que tal comportamento é mais pronunciado em taxas de deformação mais elevadas. Isso ocorre porque em baixas taxas de deformação existe tempo suficiente para o desenvolvimento de novas interações entre os emaranhamentos intermoleculares inicialmente rompidos. Por outro lado, para taxas de deformação mais elevadas, a taxa de movimento imposta externamente torna-se maior que a de formação de novos emaranhamentos. Assim, tem-se a redução do número de ligações cruzadas no sistema e a viscosidade diminui.

Conforme a Tabela 1, corroborando com os dados reológicos apresentados anteriormente, as amostras diferiram quanto ao índice de consistência e índice de fluxo.

Tabela 1 – Avaliação dos parâmetros de índice de consistência e índice de fluxo das soluções de agentes gelificantes estudados.

Agente gelificante	Índice de consistência (K)	Índice de Fluxo (n)
Goma Guar	15732,00±1673,01	0,26±0,05
κ-carragena	4425,00±223,44	0,31±0,007
Pectina BTM	6,05±2,15	0,99±0,02

O índice de consistência da amostra de pectina BTM apresentou o menor valor (6,05) se comparado às amostras de κ-carragena e goma guar, com valores de 4425 e 15732 respectivamente. Tais resultados estão de acordo com os resultados obtidos por meio das curvas de viscosidade para cada amostra. O índice de fluxo do modelo de Ostwald-De-Waele apresentou valores mais distantes da unidade para as amostras de κ-carragena e goma guar, respectivamente 0,31 e 0,26, definindo o comportamento desses agentes gelificantes como pseudolásticos, enquanto o valor de índice de fluxo encontrado para a amostra de pectina BTM, 0,99, ou seja, muito próximo de 1, comprovou mais uma vez o caráter newtoniano da solução. A maior ou menor pseudoplasticidade podem ser identificadas de acordo com o valor do índice de fluxo (n): quanto mais próximo de zero, maior pseudoplasticidade apresenta o composto (SPADA et al. 2014).

3.3. Análises Térmicas dos agentes gelificantes

As curvas de TG e DTA obtidas na análise da amostra de pectina – BTM estão representadas na Figura 5.

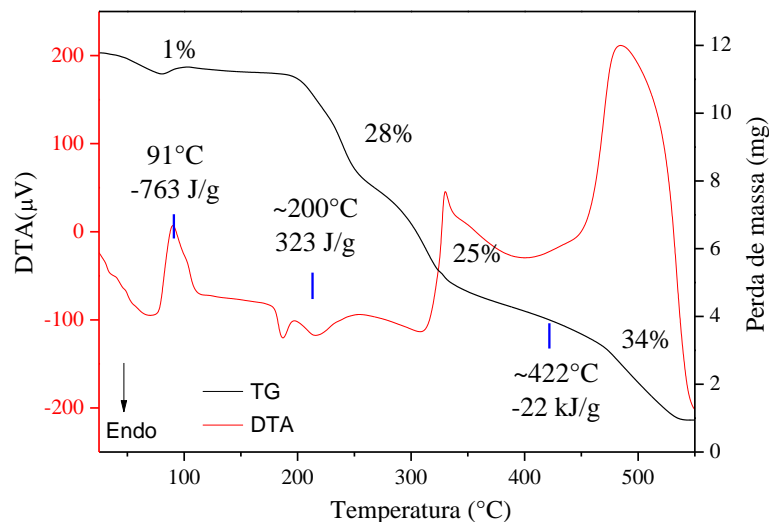


Figura 5: Curvas de TG e DTA da pectina BTM

A curva TG mostra uma região de perda de massa entre 25-80°C seguido de um triplo estágio de perda de massa entre 190-540°C. Esta primeira perda de massa de aproximadamente 1% pode estar relacionada com perda de moléculas de água livre bem como, com a volatilização de alguns compostos não distinguíveis durante o aumento da temperatura. Já os três estágios consecutivos de perda de massa mais estáveis, após a volatilização da água e demais compostos, resultando numa perda de massa total de aproximadamente 87%, podem estar relacionados com as reações de hidroxilação, demetoxilação e decarboxilação, característicos da degradação da pectina (COELHO, 2008). Resultados semelhantes foram encontrados por Osorio et al. (2011), que avaliou termicamente e estruturalmente, amostras de farinha de goiaba (*Psidium guajava L.*) obtidas por dois métodos de desidratação. Em sua pesquisa, o autor destacou regiões de perda de massa com valores de temperatura próximos ao do presente trabalho e concluiu que a liofilização se mostrou um processo mais eficaz do que a secagem em ar quente para a produção das farinhas de goiaba mais termicamente estáveis.

A curva DTA apresenta um pico exotérmico em torno de 91°C, que acompanha o primeiro estágio da curva de perda de massa e está relacionado com a desidratação da pectina bem como, com a fusão da amostra sólida de pectina. O calor envolvido nessa reação foi calculado e o valor da variação de entalpia (ΔH) durante o processo é

de -763 J/g . Já em torno de 200°C , a curva DTA apresenta dois picos endotérmicos acompanhando o segundo estágio da curva TG com ΔH cerca de 323 J/g ; e em torno de 422°C , dois picos exotérmicos acompanhando o segundo e terceiro estágios da curva TG, cujo valor de variação de entalpia é de -22 kJ/g , de complexa atribuição e que podem estar relacionados com as reações dehidroxilação, demetoxilação e decarboxilação, citadas anteriormente.

As análises termogravimétricas e térmica diferencial relativas a goma guar e as curvas obtidas estão representadas na Figura 6.

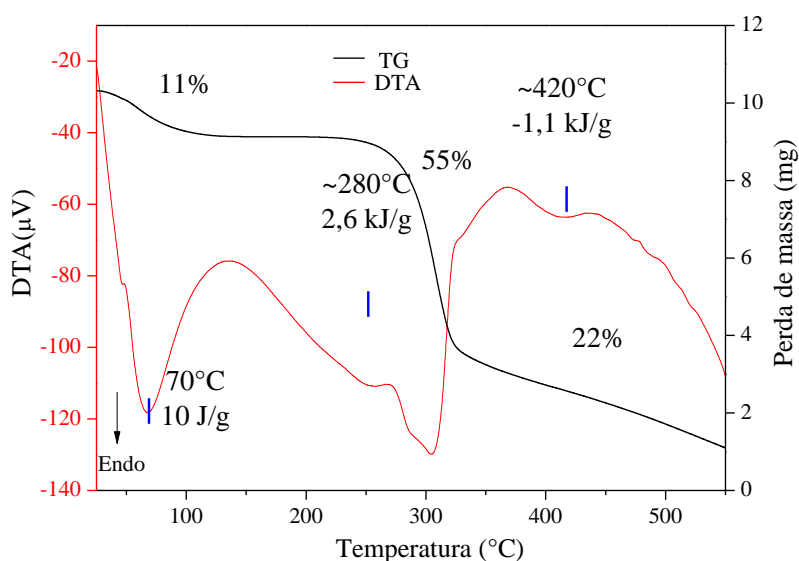


Figura 6: Curvas termogravimétrica e térmica diferencial da amostra de goma guar.

Por meio da curva TG, pode-se observar três estágios de perda de massa bem definidos. O primeiro deles, entre 25 e 135°C , pode estar relacionado com a perda de moléculas de água livres e/ou uma decomposição precipitada levando a uma perda de massa de 11% (Mudgil et al. 2012). Pela curva DTA, o intenso pico endotérmico em torno de 70°C pode ser relacionado com os processos de decomposição anteriormente citados e envolve uma variação de entalpia de 10 J/g .

O segundo estágio relaciona-se com decomposições térmica e oxidativa do polímero através da pirólise e eliminação de produtos voláteis, rompendo assim, as ligações glicosídicas do polissacarídeo seguidas de reação de decomposição devido à clivagem das unidades galactose e manose, correspondendo a uma perda de massa de 55% (Mudgil et al. 2012). Os picos endotérmicos observados na curva DTA em aproximadamente 280°C estão em acordo com os processos de decomposição da amostra de goma guar e levam a um valor de ΔH de $2,6 \text{ kJ/g}$.

Segundo Cerqueira et al. (2011), o terceiro estágio de perda de massa está relacionado com a combustão do polissacarídeo, e como apresentado na Figura 6, esse processo está evidenciado pelo pico exotérmico em torno de 420°C, envolvendo uma variação de entalpia de -1,1 kJ/g.

A análise termogravimétrica da goma guar diferiu de outros dados encontrados na literatura (VARMA, et al. 1997; VENDRUSCOLO et al., 2009; ZOHURIAAN & SHOKROLAHI, 2004), que mostraram dois eventos de perda em massa para todas as amostras avaliadas. Júnior (2008) avaliou gomas xantana e guar comerciais, verificando para esta última, por meio de DTA, a existência de dois eventos endotérmicos, o primeiro na faixa de 60°C e o segundo na faixa de 300°C, relativo à decomposição do polissacarídeo. A curva de TG mostrou dois estágios de decomposição nas temperaturas de 80°C e 280°C referentes a 14 % de umidade e 60% de polissacarídeo, respectivamente. Para Liyanage et al. (2015), as diferenças em número de eventos de perda em massa e o respectivo percentual de perda de peso nas regiões devidas pode ser correlacionado com o conteúdo de galactomanano do material.

Já para a amostra do agente gelificante κ -carragena observam-se cinco regiões de decomposição, como pode ser verificado através da Figura 7.

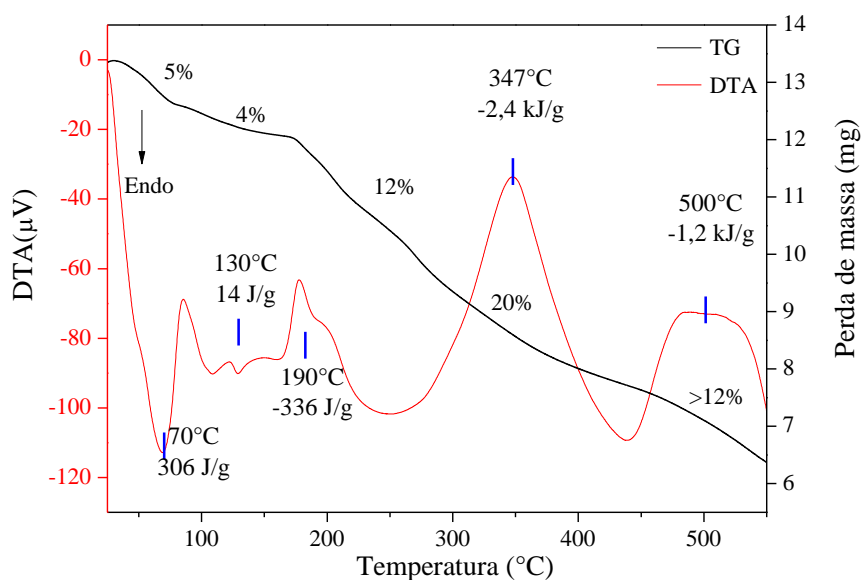


Figura 7: Curvas de TG e DTA para a amostra de κ -carragena.

As cinco regiões de decomposição e que podem ser atribuídos a três principais estágios de decomposição.

O primeiro deles compreende a perda de massa de 9%, que ocorre entre 25 e 90°C, envolvendo ΔH igual a 306 J/g e pode estar relacionado à perda de moléculas de água fracamente ligadas à κ -carragena, revelando a característica higroscópica da amostra (Mahmood et al. 2014).

A segunda decomposição entre 160 e 450°C, com 32% de perda de massa pode ser atribuída à perda dos grupos OSO_3^- das cadeias laterais da estrutura polimérica e/ou à fragmentação dos carboidratos formadores do polímero (Ma et al. 2012). Pela curva DTA, três picos exotérmicos corroboram os processos de decomposição do estágio dois, com variação de entalpia igual a -2,7 kJ/g.

O terceiro estágio ocorre para temperaturas maiores que 450°C e pode estar relacionado com a lenta decomposição dos resíduos obtidos a partir do processo pirolítico do estágio dois (Li et al. 2011). Ainda, o pico exotérmico em torno de 500°C, referente a esta lenta decomposição possui variação de entalpia igual a -1,2 kJ/g.

Meena (2007) demonstrou que κ -carragena avaliada não modificada apresentou perda de massa em três estágios, sendo o primeiro (8%) na faixa de 30-140 ° C, provavelmente devido à perda de umidade. As perdas de peso subsequentes foram de 38% e 98%, e ocorreram nas faixas de temperatura de 250-270 ° C e 275-520 ° C, respectivamente. A perda total de peso foi observada em aprox. 650 ° C.

A Figura 8 mostra um comparativo entre as perdas de massa referente a cada amostra na faixa de aquecimento avaliada.

