



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

Comportamento reológico da goma Tara
(*Caesalpinia spinosa*) e formação de géis em
combinação com a goma Xantana

São José do Rio Preto

2020

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

Comportamento reológico da goma Tara (*Caesalpinia spinosa*) e formação de géis em combinação com a goma Xantana

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

FAPESP–Proc. 2017/02808-6

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Aparecida Mauro

Coorientador: Prof. Dr. Róger Darros Barbosa

São José do Rio Preto

2020

H874c

Huamaní-Meléndez, Víctor Justiniano

Comportamento reológico da goma Tara (*Caesalpinia spinosa*) e formação de géis em combinação com a goma Xantana / Víctor Justiniano

Huamaní-Meléndez. -- São José do Rio Preto, 2020

153 f. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Maria Aparecida Mauro

Coorientador: Róger Darros Barbosa

1. Tecnologia de alimentos. 2. Reologia. 3. Matéria - Propriedades. 4. Partição de fases. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

Comportamento reológico da goma Tara (*Caesalpinia spinosa*) e formação de géis em combinação com a goma Xantana

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

FAPESP–Proc. 2017/02808-6

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro
UNESP–Câmpus de São José do Rio Preto
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti
UNESP–Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
UTFPR–Câmpus Londrina

Prof^a. Dr^a. Kivia Mislaine Albano
UFSCar–Câmpus Lagoa do Sino

Prof. Dr. Paulo Henrique Mariano Marfil
Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)

São José do Rio Preto

31 de janeiro de 2020

Este trabalho é dedicado à minha mãe Catalina, à minha esposa Rosangela e ao meu filho Efraim que, com muito amor e carinho, não mediram esforços para que pudesse concluir esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em especial, aos meus orientadores Prof. Dr. Róger Darrós Barbosa e Prof. Dra. Maria Aparecida Mauro, pela orientação segura e fiel, pela preocupação com o meu trabalho, pelas sugestões e por todo o aprendizado nestes anos. Em especial por ser pessoas com elevada qualidade humana.

Aos professores da pós-graduação, por todos os ensinamentos e por contribuírem com a minha formação e crescimento profissional.

Aos professores membros da banca examinadora que aceitaram o convite para avaliarem este trabalho e, pelas valiosas sugestões para o seu aperfeiçoamento.

Às colegas de laboratório, Liliane, Ana Maria, Ana Paula, Laís, Letícia, Maria Mariana, pelos conselhos, paciência e companheirismo.

À Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti por disponibilizar o seu laboratório e equipamentos para realizar as determinações reológicas e, pelo aceite em conformar a banca.

À Prof. Dra. Poliana Moser e Prof. Dra. Aline Lima, pela disponibilidade e sugestões em meu exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. João Ruggiero Neto pelos ensinamentos e, disponibilidade de materiais para determinações das propriedades polieletrólíticas da goma Tara.

À Augusto Pumacahua por ter me ajudado na obtenção de amostras de Tara para pesquisa.

Ao Dr. Fábio Rogério de Moraes pela ajuda nas análises no equipamento de Ressonância Magnética Nuclear e as orientações para a interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo e à Daniela Lisboa por disponibilizar o seu espectrômetro de infravermelho.

Às empresas GlobalFood, Silvateam Peru S.A.C. e G&A Agroproducts S.A.C. pela doação de amostras de goma Tara.

Aos colegas do Laboratório de Medidas Físicas, Yuri e João Vitor pela ajuda com o uso do reômetro.

Aos técnicos de laboratório: Luiz, Alana, e Tânia que sempre se mostraram solícitos

a ajudar na materialização desta pesquisa.

E aos colegas do departamento pela amizade e apoio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, sob o processo no 88882.195683/2018-01, à qual agradeço, pela concessão de bolsa de estudos.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro à pesquisa, sob o processo nº 2017/02808-6.

RESUMO

Os polissacarídeos são empregados na indústria de alimentos pela capacidade de modificar as propriedades reológicas, estabilizar emulsões ou partículas suspensas ou como gelificante. Dentre eles encontra-se a goma Tara (TG), obtida das sementes da Tara (*Caesalpinia spinosa*), ainda pouco usada na indústria de alimentos, principalmente devido ao pouco conhecimento sobre as suas propriedades funcionais, e escassez de pesquisas sobre as interações com outros polímeros e compostos. Os objetivos da pesquisa foram compreender melhor a estrutura da goma Tara, propriedades reológicas, interações moleculares em solução aquosa, em mistura com proteínas do leite e ainda sobre a formação de géis em mistura com a goma Xantana (XG), visando aplicações como o desenvolvimento de novas texturas e formulação de produtos alimentícios, cosméticos ou farmacêuticos. Foi utilizada a TG comercial de três origens diferentes, as quais foram purificadas por precipitação com isopropanol e avaliadas suas propriedades físico-químicas, reológicas e aspectos estruturais das galactomananas. Para a avaliação estrutural e composição monossacarídea foram usadas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As propriedades físico-químicas foram obtidas a partir da viscosidade intrínseca determinada por viscosimetria capilar e as propriedades reológicas foram determinadas mediante viscosímetro rotacional. A estabilidade de misturas aquosas de TG com caseinato de sódio (NaCas) e concentrado proteico de soro de leite (WPC), assim como o comportamento reológico foram avaliados usando a metodologia de superfície de resposta, tomando como fatores as concentrações de NaCas, WPC e TG. As variáveis resposta foram a viscosidade a taxa de deformação nula (η_0) e o tempo de relaxação (λ). Os géis formados com a mistura aquosa de TG e XG foram avaliados, especialmente quanto às suas propriedades mecânicas. A composição monossacarídea das galactomananas de TG resultou ser dependente da origem, apresentando relação manose:galactose de 1,54–1,85. A viscosidade intrínseca da TG foi influenciada pelo efeito combinado de pH-temperatura e a adição de sal. Em concentrações diluídas apresentou comportamento dilatante e em regimes semidiluído e concentrado mostrou-se pseudoplástico (viscoelástico), verificando-se predomínio do componente viscoso nas baixas frequências. As soluções de TG e proteínas do leite apresentaram condição metaestável pelo aumento na viscosidade, variando os mecanismos de estabilização para as soluções de TG-NaCas e TG-WPC. Apresentaram comportamento pseudoplástico, observando-se interação entre a TG e as proteínas estudadas, expressa pelo aumento da η_0 e λ na maior concentração de goma. Encontrou-se também sinergismo positivo na mistura de TG e XG, com aumento significativo do caráter sólido do gel e o incremento na força do gel formado.

Palavras-chaves: reologia, géis, proteínas do leite, equilíbrio de fases, galactomananas.

Abstract

Polysaccharides are used in the food industry due to their ability to modify rheological properties, stabilize emulsions or suspended particles or as a gelling agent, including Tara gum (TG) obtained from Tara seeds (*Caesalpinia spinosa*), which has limited use in the food industry, mainly due to restricted knowledge about their functional properties, and few research on the interactions with other polymers and compounds. The aim of this study is to gain understanding of Tara gum structure, rheological properties, molecular interactions in aqueous solution, in mixture with milk proteins and the formation of gels with Xanthan gum (XG), aiming at applications such as the development of new textures and new formulations for food beverage, cosmetic or pharmaceutical products. Commercial TG from three different sources were purified by precipitation with isopropanol and evaluated in their physicochemical, rheological and structural aspects of galactomannans. For the structural evaluation and monosaccharide composition, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques were used. The physicochemical properties were calculated from the intrinsic viscosity determined by capillary viscosimetry and the rheological properties were determined by rotational viscosimetry. The stability of aqueous mixtures of TG with sodium caseinate (NaCas) and whey protein concentrate (WPC), as well the rheological behavior, was evaluated using the response surface methodology, considering NaCas, WPC and TG concentrations as factors. Response variables were zero shear viscosity (η_0) and relaxation time (λ). The intrinsic viscosity of TG was influenced by the combined effect of pH-temperature and the addition of salt. In diluted concentrations it showed shear thickening behavior and in semi-diluted and concentrated regimes it showed pseudoplastic with viscoelastic behavior, with the predominance of the viscous component at low frequencies. The TG and milk protein solutions presented metastable condition due to the increase in viscosity, varying the stabilization mechanisms for the TG-NaCas and TG-WPC solutions. The polymer mixtures showed pseudoplastic behavior, showing interaction between TG and the proteins studied, expressed by the increase of η_0 and λ in the highest gum concentration. Positive synergism was also found in the mixture of TG and XG, with a significant increase in the solid character of the gel and an increase in the strength of the formed gel.

Keywords: rheology, gels, milk proteins, phase equilibrium, galactomannans.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da galactomanana de Tara.	25
Figura 1.2 – Estrutura da goma Xantana.	26
Figura 1.3 – Gráficos da viscosidade intrínseca (a) baseado na viscosidade reduzida (b) baseado na viscosidade inerente.	27
Figura 1.4 – Alguns modelos que descrevem o comportamento não Newtoniano. . .	31
Figura 1.5 – Representação da tensão e a deformação de materiais em testes dinâmicos.	33
Figura 1.6 – Principais categorias de espectros mecânicos em alimentos de baixo teor de sólidos: (a) solução diluída, (b) solução enovelada, (c) gel forte, e (d) gel fraco.	34
Figura 1.7 – Relações das cadeias de polímeros em solução nos diferentes regimes de concentração. (a) solução diluída (b) transição e (c) semi-diluído. . . .	35
Figura 1.8 – Viscosidade específica a taxa de deformação nula (η_{sp0}) versus adimen- sional da concentração $c[\eta]_0$, onde $[\eta]_0$ é a viscosidade intrínseca à taxa de deformação nula.	36
Figura 1.9 – Diagrama pseudo-ternário de fases para mistura de polissacarídeo-proteína- água a) incompatibilidade termodinâmica (segregação) b) coacervação complexa (associação).	39
Figura 1.10–Diagrama de fases retangular para mistura de polissacarídeo-proteína- água.	40
Figura 2.1 – Espectro do comportamento mecânico da goma Tara em solução aquosa com concentração de 1% (m/v).	50
Figura 2.2 – Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.	54
Figura 2.3 – Configurações geométricas usadas para a caracterização viscoelástica (a) geometria de cilindros concêntricos (b) geometria de cone e placa. . .	56
Figura 2.4 – Imagens da (a) goma Tara bruta em pó e (b) precipitado da goma purificada.	57
Figura 2.5 – Espectro do infravermelho da goma Tara de três diferentes origens:(a) goma purificada, (b) goma bruta.	58
Figura 2.6 – Espectro de RMN da goma Tara de três diferentes origens purificadas a 80 °C: (a) TG-Exandal; (b) TG-Huánuco e; (c) TG-Ayacucho.	60

Figura 2.7 – Densidade relativa da goma Tara sob influência da temperatura e a concentração	62
Figura 2.8 – Volume específico parcial da solução aquosa de goma Tara em função da temperatura	62
Figura 2.9 – Influência da temperatura na viscosidade intrínseca determinada pelo método de Huggins.	66
Figura 2.10 – Concentração crítica a 25 °C da TG-Huánuco em solução aquosa	67
Figura 2.11 – Viscosidade intrínseca da TG-Huánuco sob influência do pH com e sem tratamento térmico	68
Figura 2.12 – Aproximação ao modelo reológico Herschel-Bulkley para as soluções de TG-Huánuco a baixa concentração determinado a 25 °C	69
Figura 2.13 – Variação do coeficiente de consistência frente à concentração em soluções de goma Tara determinado a 25 °C	70
Figura 2.14 – Aproximação ao modelo de Cross das soluções semidiluídas e concentradas de TG-Huánuco a 25 °C, para diversas concentrações	71
Figura 2.15 – Curva mestra do comportamento das soluções concentradas de TG-Huánuco à 25 °C, para diversas concentrações	72
Figura 2.16 – Correlação de η_0 em função da concentração da TG-Huánuco a 25 °C .	72
Figura 2.17 – Viscosidade aparente em função da temperatura para a TG-Huánuco a 1% de concentração	74
Figura 2.18 – Superposição das curvas de viscosidade sob efeito da temperatura para a TG-Huánuco	75
Figura 2.19 – Espectro do módulo de armazenamento, G' na varredura de amplitude de deformação em diferentes concentrações de TG-Huánuco (frequência de 0,1 Hz).	76
Figura 2.20 – Espectros de G' , G'' e η^* para diferentes concentrações de TG-Huánuco.	77
Figura 2.21 – Comportamento do tempo de relaxação de soluções de TG-Huánuco a diferentes concentrações	78
Figura 2.22 – Influência da temperatura nos espectros mecânicos de soluções de TG-Huánuco para concentração de 1,0 g dL ⁻¹ (a) módulo de armazenamento G' (b) módulo de dissipação G'' e (c) viscosidade complexa η^* .	79
Figura 2.23 – Comportamento do tempo de relaxação da solução de TG-Huánuco 1% m/m a diferentes temperaturas	80
Figura 2.24 – Influência da adição de sal na viscosidade aparente (a) NaCl (b) CaCl ₂ .	81
Figura 3.1 – Construção do diagrama de fases da mistura de NaCas e goma Tara em solução aquosa (a) Fração mássica do sedimentado (b) Diagrama de fases.	94
Figura 3.2 – Diagrama de fases retangular para mistura de goma Tara-WPC.	96

Figura 3.3 – Espectros mecânicos dinâmicos do sedimentado TG-WPC (a) G' , G'' e $\tan(\delta)$ (b) ensaio de deformação a 1 Hz.	97
Figura 3.4 – Comportamento reológico das principais proteínas do leite (a) Caseinato de Sódio, NaCas (b) Concentrado proteico de soro de leite, WPC.	98
Figura 3.5 – Propriedades reológicas em função da temperatura da solução 10% de NaCas (a) viscosidade aparente (b) Propriedades mecânicas, G' , G'' e η^*	99
Figura 3.6 – Propriedades reológicas em função da temperatura da solução 10% de WPC (a) viscosidade aparente (b) espectro mecânico dinâmico.	100
Figura 3.7 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação das misturas de TG-Proteína do leite. (a) NaCas-TG (b) WPC-TG.	101
Figura 3.8 – Superfície de resposta para a η_0 sob influência da concentração de: (a) NaCas-TG (b) WPC-TG.	103
Figura 3.9 – Superfície de resposta para a λ sob influência da concentração de: (a) NaCas-TG (b) WPC-TG.	105
Figura 4.1 – Comportamento reológico de soluções aquosas de goma Xantana em diferentes concentrações a 25 °C (a) tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (b) viscosidade aparente em função da taxa de deformação.	115
Figura 4.2 – Espectro mecânico das soluções de goma Xantana (a) 0,2% (b) 0,4% (c) 0,6% (d) 0,8%	117
Figura 4.3 – Espectro mecânico dinâmico da solução de goma Xantana 1% de concentração a 25 °C.	118
Figura 4.4 – Representações da força do gel a 1 Hz para soluções aquosas de goma Xantana a 25 °C (a) dependência da deformação do módulo reduzido ($\frac{G'}{G_0}$) (b) dependência do limite de deformação e do valor G_0 da concentração de goma.	118
Figura 4.5 – Superfície de resposta para o comportamento sólido em baixa frequência (CSBF) das misturas de goma Tara e goma Xantana a 25 °C e 1 Hz	121
Figura 4.6 – Comportamento sólido em baixa frequência (CSBF) das misturas de gomas Tara e Xantana, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m) a 25 °C.	122
Figura 4.7 – Superfície de resposta em função da concentração de goma Tara e goma Xantana para (a) limite de deformação (b) platô G_0	123
Figura 4.8 – Limite de deformação (a) e G_0 (b) em função da concentração das gomas Xantana e Tara.	124
Figura 4.9 – Limite de deformação e G_0 em função da concentração das gomas Xantana e Tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).	125

Figura A.1 – Espectro de RMN da TG-Exandal purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.	135
Figura A.2 – Espectro de RMN da TG-Huánuco purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.	136
Figura A.3 – Espectro de RMN da TG-Ayacucho purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.	137
Figura B.1 – Grafico de Huggins e Kraemer para a TG-Exandal determinados a tem- peraturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.	139
Figura B.2 – Grafico de Huggins e Kraemer para a TG-Huánuco determinados a temperaturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.	140
Figura B.3 – Grafico de Huggins e Kraemer para a TG-Ayacucho determinados a temperaturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.	141
Figura B.4 – Grafico de Huggins e Kraemer a 25 °C para a goma tara bruta: (a) TG-Exandal; (b) TG-Huánuco; (c) TG-Ayacucho;	142
Figura E.1 – Espectro mecânico das misturas de goma tara com proteínas do leite .	149
Figura F.1 – Dependência do $\tan(\delta)$ da mistura de gomas xantana e tara, segundo planejamento experimental	151
Figura F.2 – Espectro mecânico para as soluções com mistura de gomas xantana e tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).	152
Figura F.3 – Gráfico do módulo reduzido em função da deformação para solução com mistura de gomas xantana e tara, segundo planejamento experimental .	153
Figura F.4 – Gráfico do módulo reduzido em função da deformação para solução com mistura de gomas xantana e tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Exandal a diferentes temperaturas.	63
Tabela 2.2 – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Huánuco a diferentes temperaturas.	64
Tabela 2.3 – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Ayacucho a diferentes temperaturas.	64
Tabela 2.4 – Parâmetros físico-químicos a 25 °C da goma Tara de três diferentes origens (média \pm DP).	65
Tabela 2.5 – Parâmetros da equação de Boltzmann para a viscosidade intrínseca da goma Tara de três diferentes origens (média \pm DP)	67
Tabela 2.6 – Efeito do pH na viscosidade intrínseca com e sem tratamento térmico .	68
Tabela 2.7 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para soluções diluídas de TG-Huánuco a 25 °C	70
Tabela 2.8 – Parâmetros do modelo de Cross para diferentes concentrações de TG-Huánuco a 25 °C	73
Tabela 2.9 – Parâmetros da Equação de Arrhenius para a TG-Huánuco sob efeito da temperatura	74
Tabela 2.10–Influência da concentração de TG-Huánuco nas propriedades mecânicas da solução	78
Tabela 2.11–Influência da temperatura nas propriedades mecânicas da solução de TG-Huánuco.	80
Tabela 2.12–Parâmetros do modelo de Cross para a adição de NaCl a 25 °C na solução aquosa de TG-Huánuco 0,5% m/m.	82
Tabela 2.13–Parâmetros do modelo de Cross para a adição de CaCl ₂ a 25 °C na solução aquosa de TG-Huánuco 0,5% m/m.	82
Tabela 3.1 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para dispersões de NaCas e WPC, determinados a 25 °C	98
Tabela 3.2 – Parâmetros reológicos da mistura de goma Tara com proteínas do leite a 25 °C.	102
Tabela 3.3 – Resultados da Análise de Variância da η_0 sob influência das concentrações de TG e proteínas do leite ($\alpha = 0,05$).	102

Tabela 3.4 – Análise de Variância do λ sob influência das concentrações de TG e NaCas ($\alpha = 0,05$).	104
Tabela 3.5 – Coeficientes de ajuste dos parâmetros do modelo polinomial de segunda ordem para as misturas de goma Tara e proteínas do leite.	105
Tabela 4.1 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para soluções aquosas de goma Xantana a 25 °C.	115
Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda para a solução de goma Xantana a 25 °C.	116
Tabela 4.3 – Dados experimentais da dependência da deformação no módulo reduzido e no valor de G_0 a 25 °C.	120
Tabela 4.4 – Análise de variância do CSBF sob influência das concentrações de goma Tara e goma Xantana ($\alpha = 0,05$).	120
Tabela 4.5 – Análise de variância do valor limite de deformação sob influência das concentrações de gomas Tara e Xantana ($\alpha = 0,05$).	123
Tabela 4.6 – Resultados da Análise de Variância para G_0 sob influência das concentrações de gomas Tara e Xantana ($\alpha = 0,05$).	124
Tabela C.1 – Parâmetros fisico-quimicos da goma tara TG-Exandal, em função à temperatura	143
Tabela C.2 – Parâmetros fisico-quimicos da goma tara TG-Huánuco, em função à temperatura	144
Tabela C.3 – Parâmetros fisico-quimicos da goma tara TG-Ayacucho, em função à temperatura	144
Tabela D.1 – Misturas nas diferentes concentrações de TG e NaCas	146
Tabela E.1 – Parâmetros do modelo de Cross para a mistura aquosa de TG-NaCas medido a 25 °C	147
Tabela E.2 – Parâmetros do modelo de Cross para a mistura aquosa de TG-WPC medido a 25 °C	148
Tabela E.3 – Tempo de relaxação e o módulo G da mistura aquosa da TG e NaCas determinados a 25 °C	148
Tabela E.4 – Tempo de relaxação e o módulo G determinados a 25 °C para a mistura TG-WPC.	150