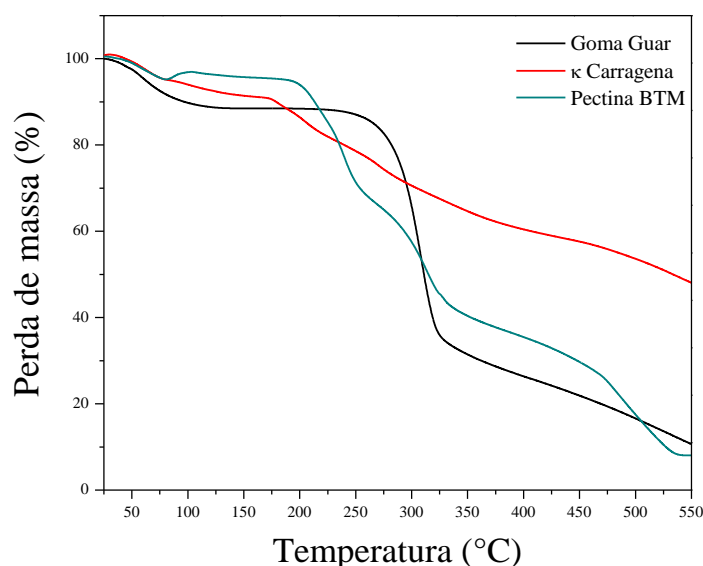


Figura 8: Comparação das curvas de TG dos três agentes gelificantes em relação a perda de massas.

Dentre as amostras avaliadas, a goma guar apresentou maior estabilidade térmica se comparada a pectina BTM e κ -carragena, enquanto para esta última, pôde-se verificar uma menor velocidade de degradação haja visto a sua maior massa restante, em torno de 48%, ao final do fornecimento de calor.

3.4. Análises morfológicas dos agentes gelificantes

Na Figura 9 observam-se as micrografias com ampliação de 200x dos agentes gelificantes.

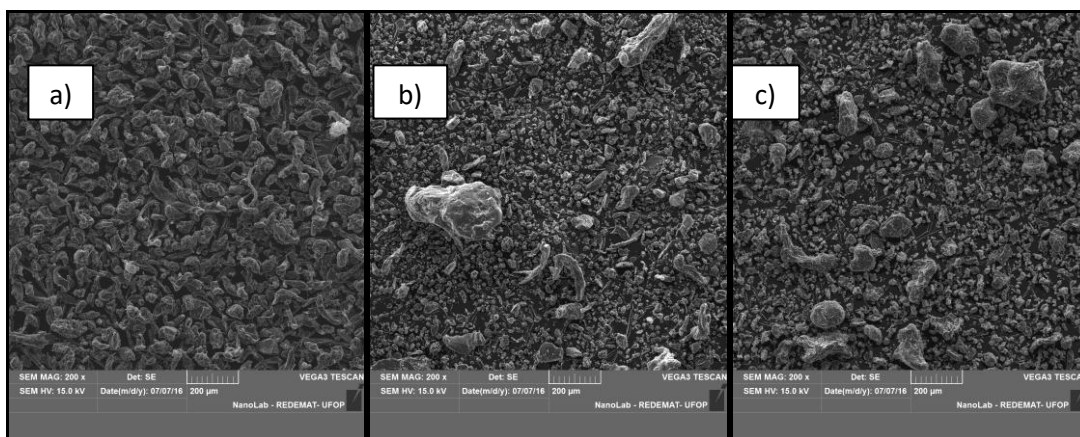


Figura 9: Electromicrografias observadas ao MEV (aumento de 200x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ -carragena

Foi possível observar que as partículas visualizadas apresentam formas e tamanhos variados. As amostras de pectina BTM (Figura 9b) e κ -carragena (Figura 9c) apresentaram similiaridade. O mesmo aspecto foi observado para micrografias de partículas de pectina, com ampliação de 200 vezes, em um trabalho de Chomto e Nunthanid (2017) que avaliaram características físico-químicas de pectinas BTM em pó para aplicações farmacêuticas, as relatando como em aspecto de flocos, enquanto Sadeghi (2012) relatou a mesma visualização em micrografias de amostra de κ -carragena comercial pura, onde esta se mostrou com menos poros, e com estruturas menores em comparação com copolímeros derivados. Já a caracterização física da amostra de goma guar também revelou diferenças nos formatos dos grânulos, como se observa na Figura 9(a). Pela micrografia, foi observada a presença de filetes em diferentes tamanhos e distribuição. Além destes também foi possível observar partículas esféricas. O mesmo aspecto foi observado para micrografias de goma guar em pó em diferentes concentrações, por Wang et al. (2003) que avaliaram possíveis diferenças entre tamanho das partículas e áreas superficiais específicas relacionando-as com o comportamento de hidratação dessas amostras.

As Figuras 10 e 11 ao nível de aumento de 5000x e 10000x respectivamente tornaram possível observar que a goma κ – carragena apresentou uma superfície mais granular com menos regiões lisas se comparada a goma guar, enquanto a pectina BTM tem nas superfícies de seus grânulos um grande índice de rugosidade.

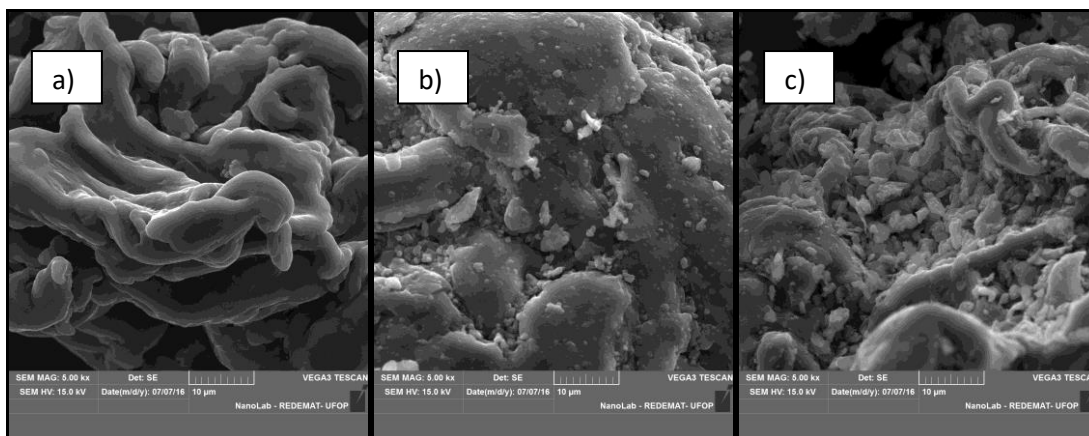


Figura 10: Observações dos aglomerados ao MEV (aumento de 5000x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ –carragena.

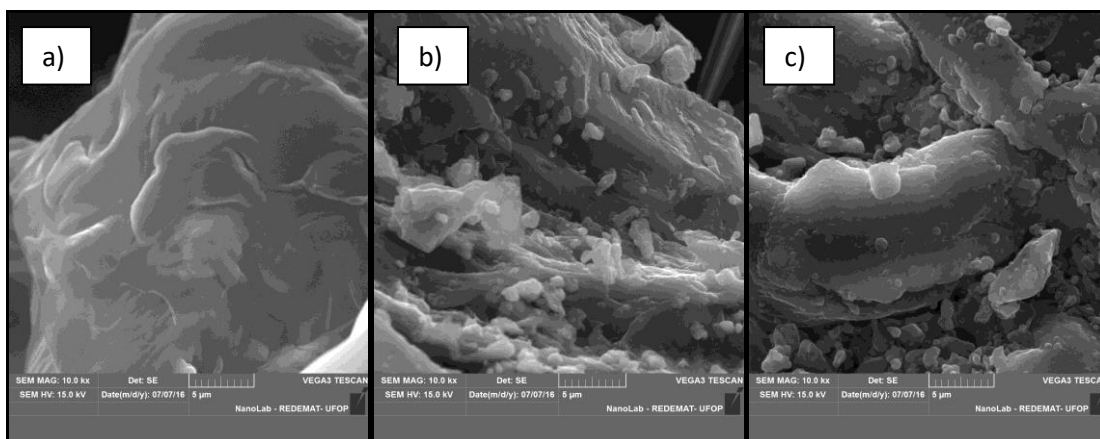


Figura 11: Observações dos aglomerados ao MEV (aumento de 10000x): a) goma guar; b) pectina BTM; c) goma κ - carragena.

A alta presença de pontuações e rugosidades e as menores distâncias entre as lamelas nas amostras de pectina BTM e κ – carragena podem representar as estruturas necessárias para a formação das uniões secundárias estabelecidas para formar o gel, proporcionando viscosidade e sendo responsáveis pela manutenção de sua estrutura geral do sistema. A superfície áspera e com fendas favorece o processo de gelificação, pelo aprisionamento do conteúdo aquoso nesses espaços, retardando a liberação desse conteúdo (DAUD et al. 2015). Segundo Furmaniak et al. (2007), a água pode ser ligada ao pó de pectina por ser imobilizada fisicamente na superfície

das partículas por sorção ou aprisionada em micro-capilares ou vazios entre partículas. Para Murrieta-Pazos et al.(2012), várias propriedades relacionadas ao pó e as partículas são cruciais para esses efeitos. Ambos dependem em muito da geração das partículas, isto é, dos processos e condições tecnológicas durante a extração e modificação da goma. Como resultado, as partículas diferem em forma, distribuição de tamanho, propriedades da superfície, poros e estado físico. As propriedades das partículas determinam os parâmetros do pó, tais como densidade e porosidade, que têm um impacto na absorção de água (CUQ et al. 2011). As partículas arredondadas grandes e grossas mostram frequentemente uma absorção e ligação de água tardia, se comparadas as que uma superfície de partículas mais homogênea ou partículas menores e fibrosas, no entanto, em grande escala, o primeiro causa maiores vazios entre partículas, onde água adicional pode ser imobilizada (EINHORN-STOLL et al. 2012).

As micrografias correspondentes à goma guar revelaram que esta possui uma estrutura granular discreta, alongada e irregular, com separações entre uma e outra. Os grânulos de goma guar tem uma superfície irregular mas lisa e são basicamente sem defeitos. Essa observação se mostrou compatível com as obtidas no trabalho de Chandrika et al. (2014) sobre a morfologia da goma guar. Num sentido prático essa goma não apresenta a formação de gel, sendo seu uso mais adequado como agente espessante e em combinação com outras gomas. Segundo Panchev et al. (2010), na fase inicial de absorção de água, materiais cristalinos e vítreos restringem a ligação da água a grupos hidrofílicos na superfície da partícula. Eles exigem um tempo de inchaço, amaciamento e plastificação até serem transformados em um estado de borracha que torna os grupos internos mais acessíveis para a hidratação. Em contraste, as moléculas de água podem permear mais rapidamente os materiais amorfos e alcançar os grupos hidrofílicos internos. Em geral, quanto mais resistente o material é ao inchaço, menor é a absorção total de água (Ping et al., 2001).

3.5. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas dos agentes gelificantes

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os pirogramas obtidos da análise de CGEM das amostras de pectina BTM, goma κ -carragena e goma guar, respectivamente. Os tempos de retenção em minutos e a identificação dos compostos estão listados na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta os monossacarídeos e seus respectivos anidrossacarídeos.

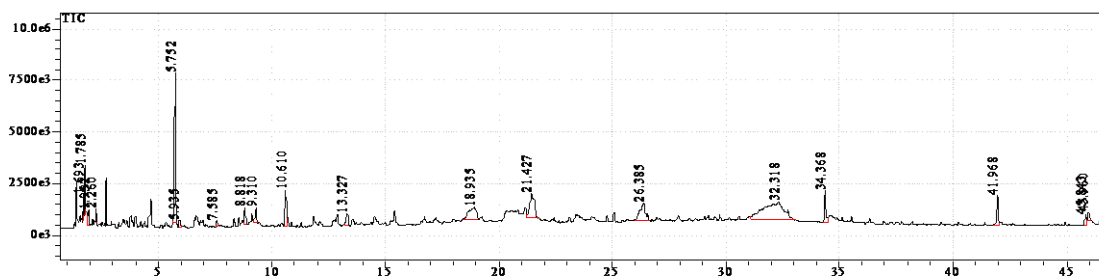


Figura 12: Pirograma obtido a partir da análise de pectina BTM.

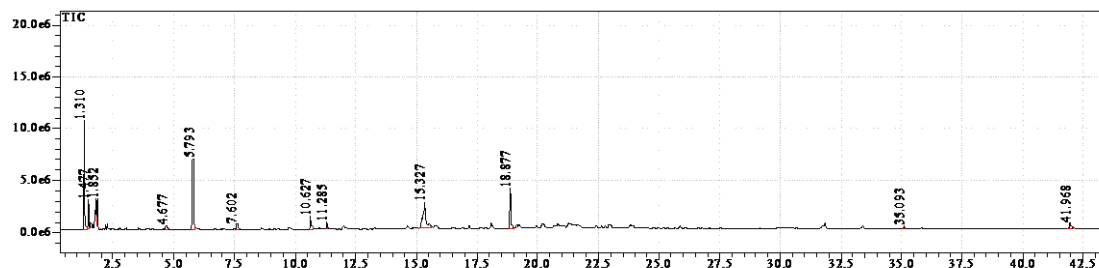


Figura 13: Pirograma obtido a partir da análise da goma κ-carragena comercial.

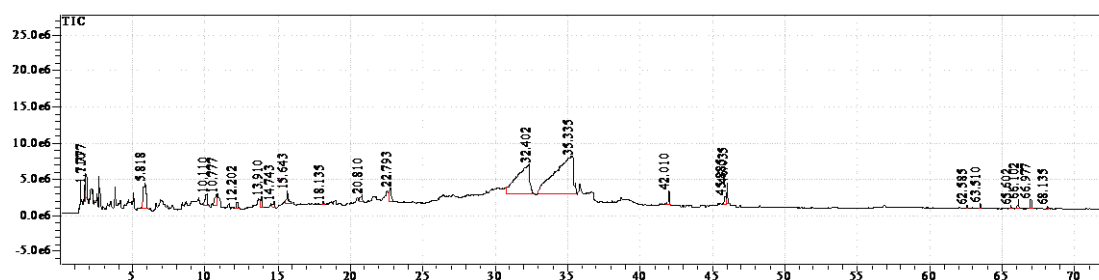


Figura 14: Pirograma obtido a partir da análise da goma guar comercial.

Tabela 2: Compostos liberados pela pirólise dos agentes gelificantes.

TR(min)	Designação	Pectina BTM	κ-Carragena	Goma guar
1,310	Dióxido de enxofre		•	
3,752	2-Furancarboxaldeído	•	•	•
5,935	2-Ciclopenten-1,4-diona	•		
10,610	2-Furancarboxaldeído, 5-metil	•	•	
20,810	4H-Piran-4-one, 3,5-dihidroxi-2-metil			•
21,427	5-Hidroximetilfurfural	•		•
32,318	beta.-D-Glucopiranoose, 1,6-anidro	•		•
32,402	1,6-Anidro-beta.-D-piranoose			•

Tabela 3: Compostos liberados pela pirólise dos agentes gelificantes e seus respectivos anidro-açúcares.

TR(min)	Designação	Glu	Gal	Ara	Xil	Ra	Fuc	AcGal	AcGlu
3,752	2-Furancarboxaldeído	•	•	•	•	•	•	•	•
5,935	2-Ciclopenten-1,4-diona				•	•			
10,610	2-Furancarboxaldeído, 5-metil	•	•				•	•	
20,810	4H-Piran-4-one, 3,5-dihidroxi-2-metil	•	•						
21,427	5-Hidroximetilfurfural	•	•						
32,318	beta.-D-Glucopiranosose, 1,6-anidro	•							
32,402	1,6-Anidro-beta.-D-piranosose		•						

*Glu = glucose; Gal = galactose; Ara = arabinose; Xil = xilose; Ra = ramnose; Fuc = fucose; Ac Gal = ácido galacturônico; Ac Glu = ácido glucurônico

O pirograma referente à pectina BTM (Figura 9) apresentou produtos de pirólise dos monossacarídeos, galactose, glucose, arabinose, xilose, ramnose, fucose e ácido galacturônico. De acordo com Scalarone et al. (2008), os produtos mais relevantes são 5-hidroximetil-2-furanocarboxialdeído, 5-metil 2-furanocarboxialdeído, 2-furanocarboxialdeído e ciclopent-2-en-1,4-diona. Os furancarboxialdeídos ligados, seja a um grupo hidroximetilo, a um grupo metilo, ou simplesmente a um átomo de hidrogênio, permitem identificar os açúcares de hexose, desoxihexose e pentose, respectivamente. Ainda segundo os mesmos autores, em pirogramas de moléculas que tem em sua composição as hexoses galactose e glucose, estão presentes todos os furancarboxialdeídos, sendo o 5-hidroximetil-2-furanocarboxialdeído (5-hidroximetilfurfural) produto direto da pirólise, cuja degradação térmica produz os outros compostos. De forma semelhante, as desoxihexoses dão 5-metil-2-furanocarboxialdeído como produto de pirólise primária e 2-furanocarboxialdeído como secundária. Já a molécula de 1,6-anidro-b-glucopiranosose, pico com tempo de retenção de 32,318 minutos, desenvolve-se na pirólise da glicose por condensação intramolecular do grupo hidroxila na posição C6 e a hidroxila do átomo de carbono hemiacetalico (SCALARONE et al, 2008).

A formação de furancarboxialdeídos também indica a presença de unidades de ramnopolissacarídeo, sendo que estas geram irregularidades na estrutura e limitam o tamanho das zonas de junção, afetando a gelificação. Segundo Yapo et al. (2006), a

presença de fucose pode ser considerada como contaminante de materiais hemicelulósicos da parede celular.

A presença de açúcares neutros nas cadeias laterais ligadas a cadeia principal de ramnogalacturonano contém muitos grupos hidrofílicos que podem ligar água adicional (Panchev et al. 2010). Na prática, se houver a clivagem das ligações com estas cadeias laterais, como por exemplo, em uma reação secundária da desmetoxilação em ácidos concentrados, poderá haver a redução da absorção de água da pectina de baixo teor de metoxilação (Einhorn-Stoll, et al. 2015). Açúcares como a glicose, sejam os naturalmente presentes, ou que são adicionados aos pós para padronização, podem, adicionalmente, aumentar a capacidade de ligação de água das pectinas comerciais formando géis mais estáveis (Einhorn-Stoll. 2017).

Assim como a amostra de Pectina BTM, a análise da κ -carragena apresentou como produtos da pirólise, os compostos 2-furancarboxialdeído e 5-metil-2-furancarboxialdeído, referentes a molécula de galactose, cujos derivados são seus principais constituintes. O dióxido de enxofre encontrado é, provavelmente, produto da quebra da molécula de D-galactose-4-sulfato. Esses resultados são coerentes com o trabalho proposto por Xue et al. (2017) que trata da degradação térmica de fibras de carragenina. Segundo Andrade et al. (2016), a presença da ponte de oxigênio (CH₂-O-C) entre o carbono 3 e o carbono 6 da 3,6 anidro- α -D-galactopiranosose constitui uma formação hidrofóbica. Esta tendência é compensada pela presença do radical OSO₃⁻ da β -D-galactopiranosose. De fato, quanto maior for o teor de 3,6 anidro- α -D-galactopiranosose e menor o teor de éster-sulfato, menor é a sua solubilidade da κ -carragena e há a formação de géis mais firmes (SANTOS et al. 2008)

Em relação a goma guar os principais compostos encontrados estão relacionados ao monossacarídeo galactose, sendo eles: 2-Furancarboxialdeído, 2-Furancarboxialdeído, 5-(hidroximetil), 1,6-Anidro-beta.-D-piranosose e 4H-Piran-4-one, 3,5-dihidroxi-2-metil. Para Wang et al. (2010), o composto 5-hidroximetil-furfural, também é um composto característico da degradação do monossacarídeo manose, e é obtido através da clivagem da ligação O-C5 e da formação do anel entre as posições C2-C5 na manose, podendo atuar como um intermediário para obter derivados de furano. O aspecto prático relacionado aos monossacarídeos encontrados na molécula de goma guar consiste em que quanto maior a razão manose/galactose, maior a probabilidade de existir seções de cadeias livres de ramificação, as quais poderiam se alinhar e interagir com proteínas e outros hidrocolóides para dar viscosidade e corpo ao produto (PENNA, 2002). Isso pôde ser comprovado por Wu et al. (2009) que durante a investigação de galactomananas de diversas fontes, obteve como resultados, que em associação com o peso molecular, a relação manose/galactose

desempenhou papel importante nas propriedades reológicas da goma guar em comparação com as gomas tara e locusta, sendo relacionada diretamente aos maiores valores de viscosidade apresentados pela primeira.

3.6. Composição de macrominerais dos agentes gelificantes

Na Tabela 4 encontram-se os teores médios de macrominerais dos três agentes gelificantes em estudo.

Tabela 4: Valores médios dos macrominerais da pectina BTM, goma guar e κ -carragena.

Minerais	Pectina BTM (g.Kg ⁻¹)	Goma Guar (g.Kg ⁻¹)	κ – carragena (g.Kg ⁻¹)
Fósforo (P)	0,075±0,007	0,39±0,007	0,17±0,00
Potássio (K)	0,57±0,00	1,65±0,11	28,39±1,05
Cálcio (Ca)	0,29±0,16	0,59±0,18	11,36±0,00
Mg (Magnésio)	0,65±0,07	0,31±0,02	8,72±0,28

*Valor médio \pm desvio padrão

Dentre os macrominerais avaliados, a amostra de pectina BTM apresentou os menores valores, em comparação com as amostras de goma guar e κ -carragena. A presença de cálcio, magnésio e fósforo, respectivamente, foram de 0,029%, 0,065% e 0,0075% para a amostra de pectina BTM analisada. Na presença de cátions bivalentes, principalmente o cálcio ou trivalentes, como o magnésio e fósforo, ocorre a gelificação pela formação de ligações entre íons carboxílicos e os cátions citados, assim, o metal atua como ligante entre as cadeias de pectina, formando a estrutura do gel, sem que haja a necessidade da presença do açúcar. A solução de pectina BTM a 1%, apresentou os menores valores de viscosidade em relação às outras soluções dos agentes gelificantes estudados e esse fato pode estar relacionado aos baixos teores minerais encontrados. Nos alimentos em geral, utiliza-se somente o íon cálcio, que é adicionado na proporção de 0,1 a 0,5% do peso do gel (BOBBIO, 1992).

Os minerais que se destacaram para goma guar foram K e Ca. Em comparação dos valores obtidos nessa análise com os do trabalho realizado por Andrade (2013), é possível notar diferenças nos teores de P, K e Mg, que encontrou 0,1g.Kg⁻¹, 0,38g.Kg⁻¹ e 0,4g.Kg⁻¹, respectivamente, enquanto no presente estudo, foram encontrados os valores de 0,39g.Kg⁻¹ para P, 1,65g.Kg⁻¹ para K e 0,31g.Kg⁻¹ para Mg. No trabalho de Cui e Mazza (1996), o valor encontrado para o mineral Ca, em

amostra de goma guar comercial foi de $1,26\text{g.Kg}^{-1}$. De acordo com Anderson e Wang (1991), a composição e a concentração de minerais em produtos vegetais são afetadas, substancialmente, pelo solo no qual as plantas são cultivadas, explicando a discrepância entre os trabalhos e em adição, tem-se o fato da possível utilização de variedades diferentes também acarretar em valores distintos entre seus minerais.

Com exceção do mineral P, a amostra de κ -carragena apresentou os maiores valores dentre os minerais avaliados, em relação às outras gomas estudadas. Destacam-se 2,83% para K e 1,13% para Ca. Estes resultados são compatíveis uma vez que os mesmos minerais tiveram maior representação, em avaliação de goma κ -carragena comercial por Andrade (2013). Segundo Fennema (2010), κ -carragena forma gel na presença de sais de potássio e cálcio, sendo que com íons de K^+ em maiores proporções do que Ca^{2+} forma géis rígidos, frágeis e termorreversíveis. De encontro a essa informação, em uma investigação de Kappa-carragena, Doyle et al. (2002) determinaram a eficiência de cátions específicos na gelificação do polissacarídeo, encontrando que os íons K^+ resultam em géis mais fortes do que os íons Ca^{2+} . A elevada presença desses sais na amostra pode explicar a formação do gel quando da amostra em solução e também a viscosidade apresentada em testes reológicos da mesma.

4. CONCLUSÕES

Uma vez conhecida a capacidade de formação de gel dos agentes gelificantes estudados e sendo possível avaliar sua morfologia, foi possível relacionar essas duas informações. Os agentes gelificantes pectina BTM e κ -carragena apresentando superfície áspera, com fendas ou micro-capilares, favorecem o processo de gelificação, por aprisionar o conteúdo aquoso. Já a goma guar apresentou superfície irregular, porém lisa, com ausência de porosidades fazendo com que a absorção de água seja menor e seus grupos internos sejam menos acessíveis à hidratação, justificando o fato da não formação de gel e o uso mais adequado apenas como espessante.

Por meio das análises de FTIR, foi possível distinguir grupos químicos específicos de cada agente gelificante, bem como os grupos de ocorrência ampla em polissacarídeos. Pôde-se verificar que todos os espectros correspondentes às amostras apresentaram bandas comuns em polissacarídeos e bandas representativas de ligações glicosídicas, dessa forma, comprovando a natureza de carboidratos nas amostras estudadas. Mesmo sendo possível determinar e tendo conhecimento sobre os tipos de ligações químicas presentes, seria recomendado a utilização de outras análises a fim de complementar as informações adquiridas como, por exemplo, a técnica de Espectroscopia de Raman.

As curvas geradas pelas análises termogravimétrica e térmica diferencial para a pectina BTM, goma guar e κ -carragena mostraram diferentes estágios de decomposição que variaram de acordo com as reações características da degradação de cada agente gelificante. Os agentes gelificantes goma guar e κ -carragena apresentaram teores de umidade próximos, enquanto a pectina BTM demonstrou um valor mais baixo. A goma guar ainda apresentou maior estabilidade térmica em relação às outras duas amostras enquanto a κ -carragena, menor velocidade de decomposição.

O pirogramas referentes às análises de Pi-CGEM apresentaram produtos característicos. A identificação dos monossacarídeos constituintes de cada agente permitiu associar sua presença à capacidade de gelificação de cada um, sendo esses constituintes responsáveis por diferentes interações com o meio, porém como a análise realizada teve caráter qualitativo, faz-se necessário a complementação com análises de finalidade a quantificar cada composto, como exemplo a cromatografia líquida de alto desempenho.