LISTA DE SÍMBOLOS

Siglas e abreviaturas

C-Y	Equação de Carreau-Yasuda
CG-FID	Cromatografia gasosa - Detector por Ionização de Chama
COSY	CORrelated SpectroscopY
CSBF	Comportamento sólido a baixa frequência
Gal	Galactose
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
LVR	Região de viscoelasticidade linear
M-H-S	Mark-Houwink-Sakurada
Man	Manose
NaCas	Caseinato de sódio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
WPC	Concentrado proteico de soro de leite

Letras romanas

a	Expoente da equação de M-H-S	adimensional
a_c	Parâmetro da Equação de Carreau-Yasuda	adimensional
c	Concentração	g dL^{-1}
c^*	Concentração crítica	g dL^{-1}
d	Parâmetro da Eq. 4.3	adimensional
D_0	Coefficiente de difusão a concentração zero	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_a	Energia de ativação	J mol^{-1}

g	Aceleração da gravidade	$9,8 \text{ m s}^{-2}$
$\frac{G'}{G_0}$	Módulo reduzido	adimensional
$\left(\frac{G'}{G_0}\right)_{\gamma \rightarrow 0}$	Módulo reduzido a deformação nula	adimensional
$\left(\frac{G'}{G_0}\right)_{\gamma \rightarrow \infty}$	Módulo reduzido a deformação infinita	adimensional
G'	Módulo elástico ou de armazenamento	Pa
G''	Módulo viscoso ou de dissipação	Pa
G_0	Valor de G' no platô em baixa deformação	Pa
G_{mix}	Energia livre da mistura	J
h	Expoente da Equação de Hill	adimensional
H_{mix}	Entalpia da mistura	J
I	Força iônica	M
K	Coefficiente da equação de M-H-S	g dL^{-1}
k	Coefficiente de consistência	Pa s^n
k'	Coefficiente de Huggins	adimensional
k''	Coefficiente de Kraemer	adimensional
k_B	Constante de Boltzmann	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k_v	Constante do viscosímetro capilar	$\text{m}^2 \text{ s}^{-2}$
L	Longitude do capilar	m
l	Altura do fluido	m
M	Massa molar	g mol^{-1}
m	Expoente da Equação de Cross	adimensional
\bar{M}_v	Massa molar viscosimétrica média	g mol^{-1}
m_c	Parâmetro da Equação de Carreau-Yasuda	adimensional
M_w	Massa molar média do polímero	g mol^{-1}
N	Número de moles	mol
n	Índice de comportamento	adimensional

N_A	Número de Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n_a, n_b	Número de mols das espécies a e b	mol
R	Constante universal dos gases	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r	Parâmetro da Eq. 4.3	adimensional
R_c	Raio do capilar	m
$\langle R_G \rangle$	Raio de giro	cm
R_H	Raio hidrodinâmico	nm
S	Coefficiente angular Eq. 1.18	u.a.
S_{mix}	Entropia da mistura	J K^{-1}
T	Temperatura	K ou °C
t	Tempo	s
t_0	Tempo em que a água percorre as duas marcas no viscosímetro Eq. 1.5	s
V	Volume úmido	cm^3
v	Velocidade linear	m s^{-1}
\bar{v}	Volume específico parcial	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
V_s	Volume específico inchado	dL g^{-1}
w	Constante de Equação de Hill	g dL^{-1}

Letras gregas

α	Constante de tempo de Cross	s
α_c	Constante de tempo dimensional Eq.4.1	s
χ_{ab}	Coefficiente de interação Flory-Huggins	u.a.
δ	Constante de hidratação	adimensional
η	Viscosidade	Pa s
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca	dL g^{-1}
$[\eta]_0$	Viscosidade intrínseca a taxa de deformação nula	dL g^{-1}
$[\eta]_\infty$	Viscosidade intrínseca a força iônica infinita	dL g^{-1}

η^*	Viscosidade complexa	Pa s
η_0	Viscosidade a taxa de deformação nula	Pa s
η_∞	Viscosidade a taxa de deformação infinita	Pa s
η_a	Viscosidade aparente	Pa s
η_r	Viscosidade relativa	adimensional
η_s	Viscosidade Newtoniana ou viscosidade do solvente	Pa s
η_{inh}	Viscosidade inerente	dL g ⁻¹
η_{red}	Viscosidade reduzida	dL g ⁻¹
η_{ref}	Viscosidade de referência	Pa s
η_{sp0}	Viscosidade específica a taxa de deformação nula	Pa s
η_{sp}	Viscosidade específica	adimensional
γ	Deformação	adimensional
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	s ⁻¹
κ	Relação das unidades de galactose e manose Eq. 1.9	adimensional
λ	Tempo de relaxação	s
λ_0	Tempo máximo de relaxação	s
ν	Fator de forma molecular ou incremento da viscosidade	adimensional
ω	Frequência angular	rad s ⁻¹
ω_0	Frequência no ponto de inflexão Eq. 4.3	s ⁻¹
Φ	Constante de Flory-Fox	2,86 · 10 ²³ mol ⁻¹
ρ	Densidade da solução	g cm ⁻³
ρ_0	Densidade do solvente (água)	g cm ⁻³
τ	Tensão de cisalhamento	Pa
τ_0	Tensão inicial	Pa
φ_a, φ_b	Frações molares do solvente e o soluto, respectivamente	adimensional
T_r	Temperatura de referência	K

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	21
OBJETIVOS DA PESQUISA	23
1 REVISÃO DE LITERATURA	24
1.1 Gomas alimentares	24
1.1.1 Goma Tara	24
1.1.2 Goma Xantana	25
1.1.3 Interação entre gomas	26
1.2 Reologia de gomas em solução aquosa	27
1.2.1 Viscosidade intrínseca de polímeros diluídos	27
1.2.2 Caracterização reológica de fluidos	31
1.2.3 Influência da concentração nas propriedades reológicas de gomas em solução	33
1.2.4 Efeito da força iônica e pH nas propriedades reológicas de soluções aquosas de polissacarídeos	35
1.3 Proteínas do leite bovino	35
1.3.1 Caseinato de sódio	36
1.3.2 Proteínas de soro do leite bovino	37
1.4 Fatores que influenciam a interação de polissacarídeos e proteínas	38
1.5 Diagramas de fases para sistemas proteína-polissacarídeo-água	38
1.6 Termodinâmica do sistema proteína-polissacarídeo-água	39
Referências	42
2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DA GOMA TARA EM SOLUÇÃO AQUOSA	49
2.1 Introdução	49
2.2 Objetivos	51
2.2.1 Objetivo Geral	51
2.2.2 Objetivos Específicos	51
2.3 Materiais e Métodos	52
2.3.1 Matéria prima	52
2.3.2 Purificação da goma Tara	52
2.3.3 Preparo de soluções aquosas de goma Tara	53

2.3.4	Espectroscopia de Absorção na região do Infra Vermelho (IR)	53
2.3.5	Determinação da composição monossacarídea da goma Tara	53
2.3.6	Viscosidade intrínseca da goma Tara em solução aquosa	54
2.3.7	Propriedades reológicas dinâmicas de materiais viscoelásticos	55
2.3.8	Delineamento Experimental	56
2.4	Resultados e discussão	57
2.4.1	Purificação da goma Tara	57
2.4.2	Espectroscopia e composição monossacarídica da goma Tara	57
2.4.3	Propriedades macromoleculares da goma Tara em solução aquosa	61
2.4.4	Comportamento reológico da goma Tara em solução aquosa	68
2.4.5	Conclusões	82
	Referências	84
3	COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE GOMA TARA E PROTEÍNAS DO LEITE	89
3.1	Introdução	89
3.2	Objetivos	90
3.2.1	Objetivo Geral	90
3.2.2	Objetivos Específicos	91
3.3	Materiais e Métodos	91
3.3.1	Matérias primas	91
3.3.2	Preparo de soluções de caseinato de sódio (NaCas) e concentrado proteico de soro de leite bovino (WPC)	91
3.3.3	Construção do diagrama de fases	91
3.3.4	Análise do comportamento reológico da mistura	92
3.3.5	Delineamento Experimental	93
3.4	Resultados e discussão	93
3.4.1	Equilíbrio de fases na solução aquosa da goma Tara com proteínas do leite	93
3.4.2	Propriedades reológicas das principais proteínas do leite	97
3.4.3	Comportamento reológico da mistura de proteínas do leite com goma Tara	100
3.4.4	Conclusões	104
	Referências	107
4	INTERAÇÕES ENTRE A GOMA TARA E GOMA XANTANA	111
4.1	Introdução	111
4.2	Objetivos	112
4.2.1	Objetivo Geral	112

4.2.2	Objetivos Específicos	112
4.3	Materiais e Métodos	112
4.3.1	Matérias primas	112
4.3.2	Preparo da mistura aquosa goma Xantana-goma Tara	113
4.3.3	Análise do comportamento reológico da mistura	113
4.3.4	Delineamento Experimental	114
4.4	Resultados e discussão	114
4.4.1	Comportamento reológico das soluções de goma Xantana	114
4.4.2	Comportamento reológico das misturas de goma Xantana e goma Tara	119
4.4.3	Conclusões	125
	Referências	127
	CONCLUSÕES GERAIS	130
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
	APÊNDICES	133
APÊNDICE A	ESPECTROS DE RESONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) PARA A GOMA TARA	134
APÊNDICE B	GRÁFICOS DE HUGGINS E KRAEMER DA GOMA TARA A DIFERENTES TEMPERATURAS	138
APÊNDICE C	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA GOMA TARA EM SOLUÇÃO AQUOSA	143
APÊNDICE D	DADOS PARA A CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES TG-NACAS	145
APÊNDICE E	COMPILAÇÃO DE DADOS REOLÓGICOS DA MISTURA DE GOMA TARA COM AS PROTEÍNAS DO LEITE	147
APÊNDICE F	GRÁFICOS DE COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MISTURAS DE GOMAS TARA E XANTANA	151

Introdução geral

Uma grande parcela dos produtos processados pela indústria de alimentos possui na sua composição polissacarídeos que são empregados para modificar características reológicas, estabilizar emulsões óleo-em-água ou água-em-óleo, estabilizar partículas em suspensão ou para formar gel.

Um desses polissacarídeos, ainda pouco usado na indústria de alimentos, é obtido a partir das sementes da Tara (*Caesalpinia spinosa*), conhecida comercialmente como goma Tara. Embora apresente interessantes qualidades para o processamento de alimentos, este polissacarídeo tem sido pouco usado, principalmente devido à pouca demanda, o que se atribui fundamentalmente ao pouco conhecimento que se tem sobre suas propriedades funcionais e suas interações com outros polímeros e constituintes presentes nos produtos alimentícios ou adicionados com propósitos nutricionais, tecnológicos ou sensoriais.