Dentre os minerais avaliados, a amostra de pectina BTM apresentou os menores valores, em comparação com as amostras de goma guar e κ -carragena. Os resultados encontrados podem explicar os valores de viscosidade encontrados quando

da avaliação reológica dos agentes gelificantes em solução e também auxiliar no entendimento sobre o comportamento reológico de sistemas modelo que contenham esses agentes isolados ou em combinação.

O estudo do comportamento reológico dos materiais mostrou que gomas κ -carragena e goma guar apresentaram comportamento pseudoplástico, o que pode ser comprovado pelo valor de índice de fluxo encontrado nos dois casos, $n < 1$. Já a pectina BTM demonstrou na concentração analisada, comportamento de fluido newtoniano e valores mais baixos de viscosidade. Em todas as situações as gomas estudadas se adequaram bem a Lei da Potência, apresentando índice de confiabilidade maior que 0,9.

Com base nos resultados encontrados, pode-se concluir que todas as amostras são potenciais ingredientes a serem utilizados em geleias de frutas de baixo valor calórico. Os três agentes se apresentaram estáveis termicamente na faixa de aquecimento a ser trabalhada no processamento de geleias. As amostras de pectina BTM e κ -carragena apresentaram além de uma morfologia com estruturas que favorecem a formação de gel, compostos constituintes responsáveis pelas interações de ocorrência no processo de gelificação. A goma guar, como era de se esperar, não demonstrou essas mesmas características, porém durante os estudos de comportamento reológico apresentou os maiores valores para o parâmetro viscosidade, o que pode contribuir para a consistência e textura do produto final.

5. REFERÊNCIAS

- ADAMANTE, Djonathan; MINOSSO, Natieli. **Avaliação da viscosidade de carragenas comerciais**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- AMIN, A. M. et al. Extraction, purification and characterization of durian (*Durio zibethinus*) seed gum. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 21, n. 2, p. 273–279, 2007.
- ANDERSON, D. M. W.; WANG, W. Characterization of gum arabic (*Acacia Senegal*) samples from Uganda. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 5, p. 297-306, June 1991.
- ANDRADE, Luan Alberto. Caracterização da mucilagem do taro (*Colocasia esculenta*) quanto ao poder emulsificante. 2014.
- ANDRADE, Valeriana Silveira et al. Influência de Íons de Potássio e Cálcio nos Géis de Carragenas Kappa e Iota. **Revista Eletrônica TECEN**, v. 5, n. 2, p. 31-42, 2016.
- BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa, MG: p. 189 Ed. UFV, 2007.
- BARRETO, P. L. M.; BEIRÃO L. H. Influência do amido nas propriedades texturais de surimi de tilápia (*Oreochromis*, SP.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 19, n. 2, p. 183-188, 1999.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Introdução à química de alimentos. 2. Ed. São Paulo: Varela, p. 223, 1992.
- CASTRO, A.G. **Química e a reologia no processamento dos alimentos**. Lisboa: Instituto Piaget, 295p, 2002.
- CERQUEIRA, Miguel A. et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 179-185, 2011.
- CHANDRIKA, K. S. V. et al. pH-sensitive crosslinked guar gum-based superabsorbent hydrogels: Swelling response in simulated environments and water retention behavior in plant growth media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 2014.
- CHIANTORE, Oscar; RIEDO, Chiara; SCALARONE, Dominique. Gas chromatography–mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 284, n. 1, p. 35-41, 2009.

CHIANTORE, Oscar; RIEDO, Chiara; SCALARONE, Dominique. Gas chromatography–mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 284, n. 1, p. 35-41, 2009.

CHOMTO, Parichat; NUNTHANID, Jurairat. Physicochemical and powder characteristics of various citrus pectins and their application for oral pharmaceutical tablets. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

CODAGNONE, André Fabiano et al. Goma guar fosfatada: potencial excipiente no desenvolvimento de filmes isolados de etilcelulose. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 23, n. 4, p. 448-52, 2004.

COELHO, M. T. Pectina: Características e aplicações em alimentos. **Disciplina de Seminário de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS**, 2008.

CUI, W.; MAZZA, G. Physicochemical characteristics of flaxseed gum. *Food Research International*, Barking, v. 29, p. 397-402, Apr./May 1996.

CUNHA, Pablyana Leila R. da; PAULA, Regina Célia M. de; FEITOSA, Judith. Polysaccharides from Brazilian biodiversity: an opportunity to change knowledge into economic value. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.

CUQ, Bernard; RONDET, Eric; ABECASSIS, Joel. Food powders engineering, between knowhow and science: Constraints, stakes and opportunities. **Powder Technology**, v. 208, n. 2, p. 244-251, 2011.

DAUD, Jamaluddin Mohd et al. Semi-refined κ -carrageenan: Part 1. Chemical modification of semi-refined κ -carrageenan via graft copolymerization method, optimization process and characterization of its super absorbent hydrogel. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 973-980, 2015.

DODI, G. et al. Carboxymethylation of guar gum: Synthesis and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, v. 45, n. 3, p. 171, 2011.

DOS SANTOS, Fernando Pereira; BRUNIERA, Lenita Brunetto; GARCIA, Carlos Eduardo Rocha. CARRAGENA: UMA VISÃO AMBIENTAL, 2008.

DOYLE, J. et al. Effect of K^+ and Ca^{2+} cations on gelation of κ -carrageenan. **Gums and stabilisers for the food industry**, v. 11, p. 158-164, 2002.

EINHORN-STOLL, Ulrike. Pectin-water interactions in foods—From powder to gel. **Food Hydrocolloids**, 2017.

EINHORN-STOLL, Ulrike; HATAKEYAMA, Hyoe; HATAKEYAMA, Tatsuko. Influence of pectin modification on water binding properties. **Food hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 494-502, 2012.

FENNEMA, O. R.; PARKING, L. K.; DAMODARAN, S. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 900 p, 2010.

FISSORE, E. N. et al. Rheological properties of pectin-enriched products isolated from butternut (*Cucurbita moschata* Duch ex Poiret). **LWT-food Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 1413-1421, 2009.

Food Ingredients Brasil, N.º 14 (2010). “Estabilizantes” Endereço: <https://www.revistafi.com>. Acesso: 03/07/2017.

FURMANIAK, Sylwester; TERZYK, Artur P.; GAUDEN, Piotr A. The general mechanism of water sorption on foodstuffs—Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 4, p. 528-535, 2007.

GNANASAMBANDAM, R.avin; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Foodchemistry*, v. 68, n. 3, p. 327-332, 2000.

HAYASHI, Leila. **Extração, teor e propriedades de carragenana de *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty ex P. Silva, em cultivo experimental em Ubatuba, SP**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

IKEDA, Shinya; NISHINARI, Katsuyoshi. “Weak Gel”-type rheological properties of aqueous dispersions of nonaggregated κ -carrageenan helices. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4436-4441, 2001.

JÚNIOR, Clenilson da Silva Sousa. *Tecnologia de óleos pesados e ultrapesados*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

KLIEMANN, Erika et al. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 44, n. 3, p. 476-483, 2009.

LI, Demao et al. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1765-1772, 2011.

LI, J. M.; NIE, S. P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 53, p. 46–61, Aug. 2014.

LIYANAGE, Sumedha et al. Chemical and physical characterization of galactomannan extracted from guar cultivars (*Cyamopsis tetragonolobus* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 388-396, 2015.

MA, Shufeng et al. Thermal Behavior of Carrageenan: Kinetic and Characteristic Studies. **International journal of green energy**, v. 9, n. 1, p. 13-21, 2012.

MAHMOOD, Wan Ahmad Kamil; KHAN, Mohammad Mizanur Rahman; YEE, Teow Cheng. Effects of reaction temperature on the synthesis and thermal properties of carrageenan ester. **Journal of Physical Science**, v. 25, n. 1, p. 123, 2014.

MALAVOLTA, Eurípides. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações/Eurípides Malavolta, Godofredo Cesar Vitti, Sebastião Alberto de Oliveira.—2. ed., ver. e atual. **Piracicaba: Potafos**, 1997.

MEENA, Ramavatar; PRASAD, Kamalesh; SIDDHANTA, A. K. Effect of genipin, a naturally occurring crosslinker on the properties of kappa-carrageenan. **International journal of biological macromolecules**, v. 41, n. 1, p. 94-101, 2007.

MEZADRI, Hygor. Desenvolvimento de nanoemulsões contendo extratos dos frutos de *Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassman e estudo fitoquímico destes extratos. 2010.

MOSER, Poliana. Comportamento reológico de gomas guar e xantana na presença de polióis. 2012.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. *Revista Analytica*, São Paulo, v. 1, p. 59-64, Nov.2002.

MUDGIL, Deepak; BARAK, Sheweta; KHATKAR, Bhupendar Singh. Guar gum: processing, properties and food applications—a review. **Journal of food science and technology**, v. 51, n. 3, p. 409-418, 2014.

MUNHOZ, Maisa Peixoto; WEBER, Fernanda Hart; CHANG, Yoon Kil. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 403-406, 2004.

MURRIETA-PAZOS, I. et al. Food powders: Surface and form characterization revisited. **Journal of food engineering**, v. 112, n. 1, p. 1-21, 2012.

NECAS, J.; BARTOSIKOVA, L. Carrageenan: a review. *Veterinari Medicina*, v. 58, n. 6, 2013.

NEVES, E. O. "Estudo estrutural, termodinâmico e reológico das gomas gelana e tara em meios aquosos: efeito da concentração, pH e força iônica." - Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, 2015.

NIKAEDO, Patrícia Hideko Lemos; AMARAL, Florence Franco; PENNA, Ana Lúcia Barretto. Caracterização tecnológica de sobremesas lácteas achocolatadas cremosas elaboradas com concentrado protéico de soro e misturas de gomas carragena e guar. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 3, p. 397-404, 2004.

NUSSINOVITCH, Amos; HIRASHIMA, Madoka. **Cooking innovations: Using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification**. CRC Press, 2013.

PANCHEV, I. N. et al. On the water-sorption properties of pectin. **Food hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 763-769, 2010.

PENNA, A. L. B. Hidrocolóides: uso em alimentos. *Food Ingredients*, São Paulo, v. 3, n. 17, p. 58-64, 2002.

PING, Z. H. et al. States of water in different hydrophilic polymers—DSC and FTIR studies. **Polymer**, v. 42, n. 20, p. 8461-8467, 2001.

PRAJAPATI, Vipul D. et al. Carrageenan: a natural seaweed polysaccharide and its applications. *Carbohydrate polymers*, v. 105, p. 97-112, 2014.

RAMÍREZ ORTÍZ, María Eugenia et al. Evaluación de algunas características reológicas y bioactivas de Hidrocoloides mixtos provenientes de goma de flamboyán y proteínas de leguminosas, para su potencial aplicación como ingrediente funcional. **OmniaScience Monographs**, 2015.

SADEGHI, M. Synthesis of a biocopolymer carrageenan-g-poly (AAm-co-IA)/montmorillonite superabsorbent hydrogel composite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 2, p. 295-305, 2012.

SALES, Samuel Leonardo. Estudo de sistemas V2O5 mesoporoso, V2O5 mesoporoso/PEO, V2O5 mesoporoso/PANI e V2O5 mesoporoso/PANI/PEO com potencial aplicação em baterias recarregáveis. 2016.

SCALARONE, Dominique; CHIANTORE, Oscar; RIEDO, Chiara. Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of on-line pyrolysis–silylation products of monosaccharides. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 2, p. 157-164, 2008.

SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Artliber Ed., 2006.

ŞEN, Murat; ERBOZ, EsraNazan. Determination of critical gelation conditions of κ-carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses. *Food research international*, v. 43, n. 5, p. 1361-1364, 2010.

SENGKHAMPARN, Nipaporn et al. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35-41, 2010.

SINGTHONG, Jittra et al. Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (*Cissampelos pareira*) pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 391-400, 2004.

SPADA, J. C. et al. Influência da adição de inulina e mucilagem de chia nas propriedades reológicas e sensoriais de iogurtes com reduzido teor de gordura. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, out. 2014. p. 1-8.

SRIAMORNSAK, Pornsak. Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. **Silpakorn University International Journal**, v. 3, n. 1-2, p. 206-228, 2003.

THOMBARE, Nandkishore et al. Borax cross-linked guar gum hydrogels as potential adsorbents for water purification. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 274-281, 2017.

VARMA, A. J. et al. Thermal behavior of galactomannan guar gum and its periodate oxidation products. **Carbohydrate polymers**, v. 32, n. 2, p. 111-114, 1997.

VENDRUSCOLO, Cristina W. et al. Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 86-93, 2009.

VORAGEN, A. G. J.; PILNIK, W.; THIBAUT, J. F.; AXELOS, M. A. V.; RENARD, C. M. G. C. PECTINS. IN: STEPHEN, A. M. (Ed) **Food Polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker. p. 123-153, 1995.

WANG, Qi; ELLIS, Peter R.; ROSS-MURPHY, S. B. Dissolution kinetics of guar gum powders—II. Effects of concentration and molecular weight. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 1, p. 75-83, 2003.

WANG, Xiaofang et al. Structure–antioxidant relationships of sulfated galactomannan from guar gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 59-66, 2010.

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

XUE, Zhixin et al. Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant carrageenan fiber. **RSC Advances**, v. 7, n. 41, p. 25253-25264, 2017.

YAPO, Beda Marcel; KOFFI, Kouassi Leonard. Yellow passion fruit rind a potential source of low-methoxyl pectin. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2738-2744, 2006.

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, v. 23, n. 5, p. 575-579, 2004.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE AGENTES GELIFICANTES EM SISTEMA MODELO DE GELEIAS DE FRUTAS DE BAIXO VALOR CALÓRICO

RESUMO

As misturas de agentes gelificantes ou espessantes são normalmente utilizadas para conferir características reológicas desejadas aos alimentos, além de, muitas vezes, serem utilizadas com a intenção de se reduzir custos no produto final. Devido à complexidade dos alimentos, torna-se interessante que as avaliações sejam realizadas em sistemas modelo, que são compostos por ingredientes comuns a esses alimentos. Neste trabalho objetivou-se avaliar diferentes formulações de sistemas modelo de geleias de fruta de baixo valor calórico. Estudou-se o efeito dos agentes gelificantes, empregando-se a regra da mistura, avaliando-se o efeito dos tratamentos sobre o comportamento reológico e características morfológicas em sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico. Foram realizadas também análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Como resultados observou-se que as amostras contendo maiores quantidades relativas de pectina de baixo grau de metoxilação apresentaram maiores valores para viscosidade. A avaliação morfológica apresentou resultados similares para todas as amostras, em grande parte, causados pelas condições de preparo do material para análise em microscópio eletrônico de varredura. Por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, foi possível verificar a presença de bandas relativas a compostos pertencentes aos agentes gelificantes apenas, bem como de outros ingredientes utilizados na preparação dos sistemas modelo. A partir dos resultados encontrados, pode-se concluir que utilizando-se dos agentes gelificantes estudados, as combinações com 75% ou mais de pectina BTM apresentaram-se como as melhores dentre as formulações testadas para a produção de sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.

Palavras chave: geleia, sistema modelo, sinergia.

ABSTRACT

Mixtures of gelling agents or thickeners are commonly used to impart desired rheological characteristics to foods, and are often used in the interest of reducing costs in the final product. Due to the complexity of food, it is interesting to perform evaluations in model systems, which are composed of common ingredients to these foods. In this study, different formulations of model systems of low-calorie fruit jellies were evaluated. It was studied the effect of the gelling agents, using the mixing rule, evaluating the effect of the treatments on rheological behavior and morphological characteristics in model systems of low-calorie fruit jelly. Fourier transform infrared spectroscopy analysis were also performed. As results, it was observed that the samples containing higher relative amounts of low methoxyl pectin presented higher values for viscosity. The morphological evaluation showed similar results for all the samples, due in great part to the conditions of preparation of the material for analysis in a scanning electron microscope. By means of Fourier transform infrared spectroscopy, it was possible to verify the presence of bands related to compounds belonging only to the gelling agents, as well as other ingredients used in the preparation of the model systems. From the results found, it can be concluded that using the gelling agents studied, the combinations with 75% or more of pectin BTM presented the best among the formulations tested for the production of model fruity jelly systems low caloric value.

Keywords: jelly, model system, synergy.

1. INTRODUÇÃO

Os diferentes tipos de ingredientes, incluindo os hidrocolóides, e o equilíbrio de interações entre estes, são diretamente responsáveis pela qualidade de um produto. O sinergismo entre hidrocolóides é de especial interesse comercial por possibilitarem uma nova funcionalidade, conferindo características reológicas melhores ou novas, além de possibilitar reduzir as quantidades utilizadas, diminuindo custos (KATZBAUER, 1998). Exemplos clássicos incluem a adição de goma alfarroba e carragena kappa para produção de géis mais suaves e mais transparentes, bem como a adição de goma alfarroba à goma xantana para induzir a formação de gel (BORGES; VENDRUSCOLO, 2008).

O estudo das interações entre hidrocolóides e outros componentes principais nas formulações de alimentos são pesquisados para explorar a microestrutura e caracterizar os sistemas de espessamento. O uso de duas ou mais gomas na formulação de um produto é extenso na indústria de alimentos devido ao efeito sinérgico do uso combinado. Certos agentes gelificantes, quando utilizados de forma isolada, não formam géis, ou formam géis frágeis, favorecendo o processo de sinérese. Porém, quando combinados com outros hidrocolóides, formam géis resistentes (FRANCK, 2002; FERREIRA et al., 2013; HE et al. 2017). Considerando que a viscosidade aparente e a estabilidade física de uma formulação alimentar podem ser modificadas pela presença de açúcares e sais, em concentrações mais elevadas do que usadas para hidrocolóides, o estudo dessas combinações é justificado (CHENLO et al. 2009; TORRES et al, 2013).

Segundo Willians e Phillips (2000) a natureza da sinergia pode ser devido à associação, ou não associação, das moléculas dos diferentes hidrocolóides utilizados. De acordo com Amaral (2016), quando há associação pode ocorrer a precipitação ou gelificação. Os hidrocolóides de carga oposta (por exemplo, uma proteína abaixo do seu ponto isoelétrico e um polissacarídeo aniônico) são susceptíveis de associação e formação de um precipitado, enquanto há evidências que mostram que para algumas moléculas de polissacarídeos rígidos a associação resulta em formação de gel. Se os dois hidrocolóides não se associam, como geralmente é o caso, então, a baixas concentrações, eles irão existir como uma única fase homogênea, enquanto que a concentrações mais elevadas, irão separar-se em duas fases líquidas, cada uma enriquecida com um dos hidrocolóides. Ainda segundo o mesmo autor, se um ou ambos os hidrocolóides formarem géis de forma independente, a separação de fases e gelificação ocorrerão simultaneamente. As características do gel resultante dependerão das taxas relativas desses dois processos e a cuidadosa seleção do tipo e da concentração de hidrocolóides pode levar à formação de uma ampla gama de

texturas de gel com propriedades mecânicas de dois ou mais compostos diferentes, sendo esta uma área que merece considerável atenção.

A goma guar, por exemplo, devido à sua estrutura linear, não forma gel quando utilizada isoladamente, mas possui a capacidade de formar soluções altamente viscosas, devido ao seu alto peso molecular e à presença de associações intermoleculares extensas por meio de ligações de hidrogênio, favorecendo maior retenção de água (GALMARINI et al., 2011; GONG et al., 2012; BARAK; KHATKAR, 2014). Porém diversos estudos têm estudado a associação da goma guar com outros hidrocolóides, como por exemplo, a goma carragena e goma locusta, e os resultados demonstram que essa combinação altera o comportamento mecânico, favorecendo o aumento da resistência e elasticidade do gel (COSTELL et al., 1992; MARTINS et al., 2012; STEVENS et al., 2013; DEMIRCI; YILMAZ; DEMIRCI, 2014).

O conhecimento do comportamento dos hidrocolóides pode influenciar a escolha do método de fabricação utilizado e as características sensoriais do produto final bem como possibilita a correta aplicação nos meios alimentícios, sendo definido por meio de estudos das características reológicas, químicas e microestruturais, entre outros. Estas informações auxiliam na previsão do comportamento nos meios nos quais os hidrocolóides vão ser aplicados (CHANG et al. 2014). O estudo das propriedades reológicas é importante para o projeto de processos industriais, como fluxo de fluido e bombas, também é um parâmetro para as características sensoriais e a estabilidade dos produtos alimentares. As propriedades espessantes e o comportamento viscoelástico de hidrocolóides em solução podem ser significativamente afetados por variáveis como taxa de cisalhamento e tempo, concentração do composto, temperatura, pressão, força iônica e pH, dentre outros. A análise dos efeitos individuais ou combinados desses fatores é importante, especialmente quando eles serão utilizados para modificar a textura dos alimentos e também no projeto, avaliação e modelagem de processos (AMID & MIRHOSSEINI, 2012).

Como os alimentos são sistemas complexos, os estudos, normalmente, são realizados em soluções modelo compostas de componentes comuns neles, como sacarose e cloreto de sódio. Parâmetros como pH, temperatura e concentração de solutos interferem na capacidade dos hidrocolóides de formar géis. Com a definição do comportamento em soluções modelo, a aplicação em sistemas alimentícios reais se torna mais assertiva (LUBBERS E GUICHARD, 2003).

As geleias constituem-se numa importante alternativa para o processamento, aproveitamento e consumo de frutas (ZOTARELLI et al. 2015). De acordo com a Resolução Resolução ANVISA RDC n°.272/2005 (BRASIL, 2005a), geleia de frutas é o

produto obtido pela cocção de frutas inteiras ou em pedaços, polpa ou suco de frutas, com açúcar e concentrado até consistência gelatinosa. Pode ser adicionado glicose ou açúcar invertido para conferir brilho ao produto, sendo tolerada a adição de acidulantes e pectina para compensar qualquer deficiência no conteúdo natural de pectina ou de acidez da fruta. O produto deve ser concentrado até que o °Brix atinja valor suficiente para que ocorra a geleificação durante o resfriamento. Já as geleias de frutas de baixo valor calórico fornecem uma opção para pacientes portadores de patologias como para indivíduos preocupados com a estética do corpo. Nesse tipo de produto, a retirada de açúcar contribui para a perda de textura e doçura (Almeida et al. 2009). Daí a necessidade de se encontrar o balanço correto entre os parâmetros técnico e nutritivo na substituição do açúcar, mantendo as características sensoriais, as mais próximas da geleia convencional.

Diante do exposto, os estudos sobre interações entre hidrocolóides para a produção de geleias *light* vêm ganhando importância (TUBARI et al. 2008). Como os hidrocolóides possuem diferentes capacidades e velocidades de retenção de água, as características de formação de gel podem ser modificadas gerando resultados de textura e consistência finais melhores em comparação ao uso de forma isolada de algum agente gelificante, reduzindo os efeitos causados em geleias de baixo valor calórico, pela redução da concentração de sólidos (GRANADA et al. 2005; LOFGREN e HERMANSSON, 2007; HOLM et al. 2009).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos de agentes gelificantes em sistema modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados na preparação dos sistemas modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico, goma κ -carragena (GastronomyLab[®]); goma guar (PrymeFoods); pectina de baixo teor de metoxilação (Rica Nata Indústria e Comércio Ltda.); polidextrose (Nutramax[®]); sorbato de potássio (Rica Nata Indústria e Comércio Ltda.) e edulcorantes sucralose e acessulfame de potássio (Nutramax[®]).

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação dos sistemas modelo de geleias de frutas de baixo valor calórico

Para a elaboração dos sistemas modelo foi utilizado o planejamento estatístico simplex-lattice para avaliar o efeito sinérgico dos agentes gelificantes: pectina de baixo teor de metoxilação (X_1), goma guar (X_2) e goma carragena (X_3). O planejamento estatístico e os níveis das variáveis encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental simplex-lattice das diferentes formulações sistema modelo de geleia de frutas.

Tratamentos	Variáveis		
	X_1	X_2	X_3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,68	0,16	0,16
8	0,16	0,68	0,16
9	0,16	0,16	0,68
10	0,33	0,33	0,34
11	0,33	0,34	0,33
12	0,34	0,33	0,33

X_1 : pectina de baixo grau de metoxilação; X_2 : goma guar; X_3 : goma carragena

Para a elaboração dos sistemas modelos, inicialmente, foram adicionados em tacho aberto de aço inoxidável, 60 % de água destilada, 20 % de açúcar cristal e

18,925% de povidexose. Essa mistura passou pelo processo de cocção em temperatura de aproximadamente 80 °C até que se atingisse o valor de 30° Brix. A concentração ocorreu à pressão atmosférica sob agitação. Os agentes gelificantes (goma guar, goma kappa-carragena e pectina BTM) foram então adicionados a mistura de acordo com o delineamento experimental (Tabela 1), contendo sempre o somatório total de 1% em relação à massa total da mistura, sendo que previamente à sua adição, estes foram dissolvidos em água a 40 °C. O ponto final do processamento dos sistemas modelos foi determinado pelo método de medida do índice de refração, quando este apresentava o valor de 65 °Brix. Após essa etapa se adicionou os edulcorantes acessulfame-k e sucralose nas concentrações de 0,01875 % e sucralose 0,00625 % respectivamente e sorbato de potássio que foi correspondente a 0,05 % do total da mistura (SOUZA et al. 2013). As amostras foram então envasadas ainda à quente em recipientes de vidro já esterilizados, fechados e resfriadas à temperatura ambiente. O armazenamento foi realizado em BOD a temperatura de 25 °C.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico

As amostras de sistema modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico foram acomodadas em tubos Falcon de 25 mL e submetidas ao *flash freezing*, mergulhando os tubos em nitrogênio líquido e a seguir foram liofilizadas em equipamento K105 Liotop, à pressão controlada e temperatura de -100 à -30 °C por 48 h, procedimento este realizado no Laboratório de Sinalização Celular e Nanobiotecnologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para assegurar a remoção completa da água foi efetuada a técnica de ponto crítico em CO₂ (CPD 030 Balzers, Liechtenstein) e em seguida certa quantidade das amostras referentes a cada uma das 12 formulações foram postas sob uma fita de carbono. A metalização ocorreu em metalizadora Bal-Tec, modelo MD-20 para a deposição de ouro-paládio (100 a 200 nm) sob vácuo, seguindo procedimentos de Leite (2013). As técnicas de ponto crítico em CO₂ e metalização foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. Em seguida, micrografias foram obtidas em duplicatas e as morfologias das amostras foram analisadas por imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em marca Oxford Instruments Nordlys modelo TESCAN VH3, disponível no Nanolab/UFOP. Foi utilizada voltagem de aceleração de 15 Kev e as imagens foram obtidas com grau de ampliação de 25000x sendo considerada a mesma ampliação em cada avaliação para comparação.