Neste contexto, outro biopolímero presente em muitos sistemas alimentares é a proteína, que contribui com a estrutura, textura e estabilidade dos produtos alimentares, por meio das suas funções como espessante, gelificante e capacidade de modificar a tensão superficial ou propriedades reológicas, sendo as proteínas do leite (caseína e proteínas do soro do leite) profundamente usadas pela indústria de alimentos.

As transformações do leite líquido, ao ser processado para obter produtos como iogurte, queijo e sobremesas de leite, são influenciadas pelas propriedades funcionais da caseína. Do mesmo modo, as propriedades funcionais das proteínas do soro do leite apresentam interesse para a indústria de alimentos, principalmente devido à sua capacidade de formar agregados, de gelificar e de sofrer separação de fases, levando à necessidade de conhecer seu comportamento em presença das galactomananas da goma Tara, bem como efeitos sinérgicos ou antagônicos, e desta maneira, aproveitar melhor essas interações otimizando ou inovando produtos e processos.

Por outro lado, a goma Xantana é um polissacarídeo de origem microbiana que apresenta grande interesse por parte da indústria de alimentos devido à sua estabilidade numa ampla faixa de pH e temperatura, além da sua resistência ao congelamento/descongelamento, resistência à altas taxas de deformação e formação de géis. A goma Xantana usada na indústria também em combinação com outros polissacarídeos, conseqüentemente, há muito interesse em se conhecer essas interações com as galactoma-

nanas da goma Tara.

O objetivo principal desta pesquisa foi obter uma melhor compreensão sobre a estrutura, propriedades reológicas, interações moleculares de soluções aquosas das galactomananas da goma Tara, das misturas aquosas de galactomanana de Tara–proteínas do leite bem como das misturas goma Xantana-galactomanana de Tara, visando obter resultados que possam ser utilizados para o desenvolvimento de novas texturas usando a goma Tara na formulação de produtos alimentares, cosméticos ou farmacêuticos, contribuindo assim na valorização desse biopolímero, e propiciando o crescimento da pesquisa sobre essa goma.

O corpo da tese está dividido em quatro capítulos:

No Capítulo 1 se desenvolve a revisão da literatura científica relevante sobre os assuntos investigados nesta pesquisa.

O Capítulo 2 descreve o estudo das propriedades fisicoquímicas e reológicas das soluções aquosas de goma Tara buscando explicar as transformações do sistema, sob o ponto de vista das inter-relações moleculares galactomanana-água. Para este fim, a goma Tara comercial foi purificada para evitar a ação de outras moléculas presentes na goma comercial.

O Capítulo 3 descreve as relações do sistema aquoso galactomanana de Tara com as proteínas de leite (caseinato de sódio e proteínas do soro de leite), avaliando possíveis mecanismos de interação, que conferem ao sistema propriedades reológicas que podem ser aproveitadas no desenvolvimento de texturas e estabilidade em produtos alimentícios.

O Capítulo 4 está centrado na caracterização da mistura aquosa entre a goma Xantana e a goma Tara sob o ponto de vista reológico, procurando explicar as relações intermoleculares entre esses polímeros.

São considerados como fatores: a variação das concentrações dos polímeros (goma Tara, goma Xantana e proteínas do leite), presença de sais (adição de NaCl), variação de pH e temperatura. Como variáveis resposta são investigados a viscosidade intrínseca, viscosidades críticas, estabilidade dos sistemas (cinética ou termodinâmica) e as propriedades reológicas sob regime estacionário e dinâmico.

Objetivos da pesquisa

Objetivo Geral

Determinar as propriedades físico-químicas das soluções aquosas da goma Tara e a sua interação com outros biopolímeros (proteínas do leite e goma Xantana) e componentes alimentícios de interesse.

Objetivos Específicos

- Determinar as características estruturais, físico-químicas e reológicas da goma Tara em solução aquosa, sob influência da concentração, temperatura, pH e adição de sal (NaCl e CaCl₂).
- Descrever as relações de equilíbrio de fases e características reológicas das misturas aquosas de goma Tara e as proteínas do leite, caseína e proteínas do soro.
- Descrever as interações reológicas entre a goma Tara e goma Xantana em solução aquosa.

Revisão de literatura

1.1 Gomas alimentares

As gomas de origem vegetal e microbiana são polissacarídeos que apresentam grande afinidade pela água e alta viscosidade em solução, eventualmente, sem formar géis (AGUILERA; STANLEY, 1999); além disso, possuem outras propriedades funcionais, como emulsificação, estabilização, crio-proteção, entre outras (BADUI DERGAL, 2006).

As propriedades funcionais das gomas dependem de fatores intrínsecos próprios da molécula, como a composição, massa molecular, grau de ionização e ramificação. Do mesmo modo, dependem também de fatores extrínsecos próprios do sistema, como o pH, força iônica, temperatura, concentração de outros componentes, a interação com os componentes do produto alimentício no qual é usada e sinergia com outros hidrocoloides (BADUI DERGAL, 2006).

Cada goma apresenta características físicas e químicas determinadas, que não podem ser substituídas facilmente com o uso de outro polissacarídeo; a mistura de dois ou mais destes compostos gera novas propriedades funcionais que não possuem individualmente, como o caso da emulsificação de sistemas óleo/água, conseguida com a mistura de gomas (BADUI DERGAL, 2006).

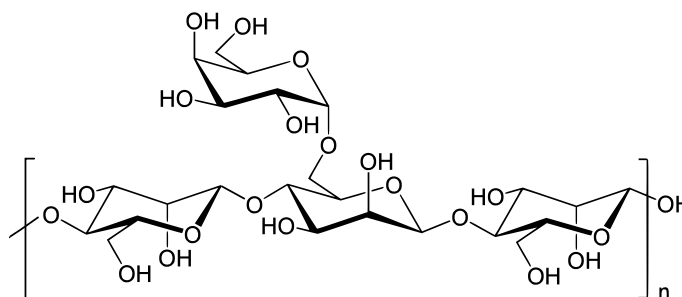
1.1.1 Goma Tara

A goma Tara é obtida a partir das sementes de Tara (*Caesalpinia spinosa*), nativa da América do Sul, sendo o Peru o maior produtor (MAIER *et al.*, 2012), codificada como INS 417, classificada por suas qualidades funcionais como estabilizante, espessante e emulsificante (COMMISSION, 2018; BRASIL, 2001; PRAJAPATI *et al.*, 2013). Semelhante à goma Guar, a goma Tara é uma galactomanana com razão galactose:manose entre a goma de alfarroba (*Ceratonia siliqua*) (ANDERSON, 1949) e a goma de Guar (*Cyamopsis*

tetragonolobus) e tal como acontece com estas gomas, a goma Tara pode apresentar oportunidades para proporcionar novas características reológicas, melhorando o desempenho resultante da mistura de gomas e a interação com o produto alimentício (MAIER *et al.*, 2012).

A goma Tara é descrita como uma cadeia principal de unidades de β -D-manopiranosose unidas por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4), um terço das quais possui grupos laterais de unidades de D-galactopiranosose de ligação simples (1 \rightarrow 6)(MAIER *et al.*, 2012). As galactomananas de Tara possuem uma relação média de galactose:manose de aproximadamente 1:3 (DEA *et al.*, 1977; MUSCHIN; YOSHIDA, 2012), onde a substituição do grupo lateral apresenta aleatoriedade com massa molecular média variando de 0,2 a $2 \cdot 10^6$ Da (PRAJAPATI *et al.*, 2013). A estrutura da galactomanana da goma Tara é apresentada na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Estrutura da galactomanana de Tara.



Fonte – Adaptado de Wu, Ding e He (2018)

A solubilidade em água da goma Tara é de aproximadamente 70% à temperatura ambiente, desenvolvendo cerca de três quartos de seu potencial de viscosidade total. Solução com concentração de 1% aquecida entre 80-95 °C e resfriada a 25 °C resulta em solução opaca, com viscosidades variando de 3000 a 4000 cP (MAIER *et al.*, 2012).

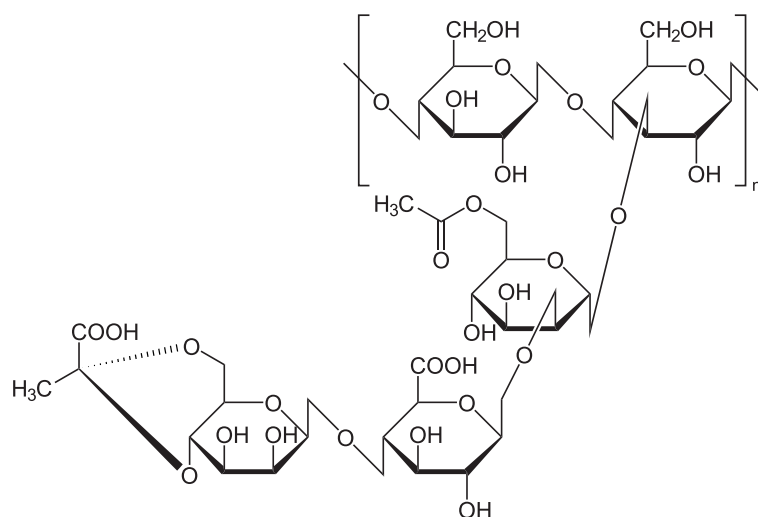
Em produtos alimentícios, a goma Tara é usada para melhorar suas propriedades reológicas, ligação à água e estabilidade de emulsões em géis de sobremesa, frutos do mar processados, carnes congeladas, sorvetes e iogurtes congelado (MAIER *et al.*, 2012).

1.1.2 Goma Xantana

A goma Xantana forma exclusivamente estruturas de géis fracos (CUI; WANG, 2006). Trata-se de um polissacarídeo ramificado sintetizado principalmente pelas bactérias *Xanthomonas campestris* (AGUILERA; STANLEY, 1999). Este polissacarídeo é formado por resíduos de D-glucose, D-manose e ácido D-glucurônico (Figura 1.2). A goma Xantana é solúvel em água fria ou quente formando soluções viscosas estáveis com características pseudoplásticas numa ampla faixa de pH 1-9, resistente à degradação enzimática, funciona

como crioprotetor e apresenta sinergia com as galactomananas (BADUI DERGAL, 2006). A mastigação ocorre em taxas de deformação entre 50 e 200 s^{-1} , e nessa faixa, a goma Xantana exibe baixa viscosidade, fazendo com que o produto pareça menos viscoso ao paladar e o sabor seja melhor percebido (CHALLEN, 1994).

Figura 1.2 – Estrutura da goma Xantana.



Fonte: Adaptado de Nussinovitch (1997).