2.2.3. Análises de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico foram obtidos em duplicata, de acordo com metodologia proposta por Cruz (2014), utilizando um espectrômetro com Transformada de Fourier Varian 640-IR (Varian), pertencente ao Laboratório Multiusuário da Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), com resolução nominal de 2 cm^{-1} , que é capaz de gerar espectros de infravermelho que abrangem a região de 4000 a 650 cm^{-1} . Para os espectros obtidos, cada banda analisada representou um grupo químico presente nas amostras em nível molecular. A determinação de cada banda foi feita comparando-se o resultado com a literatura.

2.2.4. Determinação do comportamento reológico dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico

As determinações foram realizadas em Reômetro (Brookfield.modelo RV-III) tipo cone/placa, acoplado a um Software Rheocalc versão V 3.0, utilizando o spindle CP52 e 0,5 g de amostra a 25°C . As medidas foram feitas em triplicata, utilizando velocidade de rotação de 3,0 a 15,0rpm, com variação em intervalo de 3,0 em 3,0 rpm, para se obter uma curva ascendente. O procedimento foi repetido no sentido inverso, com velocidades progressivamente decrescentes (15,0-3,0 rpm), para se obter a curva descendente, de acordo com a metodologia adotada por Mezdri (2010). Os valores experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação foram ajustados pelo modelo reológico de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência). O comportamento reológico dos sistemas modelo foi avaliado no Laboratório multiusuário da Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

2.3. Avaliação dos resultados

As modificações morfológicas foram analisadas por meio do método MEV, com análise das micrografias obtidas, e por meio de FTIR, foi possível determinar as bandas correspondentes aos respectivos grupamentos químicos, comparando com a literatura.

Já os resultados dos parâmetros reológicos dos modelos ajustados foram avaliados por meio de análises estatísticas baseadas no modelo predito em *software* Statistica 6.0 (StatSoft Inc., U.S.A.,2007). O modelo geral de regressão foi ajustado aos valores das variáveis respostas. Estes valores possuem termos lineares e não lineares conforme a equação 1. Para os parâmetros que não houveram ajuste de

modelo, fez-se teste de médias (Scott-Knott) a 5,0 % de probabilidade em software Sisvar (FERREIRA, 2000).

$$Y = \beta X_1 + \beta X_2 + \beta X_3 + \beta X_1 X_2 + \beta X_1 X_3 + \beta X_2 X_3 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação morfológica dos sistemas modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico

A morfologia das diferentes amostras de sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura [Figura 1 (a) até (l)].

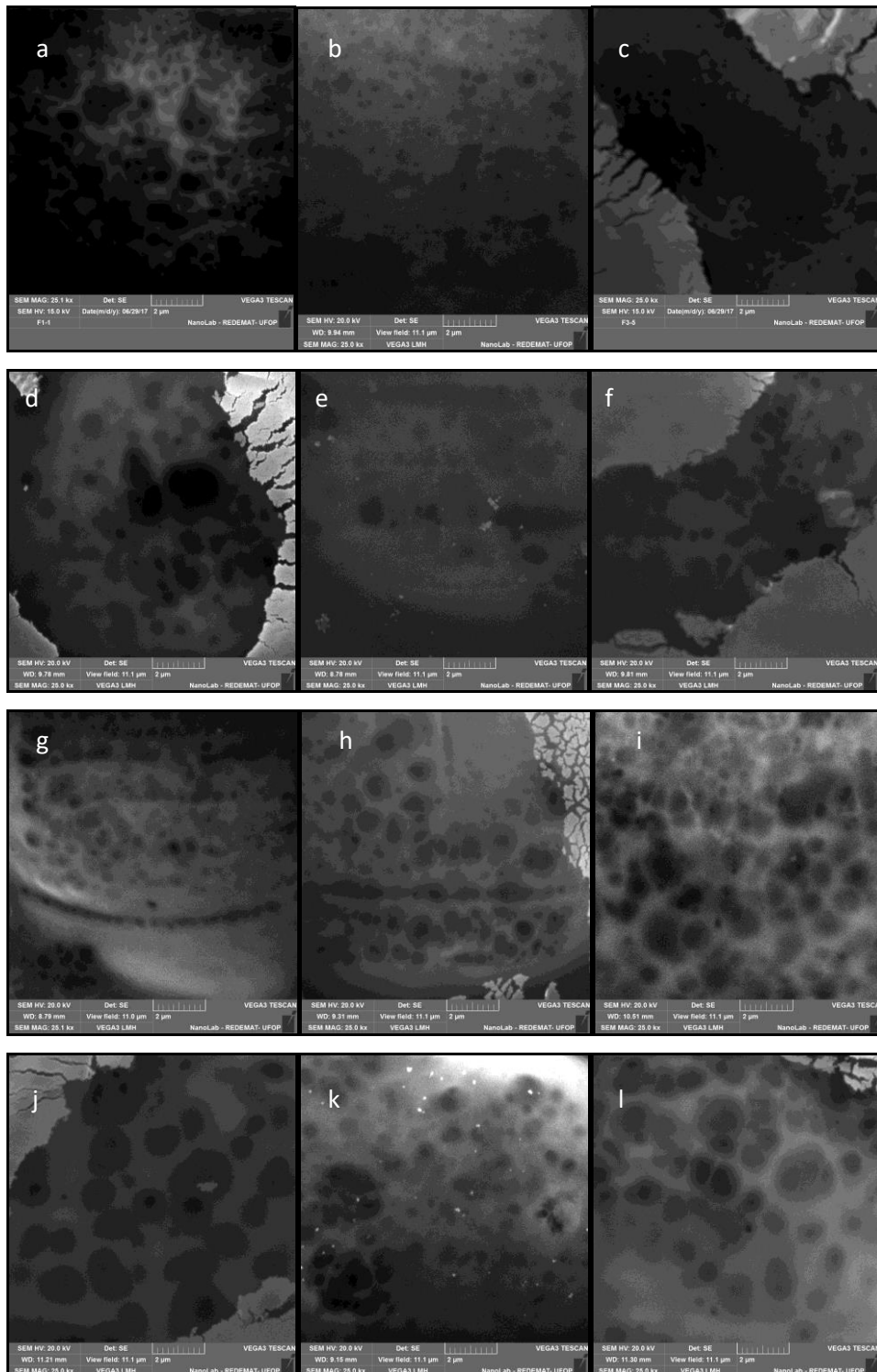


Figura 1: Micrografias geradas a partir da visualização das 12 formulações dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico com aplicações de 25000x. (a) F1, 1 % pectina BTM; (b) F2, 1 % goma guar; (c) F3, 1 % goma carragena; (d) F4, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma guar; (e) F5, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma carragena; (f) F6, 0,5 % goma guar e 0,5 % goma carragena; (g) F7, 0,68 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e 0,16 % goma carragena; (h) F8, 0,16 % pectina BTM, 0,68 % goma guar e 0,16 % goma carragena; (i) F9, 0,16 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e 0,68 % goma carragena; (j) F10, 0,33 % pectina BTM, 0,33 % goma guar e 0,34 % goma carragena; (k) F11, 0,33 % pectina BTM, 0,33 % goma guar e 0,34 % goma carragena; (l) F12, 0,33 % pectina BTM, 0,33 % goma guar e 0,34 % goma carragena.

Por meio das imagens avaliadas não foi possível determinar diferenças microestruturais inerentes as formulações testadas. A possibilidade trabalhada é de que a preparação das amostras envolvendo congelamento e liofilização tenha causado efeito direto na microestrutura dos géis formados. Segundo Coimbra (2010), a morfologia obtida de um hidrogel é o resultado da influência e da interação de uma série de fatores, como a concentração dos polímeros iniciais e a quantidade de água presente nos complexos no momento da sua preparação, porém congelamento, a temperatura de congelamento, e as próprias condições de liofilização tem interferência assim como os fatores citados anteriormente. Seguindo esse conceito, Verma et al (2009) produziram complexos por meio da liofilização de suspensões de pectina com outros polissacarídeos naturais. Os autores analisaram a morfologia obtida em função da concentração das soluções iniciais dos polissacarídeos e da temperatura de congelamento dos complexos. Através da variação destes dois parâmetros, os autores conseguiram obter diferentes morfologias, desde estruturas altamente porosas, constituídos por fibras interconectadas, até aquelas constituídas por estruturas na forma de folhas finas. Os autores verificaram que a diminuição da concentração dos biopolímeros [de 1% até 0.1% (m/v)], e a diminuição da temperatura de congelamento, originava a formação de estruturas fibrosas enquanto o aumento da concentração dos biopolímeros e o aumento da temperatura de congelamento promoviam aparecimento de estruturas do tipo de folha.

Ainda na preparação das amostras, referente ao processo de liofilização, de acordo com Óuwerx et al. (1998), a liofilização pode causar colápsos das paredes dos poros e é pouco provável que os grânulos de gel tenham este tipo de estrutura no estado hidratado.

3.2. Análise de FTIR dos sistema modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico

Na Figura 2 encontram-se os espectros de infravermelho por Transformada de Fourier dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico analisados.

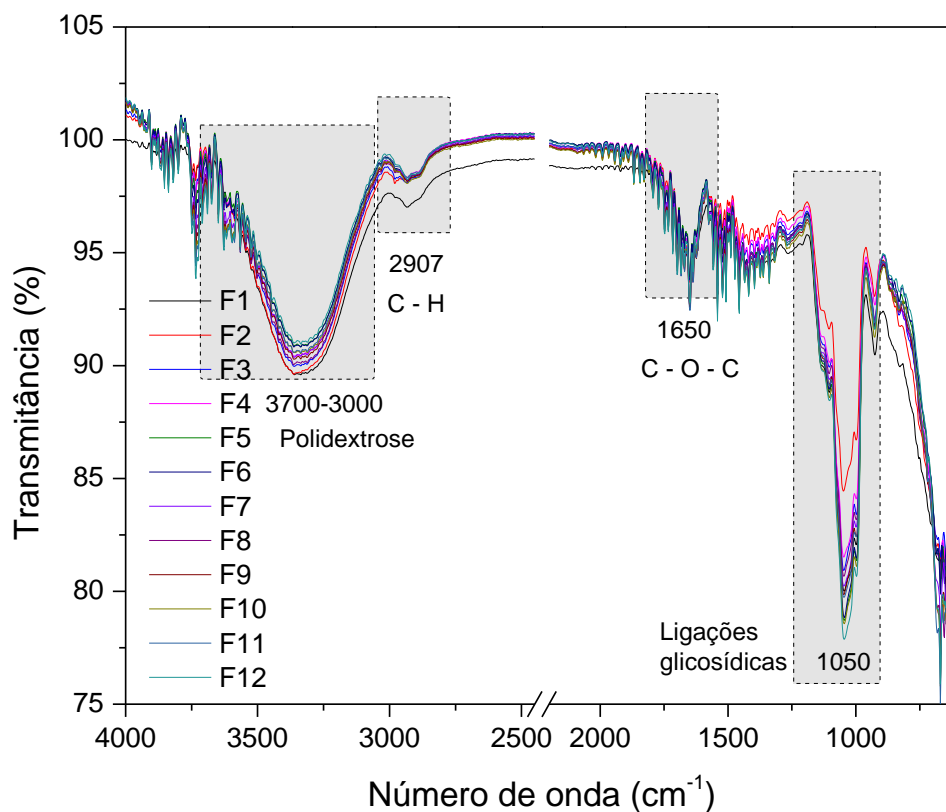


Figura 2: Espectros de infravermelho obtidos para os sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico.

Todos os espectros apresentaram um enorme grau de similaridade, não sendo possível a detecção de diferentes grupos funcionais nas 12 formulações avaliadas.

Assim como na análise de FTIR referente aos agentes gelificantes isolados, realizada em etapa anterior, em todos os espectros, foi possível detectar uma banda mais ampla de absorção entre 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} devido ao estiramento de OH (Liu et al. 2007). A banda a $2907,0\text{ cm}^{-1}$ é devido à vibração de estiramento de CH (Liu et al. 2007). Vale ressaltar que estas bandas estão naturalmente presentes na molécula de povidexrose, de acordo com Wang et al. (2014). Bandas na região entre 1.650 a 1.530 cm^{-1} são características de deformação axial de C=O de enóis (FARIA et al. 2011).