Segundo Nussinovitch (1997), a viscosidade da goma Xantana em solução aquosa é função da sua concentração de forma similar a outras gomas naturais, tais como tragacanto, goma Guar e alginato. O caráter pseudoplástico das soluções aquosas de goma Xantana apresenta vantagem, uma vez que a viscosidade diminui conforme aumenta a taxa de deformação, tornando mais fácil tratar o alimento durante o processamento. A estrutura molecular da Xantana pode ser degradada por altas taxas de deformação, resultando em uma diminuição de propriedades funcionais.

1.1.3 Interação entre gomas

Misturas de goma Xantana e galactomananas com baixo teor de galactose formam géis à temperatura ambiente com concentrações totais de carboidratos tão baixas como 0,2%. No entanto, uma galactomanana com um maior teor de galactose, como a goma de Guar, apresenta apenas um pequeno grau de interação com a Xantana (TAKO; ASATO; NAKAMURA, 1984).

A rotação óptica da goma Tara é independente da temperatura, apresenta uma conformação enovelada, enquanto a Xantana apresenta dependência da temperatura, sendo que a interação com a galactomanana da Tara reduz em 10°C a temperatura de estabilização (DEA *et al.*, 1977). Em temperatura ambiente não acontece gelificação para a mistura

de Xantana e goma Tara numa concentração total de 0,2%. No entanto, a presença da galactomanana de Tara aumenta o comportamento plástico da solução evidenciando efeito sinérgico (TAKO, 1991).

1.2 Reologia de gomas em solução aquosa

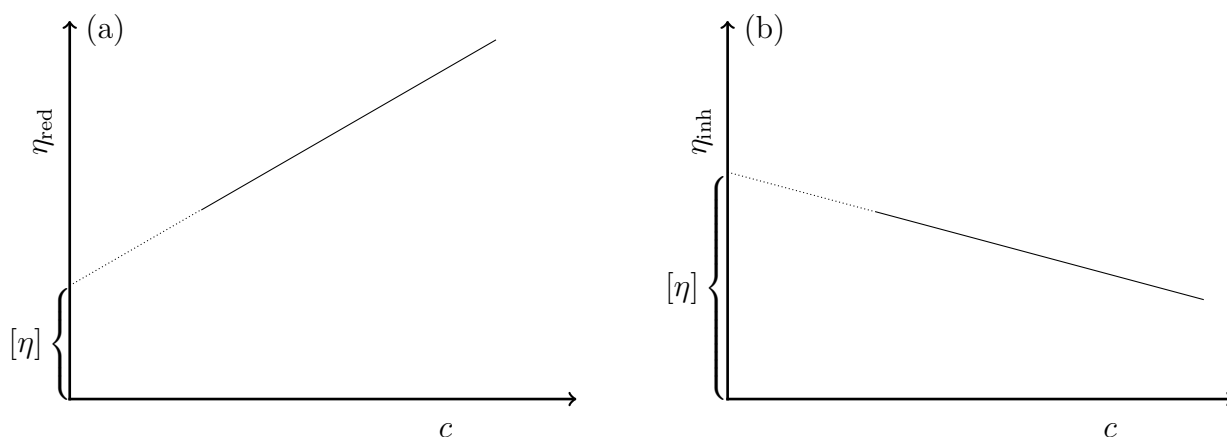
Também chamadas de hidrocoloides, as gomas em solução são amplamente usadas na indústria de alimentos para modificar a viscosidade, formar géis e filmes. O interesse principal está no estudo da sua viscosidade em concentrações de goma relativamente baixas, tempo de hidratação, força iônica e dispersão (RAO, 2014a).

1.2.1 Viscosidade intrínseca de polímeros diluídos

A viscosidade de uma solução diluída depende da estrutura química do polímero, das interações com o solvente, da massa molar e do número e distribuição de grupos iônicos na cadeia do polímero. Relacionada empiricamente com a massa molar, a viscosidade de soluções diluídas oferece uma aproximação com o tamanho das moléculas de um polímero, relacionado geralmente com a viscosidade intrínseca $[\eta]$ (BILLMEYER, 1984), que pode ser determinada usando um viscosímetro capilar.

A viscosidade intrínseca pode ser conceituada como o volume espacial ocupado pela molécula quando é permitido rodar livremente em torno do seu centro de gravidade e pode ser estimada pela Equação 1.1, sendo representada graficamente pela Figura 1.3.

Figura 1.3 – Gráficos da viscosidade intrínseca (a) baseado na viscosidade reduzida (b) baseado na viscosidade inerente.



Fonte — Elaborado pelo autor

Viscosidade intrínseca, $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right) \quad (1.1)$$

Viscosidade reduzida, η_{red} :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (1.2)$$

Viscosidade inerente, η_{inh} :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1.3)$$

Viscosidade específica, η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_s)}{\eta_s} \quad (1.4)$$

Viscosidade relativa, η_r :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (1.5)$$

sendo que c é a concentração, η a viscosidade da solução, η_s a viscosidade do solvente, ρ densidade da solução, ρ_0 densidade do solvente, t e t_0 são os tempos em que a solução e a água percorrem as marcas do viscosímetro.

A viscosidade intrínseca pode ser definida também como o valor limite da viscosidade reduzida, η_{red} , em diluição infinita, uma vez que as interações polímero-polímero são inexistentes em diluição infinita. A viscosidade intrínseca descreve com precisão os efeitos de forma e tamanho no comportamento do fluxo de moléculas individuais do polímero (DAMODARAN, 2007). Em outras palavras, a viscosidade intrínseca expressa a capacidade que uma molécula do polímero tem para aumentar a viscosidade do solvente. É determinada pelo limite quando a concentração que divide a viscosidade específica, η_{sp} , tende a zero (modelo de Huggins, Equação 1.6) ou pelo limite, quando a concentração que divide o logaritmo da viscosidade relativa, η_r , tende a zero (modelo de Kraemer, Equação 1.7).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (1.6)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2c \quad (1.7)$$

sendo que k' e k'' são os coeficientes de Huggins e Kraemer respectivamente.

O coeficiente de Huggins, k' , é uma medida da interação polímero-polímero numa solução diluída, que depende também da extensão da expansão da cadeia do polímero (GILLET *et al.*, 2017). O parâmetro k' pode variar entre 0,3 (para solventes muito eficientes) até 1,0 de acordo com o tipo de solvente, aumentando à medida que a qualidade do solvente diminui, e pode indicar um solvente mais pobre e/ou agregação do polímero. (LAUNAY; CUVELIER; MARTINEZ-REYES, 1997; WANG; ELLIS; ROSS-MURPHY, 2008; RICHARDSON; WILLMER; FOSTER, 1998).

A massa molar viscosimétrica média, \bar{M}_v é determinada mediante a Equação de Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S) (Equação 1.8) que correlaciona a viscosidade intrínseca com a massa molar do polímero. Doublier e Launay (1981), com base nos resultados obtidos em derivados de celulose por Brown (1966), assumem que a viscosidade intrínseca é essencialmente uma função do comprimento da cadeia principal da galactomanana, postulando uma modificação da Equação de M-H-S para os hidrocoloides (Equação 1.9).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad (1.8)$$

$$[\eta] = 11,55 \cdot 10^{-4} [(1 - \kappa) \bar{M}_v]^{0,98} \quad (1.9)$$

sendo que $\kappa = \frac{\text{galactose}}{(\text{manose} + \text{galactose})}$ é a razão entre unidades de galactose e galactose + manose da galactomanana.

A grandeza da viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a morfologia das moléculas e o tamanho ou volume que ela ocupa (Equação 1.10).

$$[\eta] = \nu V_s \quad (1.10)$$

sendo que ν é um fator de forma molecular conhecido como incremento da viscosidade, para esfera ($\nu = 2,5$) foi tomado da relação de Einstein (HARDING, 1997) e V_s é o volume específico expandido, definido como o volume da macromolécula na solução por unidade de massa anidra de macromolécula (dL g^{-1}) (Equação 1.11).

$$V_s = \frac{V N_A}{M_w} \quad (1.11)$$

sendo que V é o volume hidratado, M_w é a massa molar média do polímero e N_A é o número de Avogadro.

O processo de hidratação é acompanhado de uma contração de magnitude muito pequena do volume do soluto e do solvente, a qual, é difícil de medir diretamente, portanto, é determinada usando o conceito termodinâmico de volume específico parcial (\bar{v} , volume anidro por unidade de massa anidra) que é a relação entre o biopolímero hidratado e a água livre no sistema biopolímero-água, que pode ser determinado com base no conhecimento da relação de densidade com a concentração, como mostrado na Equação 1.12 (DURCHSCHLAG, 1989). Para soluções aquosas de polissacarídeos, o valor de \bar{v} comumente tomado é $\sim 0,6 \text{ mL g}^{-1}$ (DURCHSCHLAG; ZIPPER, 1997).

$$\frac{\partial \rho}{\partial c} = 1 - \rho_0 \bar{v} \quad (1.12)$$

O solvente pode ser considerado como aquele que é quimicamente ligado ou fisicamente adsorvido pela macromolécula, portanto, V_s pode ser relacionado a uma grandeza conhecida como “grau hidratação”, δ (Equação 1.13).

$$V_s = \bar{v} + \frac{\delta}{\rho_0} \quad (1.13)$$

sendo que, δ é um parâmetro usado para representar a quantidade de moléculas de solvente “associada” à macromolécula, seja mediante ligação química ou pontes de hidrogênio (HARDING, 1997).

A viscosidade intrínseca pode ser relacionada ao raio de giro ($\langle R_G \rangle$) de uma molécula polimérica em um solvente usando o parâmetro Φ , conhecido como a relação fundamental entre $[\eta]$ e a dimensão de uma cadeia de polímero flexível de Flory e Fox (HARDING, 1997), para um polímero de massa molar M , apresentado na Equação 1.14.

$$\Phi = \frac{[\eta] M}{6^{\frac{3}{2}} \langle R_G \rangle^3} \quad (1.14)$$

Para galactomananas da goma Guar e goma Locusta, G. A. Morris *et al.* (2008) empregaram $2,86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ para a constante de Flory-Fox (Φ).

O coeficiente de difusão das galactomananas a diluição infinita, D_0 , pode ser determinado mediante relação de Stokes-Einstein (Equação 1.15), considerando as moléculas

como esferas.