Sendo a adição de gomas em torno de 1% em relação à massa da mistura, não foi possível pela análise de FTIR, verificar bandas que sejam características de um ou

outro agente gelificante. A detecção de bandas em torno de 1050 cm^{-1} que segundo Silverstain et al. (2014) são representativas de ligações glicosídicas também podem ser associadas a adição de sacarose e polidextrose, além de outros ingredientes em menor quantidade, fazendo que se torne interessante em trabalhos futuros, a avaliação por FTIR de todos os ingredientes que formam o sistema modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico, de maneira isolada.

3.3. Avaliação reológica dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico

Por meio dos valores obtidos para o índice de consistência (K) (Tabela 2) relacionados as formulações testadas, foi possível a adequação do modelo completo para o parâmetro do índice de consistência da reologia pode ser verificado pelo coeficiente de determinação (R^2), que explica 94% da variância total das respostas (Tabela 3 e Figura 3). Os resultados para o índice de fluxo não geraram modelo e foram avaliados por meio de teste de médias (Tabela 3).

Para o parâmetro índice de consistência, houve efeito positivo significativo ($p \leq 0,05$) em X1 (pectina BTM) e X2 (goma guar) e um efeito negativo significativo ($p \leq 0,05$) entre X1X2 (pectina BTM e goma guar) e entre X1X3 (pectina BTM e carragena). A superfície de contorno do parâmetro do índice de consistência está apresentada na Figura 3.

Tabela 2 - Avaliação dos parâmetros de índice de consistência das formulações testadas.

Formulações	Índice de consistência (K)
1	83143,00±3628,87
2	12990,00±7284,61
3	16110,50±1870,29
4	21943,50±492,85
5	19055,50±4919,34
6	5539,00±347,89
7	28685,50±1484,21
8	20037,00±4186,07
9	12522,50±2888,53
10	23108,00±5335,47

F1, 1 % pectina BTM; F2, 1 % goma guar; F3, 1 % goma carragena; F4, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma guar; F5, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma carragena; F6, 0,5 % goma guar e 0,5 % goma carragena; F7, 0,68 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e

0,16 % goma carragena; F8, 0,16 % pectina BTM, 0,68 % goma guar e 0,16 % goma carragena; F9, 0,16 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e 0,68 % goma carragena; F10, 0,33 % pectina BTM, 0,33 % goma guar e 0,34 % goma carragena. *Formulação 10: média dos valores obtidos pelos tratamentos 10, 11 e 12.**Valor médio \pm desvio padrão; ***Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste Scott-Knott a 5 % de significância.

Tabela 3 - Modelo predito para o parâmetro do índice de consistência.

Parâmetro	Modelo predito	R ²
Índice de consistência(k)	$79474,9X1^* + 17614,2X2^* + 9056,4X3 - 97516,6X1X2^* - 92884,8X1X3^* + 44276,7X2X3$	0,94

X1, pectina BTM; X2, goma guar; X3, carragena. * Significativo ao nível de 0,05.

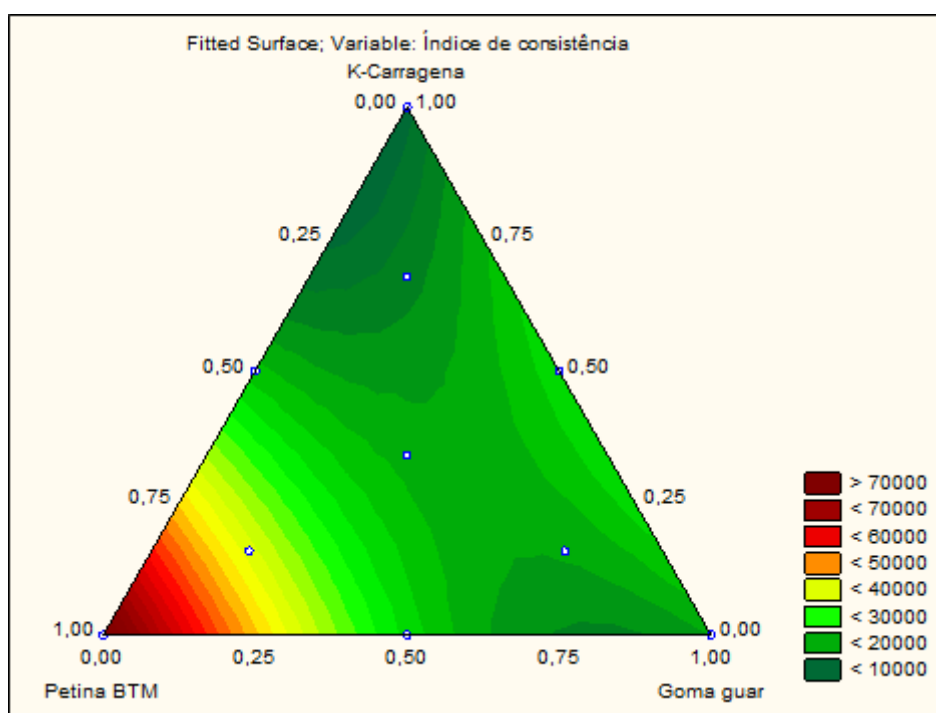


Figura 3: Superfície de contorno relativa ao parâmetro do índice de consistência.

O índice de consistência (K) é diretamente relacionado a viscosidade e o Modelo Lei da Potência, que oferece a representação mais simples do comportamento reológico, utiliza esse parâmetro como uma medida da consistência do fluido. Outro parâmetro fornecido pela Lei da Potência é o comportamento de fluxo (n) que define o comportamento do fluido em newtoniano ou não newtoniano, ou seja, informa o grau de pseudoplasticidade do fluido(CHHABRA; RICHARDSON, 2011).

Sendo assim, pôde-se verificar que os sistemas modelo que apresentaram os maiores valores do índice de consistência (Figura 3) foram obtidos em regiões com concentrações maiores que 75% de pectina BTM, já os menores valores do índice de consistência estão nas regiões que possuem concentrações maiores que 50% de goma guar e concentrações maiores que 50% de κ -carragena. Assim podemos considerar que o uso dos agentes gelificantes (pectina BTM, goma guar e carragena) influenciaram nos valores obtidos do índice de consistência, sendo que podemos verificar que a presença de pectina BTM tendeu a aumentar os valores desse índice.

Os fatores que condicionam o comportamento de formação do gel das pectinas BTM são o grau de esterificação, a porcentagem de cálcio e de sacarose adicionados (DICKINSON, 2003). Apesar de ser conhecida a capacidade de formação de gel da pectina BTM na ausência de sacarose, quando há uma adição deste composto, ocorre um aumento na força do gel e na temperatura de ajuste. Isso ocorre devido a efeitos específicos da sacarose na atividade de água e hidrofobicidade. Dessa forma, a sacarose auxilia a estabilização da estrutura das zonas de junção na formação do gel (FU; RAO, 2001).

FAO e RAO (1999) estudaram a influência da sacarose e sorbitol na transição gel-sol em géis de pectina com íons Ca^{2+} . Os resultados demonstraram que a concentração de sacarose influenciou a temperatura de fusão, sendo que o aumento desta foi relacionado ao aumento da sacarose. Os autores relacionaram esse fato à capacidade que a sacarose tem de fornecer grupos hidroxilo que irão estabilizar a estrutura das zonas de junção e promover ligações de hidrogênio que irão imobilizar a água livre, dificultando a fusão do gel.

DIAS et al., (2009), no estudo de elaboração e avaliação de iogurte adicionado de pectina obtida da casca de laranja pêra (*Citrus sinensis L. Osbeck*), as amostras de iogurte foram preparadas sem adição de pectina, com pectina extraída em laboratório de baixo teor de metoxilação (BTM) e com pectinas comerciais de alto (ATM) e baixo teor de metoxilação. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que a viscosidade das amostras de iogurte aumentou com a adição de pectina BTM. Os iogurtes adicionados de pectina BTM apresentaram menor sinérese, em relação ao iogurte adicionado de pectina ATM e ao iogurte sem adição de pectina. A presença da pectina não alterou os parâmetros físico-químicos das amostras de iogurte.

No caso do presente trabalho, a gelificação ainda pôde ter sido afetada pela presença de quantidades suficientes de íons metálicos (Ca^{+2}) no próprio agente gelificante utilizado para elaboração do gel, tal como mostrado no Item 3.6, capítulo 2 (pag. 82). Foi relatado que o modo de gelificação da pectina depende da concentração de cálcio e que as redes nos géis de pectina podem se transformar de semi-flexível a

flexível em quantidade diminuída de cálcio, determinada por concentração efetiva de cálcio em relação ao grupo de carboxilo livre nas moléculas de pectina (Vincent & Williams, 2009).

Fraeye et al (2010) relatou que crescentes concentrações de Ca^{2+} levavam ao aumento do módulo de elasticidade e portanto, géis mais rígidos, enquanto avaliavam a influência da estrutura da pectina na textura de géis pectina-cálcio.

Apesar de a pectina BTM ter apresentado o maior efeito positivo entre os agentes gelificantes avaliados nos sistemas modelo, a goma guar, embora tenha se declarado estatisticamente significativo ($p < 0,05$), denunciou efeito mais discreto se comparada à primeira. Yassen et al. (2005) avaliaram o comportamento reológico de 12 soluções de gomas em sistemas alimentares, dentre elas a goma guar, encontrando que esta obteve maiores valores para viscosidade em comparação à outras gomas quando utilizada em concentrações em torno de 0,2% a 25°C.

A mistura entre goma guar e κ -carragena não apresentou efeito sinérgico significativo sobre em relação ao índice de consistência. Resultado semelhante foi encontrado por Maruyama et al. (2006) em avaliação da influência de diferentes gomas na textura de queijo *petit-suisse*. No trabalho citado, os autores chegaram a conclusão que a mistura entre as gomas guar e κ -carragena não obteve a firmeza necessária apresentando os menores valores para viscosidade quando em comparação com a mistura contendo goma xantana. Ainda, em trabalho anterior, Maruyama et al. (2004), verificaram uma diminuição da firmeza ao longo do armazenamento nos queijos *petit-suisse* adicionados de goma carragena de forma isolada.

A gelificação pela κ -carragena tem a exigência de uma ordenação significativa da molécula antes mesmo que ocorra a construção da viscosidade (Gladkowska-Balewicz, 2014). Segundo Campo et al. (2009), moléculas de κ -carragenina em solução existem como novelos aleatórios não estruturadas acima de uma certa temperatura como resultado das repulsões eletrostáticas entre as cadeias. Uma redução de temperatura induz a formação de hélices duplas. A associação intermolecular entre as duplas hélices é confinada a uma formação de pequenos domínios independentes envolvendo um número limitado dessas estruturas. No entanto, quando os cations como K^+ , Ca^{2+} e Na^+ estão presentes, ocorre uma agragação das hélices, provocando uma reticulação de longo alcance que pode levar à formação de um gel. Tal como mostrado no trabalho de Liu et al. (2016), as baixas concentrações de íons presentes no meio não são suficientes para se ligarem as hélices de κ -carragena, a ponto de reduzir a densidade de cargas destas e afetar a transição, chegando a promover a agregação das hélices.

De acordo com Silva (2000), o índice de fluxo mede o desvio em relação ao comportamento newtoniano, indicando o grau de pseudoplasticidade dos fluidos, de forma que, quanto mais afastado o “n” se encontra da unidade, maior a pseudoplasticidade do material. Apesar de não ter sido possível a geração de modelo para o índice de fluxo, todos os valores encontrados foram menores que 1 ($n < 1$), evidenciando que todas as formulações apresentaram comportamento pseudoplástico, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Avaliação do parâmetro de índice de fluxo (n) das diferentes formulações de sistema modelo de geleia de frutas de baixo valor calórico.

Formulações	Índice de fluxo (n)
1	0,215±0,09 ^b
2	0,290±0,07 ^b
3	0,525±0,18 ^a
4	0,510±0,04 ^a
5	0,395±0,09 ^b
6	0,560±0,04 ^a
7	0,530±0,01 ^a
8	0,610±0,16 ^a
9	0,240±0,07 ^b
10	0,515±0,02 ^a

F1, 1 % pectina BTM; F2, 1 % goma guar; F3, 1 % goma carragena; F4, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma guar; F5, 0,5 % pectina BTM e 0,5 % goma carragena; F6, 0,5 % goma guar e 0,5 % goma carragena; F7, 0,68 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e 0,16 % goma carragena; F8, 0,16 % pectina BTM, 0,68 % goma guar e 0,16 % goma carragena; F9, 0,16 % pectina BTM, 0,16 % goma guar e 0,68 % goma carragena; F10, 0,33 % pectina BTM, 0,33 % goma guar e 0,34 % goma carragena. *Formulação 10: média dos valores obtidos pelos tratamentos 10, 11 e 12. **Valor médio ± desvio padrão; ***Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste Scott-Knott a 5 % de significância.

Silva et al. (2015), encontraram os mesmos resultados em seu estudo sobre o comportamento reológico de geleia de Umbú, assim como Falcão (2006) evidenciou um comportamento característico de fluido não-Newtoniano, pseudoplástico em sistemas modelo de geleia em seu trabalho sobre Comportamento reológico e

estabilidade de antocianinas de uvas em sistema modelo de geléia. Comportamento similar foi também observado por Kayacier e Dogan (2006), que prepararam soluções com diferentes gomas entre elas xantana e guar e determinaram as propriedades reológicas dessas soluções usando o modelo Lei da Potência.