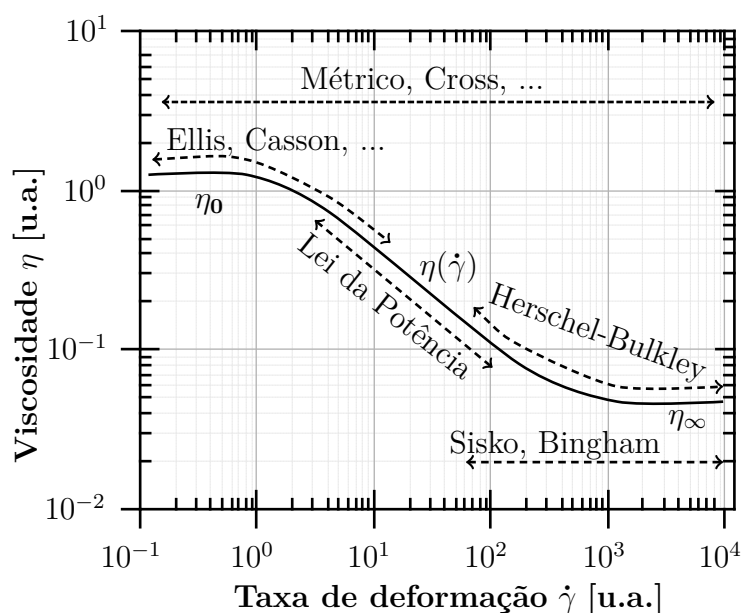
$$D_0 = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_s R_H} \quad (1.15)$$

sendo que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η_s a viscosidade do solvente (água) e R_H o raio hidrodinâmico.

1.2.2 Caracterização reológica de fluidos

Os fluidos podem ser classificados segundo seu comportamento reológico, apresentando comportamento Newtoniano ou não Newtoniano. Grande parte das soluções que envolvem polímeros possuem comportamento não Newtoniano e podem ser ajustadas a diversos modelos (Figura 1.4) que se encontram amplamente documentados na literatura acerca de reologia.

Figura 1.4 – Alguns modelos que descrevem o comportamento não Newtoniano.



Fonte – Adaptado de Fischer *et al.* (2009)

A viscosidade é uma propriedade dos fluidos que apresentam comportamento Newtoniano, e possui grande versatilidade na indústria de alimentos: para dimensionamento de processos, determinação de parâmetros de processamento, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, etc. Para o caso dos fluidos com comportamento não Newtoniano a viscosidade não é uma propriedade, tornando-se necessário o uso de uma magnitude equivalente. Nestes casos, usa-se a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de

deformação ($\dot{\gamma}$), conhecida como viscosidade aparente (η_a), conforme Equação 1.16 (RAO, 2005).

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.16)$$

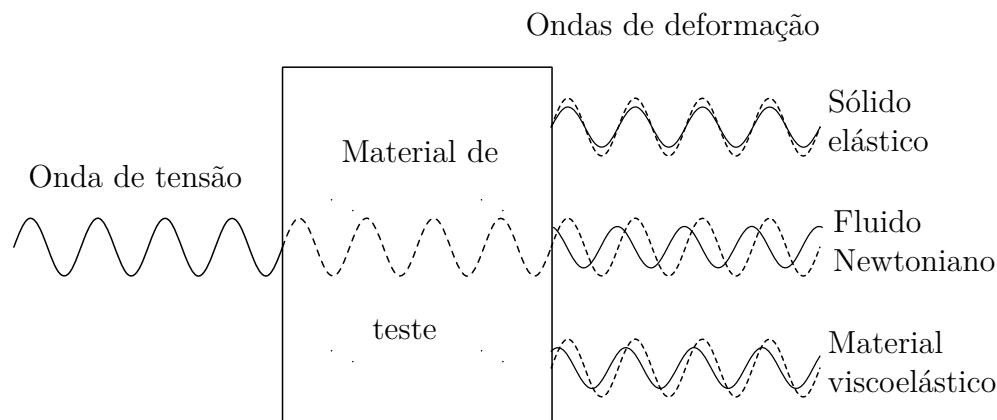
Segundo Rao (2014b), a maioria das dispersões de biopolímeros com comportamento pseudoplástico exibem uma resposta viscosa semelhante, com três fases, quando aplicadas uma ampla gama de taxa de deformação (Figura 1.4):

- A baixas taxas de deformação, apresentam propriedades Newtonianas com viscosidade constante (η_0),
- a viscosidade da solução diminui de acordo com a relação da Lei da Potência e,
- a viscosidade da solução diminui de acordo com a relação da Lei da Potência, atingindo uma viscosidade de cisalhamento infinita e constante.

Existem quatro categorias principais de espectros mecânicos em materiais alimentícios diluídos: solução diluída (como sucos de frutas, sopas), solução enovelada (como solução de goma Guar ou goma Locusta, sopas com amido espessa), “gel fraco” (como ketchup, cremes) e “gel verdadeiro” (como géis formados por pectina de baixa metoxilação com Ca^{2+}).

O comportamento reológico de materiais viscoelásticos pode ser determinado a partir de ensaios dinâmicos, nos quais o material é submetido a uma tensão ou frequência que varia harmonicamente com o tempo (MARFIL; TELIS-ROMERO; TELIS, 2012). A magnitude e o atraso na transmissão dependerão das propriedades viscoelásticas da amostra (Figura 1.5). Em materiais viscosos, a maior parte do estresse é dissipada pelo atrito (NORTON; SPYROPOULOS; COX, 2011).

As magnitudes encontradas são representadas pelo módulo de armazenamento, G' , e o módulo de perda, G'' , (Figura 1.6). O módulo de armazenamento é um indicador do grau de elasticidade do material, e o módulo de perda é uma medida do grau de comportamento viscoso. Estas grandezas fornecem informação sobre a microestrutura da solução, em outras palavras, sobre a existência de forças intermoleculares entre partículas que são quebradas por uma força externa. Quando a força aplicada é superior às forças intermoleculares, a microestrutura colapsa e a energia mecânica fornecida é dissipada, ou seja, o material flui e G'' resulta maior que G' (comportamento viscoso). Porém, quando a força aplicada é menor que as forças intermoleculares, G' é maior que G'' , comportamento no qual o material possui alguma capacidade para armazenar energia voltando à sua

Figura 1.5 – Representação da tensão e a deformação de materiais em testes dinâmicos.

Fonte: Adaptado de Windhab (1995)

configuração inicial quando já não está sob ação da força externa, o que significa que o produto analisado possui propriedades predominantemente elásticas (MIRI, 2011).

Na Figura 1.6a pode-se apreciar o espectro de uma solução diluída com predomínio de G'' sobre G' ; situação oposta acontece na Figura 1.6c, onde o amplo predomínio de G' sobre G'' indica que a solução formou gel forte. Se a diferença é menor, então pode se tratar de um gel fraco (Figura 1.6d). O comportamento da maioria dos polissacarídeos é de solução enovelada (Figura 1.6b), apresentando predomínio de G'' até uma determinada frequência e, a frequências maiores passa a ter predomínio G' , onde o ponto de cruzamento é a frequência na qual começa a se observar predominância do comportamento elástico (KASAPIS; BANNIKOVA, 2017).

Usando o modelo de Maxwell (Equação 1.17) o tempo de relaxação pode ser determinado assumindo-o como inversamente proporcional à frequência na interseção de G' e G'' no espectro mecânico (MIRI, 2011; SUNTHAR, 2010).

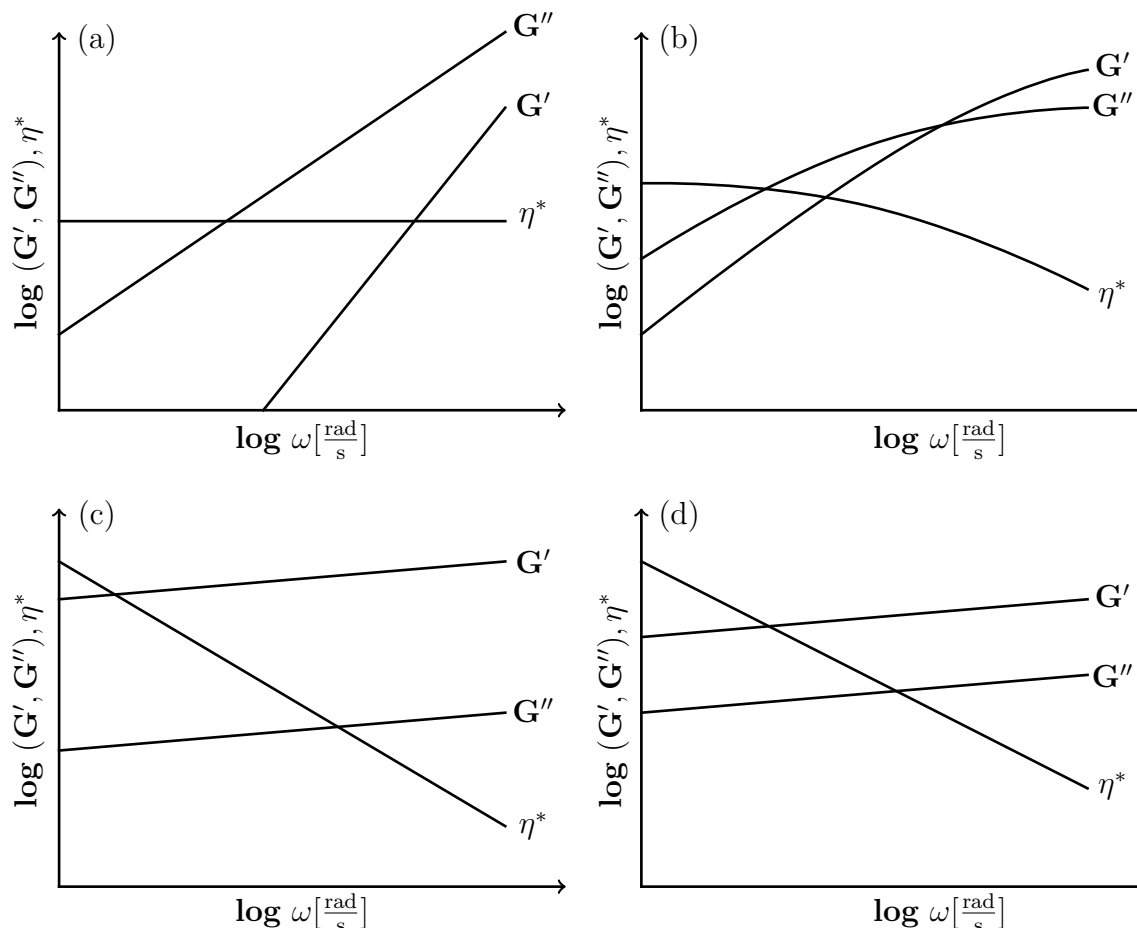
$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega \lambda} \quad (1.17)$$

sendo que, ω é a frequência angular e λ o tempo de relaxação.

1.2.3 Influência da concentração nas propriedades reológicas de gomas em solução

Existem duas regiões de concentração extremas que são separadas por uma região de transição que se encontra a uma concentração crítica c^* onde as cadeias de polímeros começam a se sobrepor. Em soluções diluídas os polímeros são inchados, por outro lado,

Figura 1.6 – Principais categorias de espectros mecânicos em alimentos de baixo teor de sólidos: (a) solução diluída, (b) solução enovelada, (c) gel forte, e (d) gel fraco.



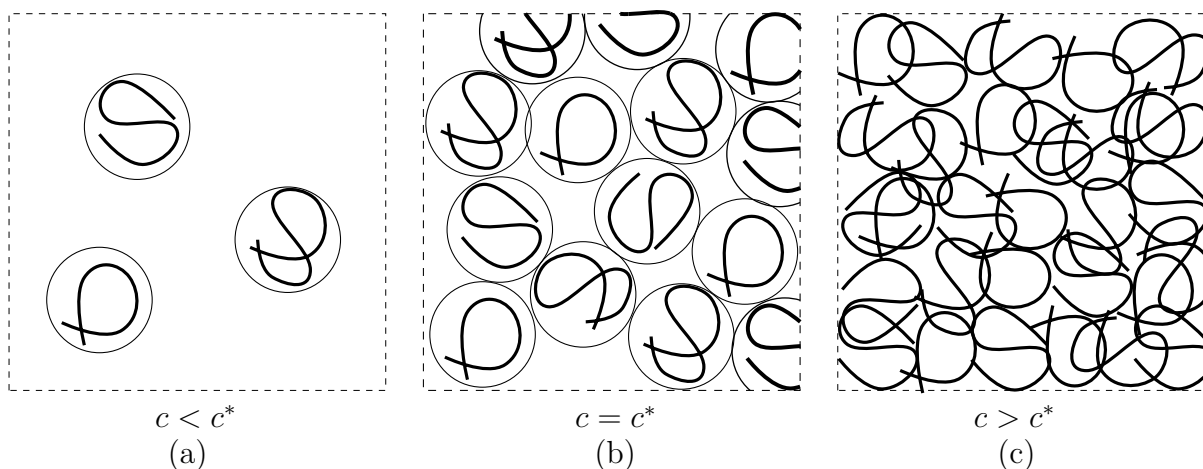
Fonte: Modificado de Kasapis e Bannikova (2017)

em soluções muito concentradas, as cadeias de polímeros se sobrepõem e se interpenetram fortemente entre si (BILLMEYER, 1984), como apresentado na Figura 1.7.

Em soluções de concentração moderada, a viscosidade é controlada principalmente pelo grau em que as cadeias de polímero se sobrepõem, representado pelo “parâmetro de interpenetração macromolecular” $c[\eta]$, relacionado com o volume ocupado pelo polímero na solução (LOPES DA SILVA; RAO, 1992).

Com o incremento da concentração de polímero, a viscosidade específica na taxa de deformação nula, η_{sp0} , aumenta até uma concentração crítica, c^* , onde se apresenta uma acentuação da dependência da concentração de η_{sp0} e, acima da qual, a viscosidade específica na taxa de deformação nula continuará aumentando com a concentração (Figura 1.8). A grande dependência da viscosidade em função da concentração acima de c^* é o que proporciona aos hidrocoloides o seu papel funcional nos sistemas alimentares, po-

Figura 1.7 – Relações das cadeias de polímeros em solução nos diferentes regimes de concentração. (a) solução diluída (b) transição e (c) semi-diluído.



Fonte: Adaptado de Billmeyer (1984) e van Aken (2006)

dendo obter-se viscosidades elevadas em concentrações relativamente baixas do polímero (CLEGG, 1995).

1.2.4 Efeito da força iônica e pH nas propriedades reológicas de soluções aquosas de polissacarídeos

A viscosidade assim como outras propriedades funcionais são influenciadas pela concentração de íons. Smidsrød e Haug (1971) correlacionaram essa dependência mediante a equação Equação 1.18.

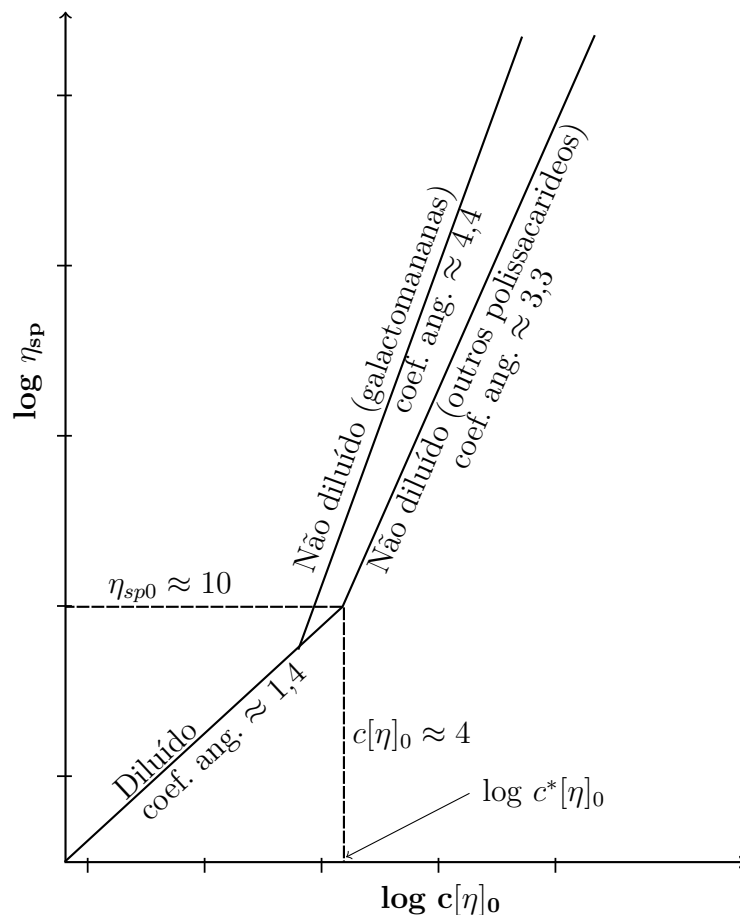
$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + S I^{-\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

sendo que, I é a força iônica, $[\eta]_{\infty}$ a extrapolação da viscosidade intrínseca até a força iônica infinita e $S = \frac{\Delta[\eta]}{\Delta\left(\frac{1}{\sqrt{I}}\right)}$ o coeficiente angular da reta.

1.3 Proteínas do leite bovino

O leite de origem bovina contém 30-36 g L⁻¹ de proteínas totais. Uma grande variedade de produtos alimentares usam os isolados de leite bovino como emulsionantes, podendo ser bebidas, sobremesas geladas, sorvetes, suplementos esportivos, fórmulas in-

Figura 1.8 – Viscosidade específica a taxa de deformação nula (η_{sp0}) versus adimensional da concentração $c[\eta]_0$, onde $[\eta]_0$ é a viscosidade intrínseca à taxa de deformação nula.



Fonte: Adaptado de Edwin R. Morris *et al.* (1981).

fantas e molhos para saladas. As proteínas do leite do ponto de vista tecnológico podem se dividir em duas categorias principais: as caseínas ($\sim 80\%$ em peso) e as proteínas do soro ($\sim 20\%$ em peso) (SWAISGOOD, 2007). As proteínas do leite podem atuar como agentes estabilizadores de emulsão altamente eficazes (DICKINSON, 2008).

1.3.1 Caseinato de sódio

O caseinato de sódio (NaCas) é utilizado como proteína do leite na maioria dos sistemas modelo. Também possui importância pela capacidade emulsionante devido às suas características fortemente anfífilas que conferem uma tensão interfacial baixa (DICKINSON; GOLDING, 1997). Pode-se citar outras propriedades funcionais do caseinato de sódio, como a gelificação, espessamento e formação de espuma (PRALEA *et al.*, 2011; DICKINSON; GOLDING, 1997), sendo comumente usado em fórmulas dietéticas, produ-

tos alimentares saudáveis, laticínios, coberturas e emulsões desidratadas por atomização. É um derivado do leite desnatado com alta qualidade nutricional. É composto de pequenas moléculas dissolvidas ou partículas estáveis de 50 nm, capazes de formar micelas (LUCEY *et al.*, 2000).

Em meio aquoso, os polímeros de caseína tendem a formar agregados, enquanto que no leite, formam partículas coloidais denominadas micelas de caseína de ~300 nm. Os polímeros de caseína atuam contra a floculação e coalescência mediante estabilização estérica. No entanto, a camada estérica é instável à redução do pH, presença de íons de cálcio ou adição de etanol (DICKINSON, 2006, 2008; LONG *et al.*, 2012).

Long *et al.* (2012) pesquisaram as interações da goma Guar em soluções de caseinato de sódio, encontrando que a presença da goma Guar aumentou a viscosidade aparente, o coeficiente de consistência e a tensão inicial de cisalhamento (*yield stress*). Também encontraram que a goma Guar melhora a estabilidade das emulsões formadas com caseinato de sódio.

1.3.2 Proteínas de soro do leite bovino

A proteína de soro de leite é de interesse para a indústria alimentar sendo a β -lactoglobulina e a α -lactoglobulina os maiores constituintes e os responsáveis por suas propriedades funcionais e a sua capacidade de formação de gel (KONTOPIDIS; HOLT; SAWYER, 2004).

O concentrado proteico de soro de leite é um subproduto do processamento de queijo, onde a proteína pode ser recuperada por diversos processos como a eletrodialise, formação de complexos, precipitação de etanol, filtração em gel e ultrafiltração (MCDOUGH *et al.*, 1974).

Os concentrados (WPC) e os isolados (WPI) de proteínas de soro de leite são usados como ingredientes alimentares devido às suas propriedades nutricionais e funcionais, como as de gelificação ou formação de espumas. Este fato motivou o interesse dos pesquisadores para estudar as misturas de polissacarídeos e proteínas, particularmente como uma maneira de otimizar novos ingredientes alimentares (TAVARES; LOPES DA SILVA, 2003). Usualmente WPI contém >90% de concentração proteica enquanto o WPC contém 60–85% (CONSIDINE *et al.*, 2011)

1.4 Fatores que influenciam a interação de polissacarídeos e proteínas

As misturas termodinamicamente compatíveis entre proteínas e polissacarídeos existem somente sob condições específicas, tais como concentrações muito baixas, ou quando os dois componentes são quimicamente e estruturalmente semelhantes (TIAN *et al.*, 2014). O pH, a força iônica, a relação proteína-polissacarídeo-solvente, a concentração total de biopolímero, a densidade de carga e as conformações da proteína e do polissacarídeo são parâmetros importantes que atuam na separação associativa de fases (SCHMITT *et al.*, 1998; DOUBLIER; GARNIER *et al.*, 2000). Usando a água como solvente, glicose, sacarose e muitos outros açúcares de baixo peso molecular são normalmente co-solúveis entre si e com aminoácidos, no entanto, vários polissacarídeos não são miscíveis uns com os outros nem com proteínas devido a que macromoléculas dissimilares são incompatíveis quando não há atração entre elas (TOLSTOGUZOV, 2006).