4. CONCLUSÃO

Por meio da análise morfológica foi possível avaliar os sistemas modelo como estruturas densas, possuindo aspecto contínuo, sendo interrompido por uma alta porosidade interna. A porosidade do gel formado é resultado dos espaços deixados pelas gotículas de água. Não foi possível determinar diferenças microestruturais inerentes as formulações testadas. A possibilidade trabalhada é de que a preparação das amostras envolvendo congelamento e liofilização tenha causado efeito direto na microestrutura dos géis formados.

Todos os espectros apresentaram um grau de similaridade muito grande, não sendo possível a detecção de diferentes grupos funcionais entre as 12 formulações avaliadas. Entretanto, foi possível a detecção de bandas pertencentes a alguns grupos funcionais, os mesmos encontrados nas amostras dos agentes gelificantes quando utilizados de forma isolada. Devido a informação similar que os espectros FTIR das formulações avaliadas de sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico possuem, se faz necessário a utilização de análises complementares.

A interação entre os agentes gelificantes demonstrou ser capaz de influenciar as características reológicas dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico, sendo que os valores obtidos indicaram que os sistemas modelo que apresentaram os maiores valores do índice de consistência foram obtidos em regiões com concentrações maiores de pectina BTM, já os menores valores para o índice de consistência estão nas regiões que possuem concentrações maiores de goma guar e concentrações maiores de κ -carragena. Assim podemos considerar que o uso dos agentes gelificantes (pectina BTM, goma guar e κ -carragena) influenciou nos valores obtidos do índice de consistência, sendo que podemos verificar que a presença de pectina BTM tendeu a aumentar os valores desse índice. Quanto ao índice de fluxo, todas as formulações apresentaram valores menores que a unidade, as caracterizando como de comportamento pseudoplástico.

Baseado em todas as informações levantadas por meio das análises realizadas acerca dos sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico utilizando-se dos agentes gelificantes estudados, podemos sugerir que as melhores combinações dentre as formulações testadas, foram aquelas que continham concentrações iguais ou maiores a 75% de pectina BTM.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que todos os agentes gelificantes utilizados, pectina BTM, *Kappa* carragena e goma guar podem ser considerados quanto ao uso em geleias de frutas de baixo valor calórico, uma vez que apresentam boa estabilidade térmica no intervalo de aquecimento adotado para o processamento e capacidade de formação de gel nos casos da pectina BTM e da *Kappa* carragena e atuação como espessante pela goma guar.

As avaliações relacionadas à combinação dos agentes gelificantes em estudo em sistemas modelo de geleia de fruta de baixo valor calórico permitiu identificar os efeitos mais eficazes em termos de características reológicas, sendo as combinações com maiores concentrações de pectina BTM, consideradas as mais próximas do ideal.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Eveline Lopes et al. Análise de perfil de textura e aceitabilidade sensorial de goiabadas desenvolvidas com diferentes edulcorantes. **Ceres**, v. 56, n. 6, 2009.

AMARAL, Tatiana Nunes. Comportamento reológico e propriedades térmicas da goma da *Pereskia aculeata* Miller adicionada de solutos e hidrocolóides comerciais e uma aplicação em bebida láctea fermentada. 2016. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

AMID, Bahareh Tabatabaee; MIRHOSSEINI, Hamed. Influence of different purification and drying methods on rheological properties and viscoelastic behaviour of durian seed gum. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 1, p. 452-461, 2012.

BORGES, Caroline Dellinghausen; VENDRUSCOLO, Claire Tondo. Goma Xantana: características e condições operacionais de produção. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 29, n. 2, p. 171-188, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº. 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Vegetais, Produtos de Frutas e Cogumelos Comestíveis. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.

CHANG, Yuhua; MCLANDBOROUGH, Lynne; MCCLEMENTS, David Julian. Antimicrobial delivery systems based on electrostatic complexes of cationic ϵ -polylysine and anionic gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 137-143, 2014.

CHENLO, F. et al. Rheological modelling of binary and ternary systems of tragacanth, guar gum and methylcellulose in dilute range of concentration at different temperatures. **LWT-Food Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 519-524, 2009.

CHHABRA, Raj P.; RICHARDSON, John Francis. **Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications**. Butterworth-Heinemann, 2011.

COIMBRA, Patrícia Manuela Almeida. **Preparação e caracterização de sistemas de liberação controlada de fármacos com base em polímeros de origem natural**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

COSTELL, E.; DAMASIO, M. H.; IZQUIERDO, L.; DURÁN, L. Composite mechanical behaviour of carrageenan-gum mixed gels. Influence of composition. **Food Hydrocolloids**, vol. 6, nº 3, pp 275-284, 1992.

CRUZ, Ricardo Machado. Planejamento experimental utilizado na adequação dos métodos de obtenção de nanocápsulas por polimerização in situ, via ultrassom e via aquecimento. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – UFOP, Ouro Preto, 2013.

DEMIRCI, Z. O.; YILMAZ, I.; DEMIRCI, A. S. Effects of xanthan, guar, carrageenan and locust bean gum addition on physical, chemical and sensory properties of meatballs. **Journal Food and Science Technology**, v. 51, n. 5, p. 936-942, May 2014.

DIAS, Bárbara Mesquita; PULZATTO, Márcia Edilamar. Elaboração e avaliação de iogurte adicionado de pectina obtida da casca de laranja pêra (*Citrus sinensis* L. Osbeck). **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 64, n. 367, p. 26-35, 2009.

DICKINSON, Eric. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food hydrocolloids**, v. 17, n. 1, p. 25-39, 2003.

FALCAO, Ana Paula et al. Comportamento reológico e estabilidade de antocianinas de uvas em sistema modelo de geléia. 2006. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. Florianópolis, 2006.

FARIA, Sandra et al. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 469-476, 2011.

FERREIRA, D. F. **SISVAR**: sistema para análise de variância: versão 3.04. Lavras: UFLA/DEX, 2000.

FERREIRA, Shana Pires et al. Efeito do soro do leite e goma guar nos teores de lactose, ácido láctico e tempo de fermentação de bebidas lácteas. 2013.

FRAEYE, Ilse et al. Influence of pectin structure on texture of pectin–calcium gels. **Innovative food science & emerging technologies**, v. 11, n. 2, p. 401-409, 2010.

FRANCK, A. Technological functionality of inulin and oligofructose. **British journal of Nutrition**, v. 87, n. S2, p. S287-S291, 2002.

FU, J. T.; RAO, M. A. Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels: the effect of sucrose. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 1, p. 93-100, 2001.

FU, J.-T.; RAO, M. A. The influence of sucrose and sorbitol on gel–sol transition of low-methoxyl pectin+ Ca²⁺ gels. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 5, p. 371-380, 1999.

GALMARINI, M. V.; BAEZA, R.; SANCHEZ, V.; ZAMORA, M. C.; CHIRIFE, J. Comparison of the viscosity of trehalose and sucrose solutions at various temperatures: effect of guar gum addition. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 186 – 190, 2011.

GLADKOWSKA-BALEWICZ, I.; NORTON, I. T.; HAMILTON, I. E. Effect of process conditions, and component concentrations on the viscosity of κ-carrageenan and pregelatinised cross-linked waxy maize starch mixed fluid gels. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 355-361, 2014.

GONG, H.; LIU, M.; CHEN, J.; HAN, F.; GAO, C.; ZHANG, B. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 1015 – 1022, 2012.

GRANADA, Grazielle Guimaraes et al. Caracterização física, química, microbiológica e sensorial de geléias light de abacaxi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 629-635, 2005.

HE, Huanghuang et al. κ -Carrageenan/Locust Bean Gum as Hard Capsule Gelling Agents. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

HOLM, Karin; WENDIN, Karin; HERMANSSON, Anne-Marie. Sweetness and texture perception in mixed pectin gels with 30% sugar and a designed rheology. **LWT-Food Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 788-795, 2009.

KATZBAUER, Barbara. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer degradation and Stability**, v. 59, n. 1-3, p. 81-84, 1998.

LEITE, T. D.; NICOLETI, J. F.; PENNA, A. L. B.; FRANCO, C. M. L. Effect of addition of different hydrocolloids on pasting, thermal, and rheological properties of cassava starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 32 (3): 579-587, jul.-set. 2012.

LEITE, Viviane Vasconcelos. Comparação da aderência de bactérias nas superfícies de polímeros presentes nos resíduos de serviço de saúde segregados e não segregados. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – CEFET-MG, Belo Horizonte, 2013.

LÖFGREN, Caroline; HERMANSSON, Anne-Marie. Synergistic rheological behaviour of mixed HM/LM pectin gels. **Food hydrocolloids**, v. 21, n. 3, p. 480-486, 2007.

LIU, Chunhui et al. Characterization and antitumor activity of a polysaccharide from *Strongylocentrotus nudus* eggs. **Carbohydrate polymers**, v. 67, n. 3, p. 313-318, 2007.

LIU, Sijun; LI, Lin. Thermoreversible gelation and scaling behavior of Ca²⁺-induced κ -carrageenan hydrogels. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 793-800, 2016.

LUBBERS, Samuel; GUICHARD, Elisabeth. The effects of sugars and pectin on flavour release from a fruit pastille model system. **Food chemistry**, v. 81, n. 2, p. 269-273, 2003.

MARTINS, G. A. S.; FERRUA, F. Q.; MESQUITA, K. S.; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. D. S. Estabilidade de doces em massa de banana-prata. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 70, n. 3, p. 332-340, 2011.

MARUYAMA, L.Y.; FEBBO, C.; CARDARELLI, H.R.; SAAD, S.M.I. Avaliação de textura em queijo tipo petit-suisse probiótico. Trabalho não publicado, Departamento de Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, 2004.

MARUYAMA, Larissa Yukie et al. Instrumental texture of probiotic petit-suisse cheese: influence of different combinations of gums. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 26, n. 2, p. 386-393, 2006.

MEZADRI, Hygor. Desenvolvimento de nanoemulsões contendo extratos dos frutos de *Syagrusromanzoffiana* (Cham.) Glassman e estudo fitoquímico destes extratos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – UFOP, 2010.

MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Guar gum: processing, properties and food applications – a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 3, p. 409-418, 2014.

OUWERX, C. et al. Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations. **Polymer Gels and Networks**, v. 6, n. 5, p. 393-408, 1998.

PHILIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Introduction to food hydrocolloids. **Handbook of hydrocolloids, Woodhead Publ Ltd, New York**, p. 1-19, 2000.

SILVA, João Andrade et al. **Tópicos da tecnologia de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2000.

SILVA, Lícia Mara Marinho et al. ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLPA E DA GELÉIA DE UMBU (*Spondias tuberosa* Arr.). Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.17, n.4, p.349-358, 2015.

SILVERSTEIN, Robert M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. John wiley & sons, 2014.

SOUZA, A. N. Influência de conservantes químicos na determinação da atividade antioxidante total em suco tropical de acerola. Fortaleza, 2013. 92 p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos). UFC, 2013.

STEVENS, L.; CALVERT, P.; WALLACE, G. G.; PANHUIS, M. I. H. Ionic-covalent entanglement hydrogels from gellan gum, carrageenan and an epoxy-amine. **Soft Matter.RSC Publishing**, 2013, 9, 3009.

TOKER, O. S.; DOGAN, M.; CANIYILMAZ, E.; ERSÖZ, N. B.; KAYA, Y. The effects of different gums and their interactions on the rheological properties of a dairy dessert: a mixture design approach. **FoodBioprocess Technology**, v. 6, p. 896-908, 2013.

TORRES, M. D.; GADALA-MARIA, F.; WILSON, D. I. Comparison of the rheology of bubbly liquids prepared by whisking air into a viscous liquid (honey) and a shear-thinning liquid (guar gum solutions). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 2, p. 213-228, 2013.

TURABI, Elif; SUMNU, Gulum; SAHIN, Serpil. Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 2, p. 305-312, 2008.

VERMA, Devendra; KATTI, Kalpana S.; KATTI, Dinesh R. Polyelectrolyte-complex nanostructured fibrous scaffolds for tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 7, p. 2079-2084, 2009.

VINCENT, Romaric R.; WILLIAMS, Martin AK. Microrheological investigations give insights into the microstructure and functionality of pectin gels. **Carbohydrate research**, v. 344, n. 14, p. 1863-1871, 2009.

WANG, Haisong; SHI, Yonghui; LE, Guowei. Rapid microwave-assisted synthesis of polydextrose and identification of structure and function. **Carbohydrate polymers**, v. 113, p. 225-230, 2014.

YASEEN, E. I. et al. Rheological properties of selected gum solutions. **Food Research International**, v. 38, n. 2, p. 111-119, 2005.

KAYACIER, Ahmed; DOGAN, Mahmut. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 3, p. 261-265, 2006.

ZOTARELLI, Marta Fernanda; ZANATTA, Caroline Lima; CLEMENTE, Edmar. Avaliação de geleias mistas de goiaba e maracujá. **Ceres**, v. 55, n. 6, 2015.