1.5 Diagramas de fases para sistemas proteína-polissacarídeo-água

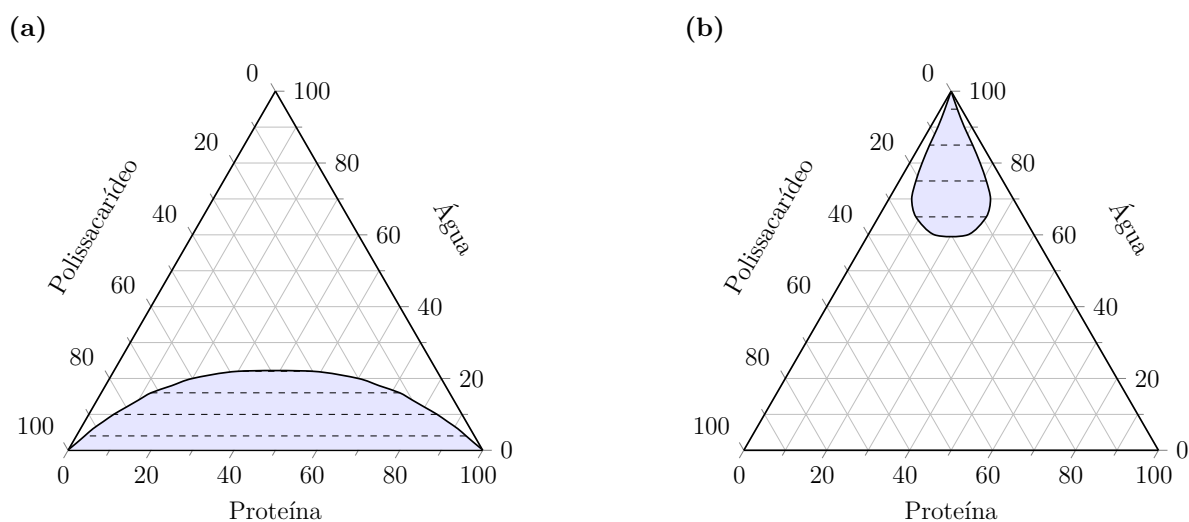
Os diagramas de fase são utilizados para representar graficamente a mistura de biopolímeros, que pode formar uma região monofásica ou bifásica, dependendo das condições de cisalhamento, temperatura, pH e concentração dos biopolímeros. Uma curva binodal divide as duas regiões; uma região de única fase onde as misturas são homogêneas, e uma região bifásica em que se separam as duas fases de equilíbrio coexistentes. A curva binodal é geralmente próxima aos eixos, portanto, as fases de equilíbrio são compostas principalmente por um dos dois biopolímeros e são normalmente denominadas ricas em proteínas ou ricas em polissacarídeos.

As linhas de amarração, são retas que caracterizam qualquer ponto dentro da região bifásica do diagrama de fases. Na maioria dos casos, diminuem de comprimento à medida que se aproximam do ponto crítico. Teoricamente, na mesma linha de amarração, as composições de ambas as fases de equilíbrio permanecem inalteradas e apenas suas concentrações efetivas mudam.

Quando as interações proteína-proteína ou polissacarídeo-polissacarídeo são grandes comparadas com as interações polímero-solvente, acontece a separação de fases segregativa, conduzindo a uma fase superior rica em polissacarídeo e uma fase inferior rica em proteína (Figura 1.9a). Esse fato ocorre quando o parâmetro de interação de Flory-Huggins χ_{ab} (interações proteína-polissacarídeo) é positivo, indicando repulsão entre os

dois biopolímeros, normalmente em pH superior ao ponto isoelétrico (PI) da proteína (BENICHO; ASERIN; GARTI, 2002; TOLSTOGUZOV, 2008, 2002).

Figura 1.9 – Diagrama pseudo-ternário de fases para mistura de polissacarídeo-proteína-água a) incompatibilidade termodinâmica (segregação) b) coacervação complexa (associação).



Fonte: Adaptado de Aguilera e Stanley (1999).

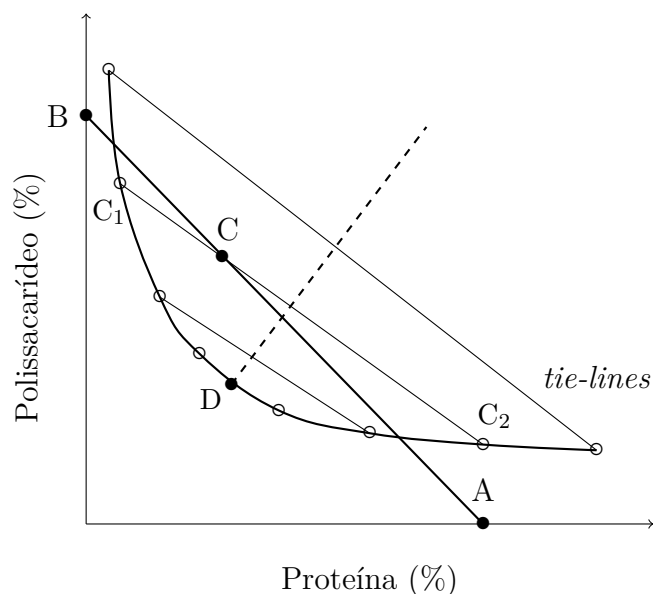
Além do diagrama pseudo-ternário, também se pode representar tais misturas através do diagrama retangular (Figura 1.10), onde cada ponto do diagrama de fases corresponde a uma composição do sistema, sendo que os biopolímeros são completamente miscíveis uns com os outros na região de concentração sob a curva binodal (TOLSTOGUZOV, 2008).

1.6 Termodinâmica do sistema proteína-polissacarídeo-água

A termodinâmica fornece valiosas informações sobre o movimento da energia, condições de equilíbrio do sistema e o efeito de variáveis como temperatura, concentração, pH e força iônica. O parâmetro termodinâmico de interesse para entender o equilíbrio de fases, é a energia livre de Gibbs, G , sendo que para uma solução homogênea a relação é dada pela Equação 1.19 (AGUILERA; STANLEY, 1999):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} < 0 \quad (1.19)$$

Figura 1.10 – Diagrama de fases retangular para mistura de polissacarídeo-proteína-água.



Fonte: Adaptado de Tolstoguzov (1999).

Para uma solução homogênea, $\Delta H_{mix} = 0$, considerando que as interações moleculares são as mesmas e a mudança de volume após a mistura é zero, onde a energia livre da mistura é representada pela Equação 1.20.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{N} = \Delta H_{mix} + RT (X_a \ln X_a + X_b \ln X_b) \quad (1.20)$$

sendo que X_a e X_b são as frações molares de solvente e soluto respectivamente.

O primeiro modelo termodinâmico estatístico de misturas de polímeros foi desenvolvido por Flory e Huggins, onde se assume que a entropia, S_{mix} , é calculada pela determinação do número de arranjos das moléculas numa rede e, a entalpia H_{mix} é simplesmente a energia de contato de van der Waals e a diferença entre pares iguais e diferentes, podendo ser resumida em um único termo, o coeficiente de interação Flory-Huggins (χ_{ab}) (HIGGINS; LIPSON; WHITE, 2010). A energia livre de mistura G_{mix} pode ser determinada em função do grau de polimerização Equação 1.21:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{k_b T} = \left(\frac{\varphi_a}{r_a}\right) \ln \varphi_a + \left(\frac{\varphi_b}{r_b}\right) \ln \varphi_b + \varphi_a \varphi_b \chi_{ab} \quad (1.21)$$

sendo que r representa o grau de polimerização e φ é a fração volumétrica das espécies, definida pelas Equações 1.22 e 1.23:

$$\varphi_a = \frac{n_a}{n_a + x n_b} \quad (1.22)$$

$$\varphi_b = \frac{n_b}{n_a + x n_b} \quad (1.23)$$

sendo que n_a e n_b são o número de mols das espécies a e b , respectivamente e x é o número de monômeros da molécula do polímero.

Comparando-se as Equações 1.20 e 1.21, pode-se deduzir que o terceiro termo da equação Flory-Huggins representa a contribuição entálpica ou energia de interação entre as moléculas de solvente e os segmentos de polímero e, conseqüentemente, o coeficiente de interação Flory-Huggins (χ_{ab}) pode ser expresso pela Equação 1.24.

$$\chi_{ab} = \frac{\Delta H_{mix}}{k_B T \varphi_b} \quad (1.24)$$

Este coeficiente representa uma relação entre a energia envolvida na interação de moléculas vizinhas e a energia térmica. χ_{ab} é positivo para mistura endotérmica e negativo para mistura exotérmica. Valores negativos para χ_{ab} indicam miscibilidade, enquanto valores positivos indicam repulsão (AGUILERA; STANLEY, 1999).

Referências

- AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural Principles of Food Processing and Engineering**. Gaithersburg, MD: Aspen Publishers, Inc., 1999. ISBN 0-8342-1256-0. DOI: 10.1016/0924-2244(90)90115-F. Citado nas pp. 24, 25, 39, 41.
- ANDERSON, E. Endosperm Mucilages of Legumes. **Industrial & Engineering Chemistry**, American Chemical Society, v. 41, n. 12, p. 2887–2890, dez. 1949. ISSN 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50480a056. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50480a056>. Citado na p. 24.
- BADUI DERGAL, S. **Química de los alimentos**. 4ta. México: Pearson Educación de México, S.A. de C.V., 2006. p. 736. ISBN 9702606705. Citado nas pp. 24, 26.
- BENICHO, A.; ASERIN, A.; GARTI, N. Protein-Polysaccharide Interactions for Stabilization of Food Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Taylor & Francis Group, v. 23, n. 1-3, p. 93–123, jun. 2002. ISSN 0193-2691. DOI: 10.1080/01932690208984192. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932690208984192>. Citado na p. 39.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3rd ed. New York, NY: Wiley, 1984. p. 578. ISBN 9780471031963. Citado nas pp. 27, 34, 35.
- BRASIL. **Anvisa - Alimentos - Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares**. Brasil: [s.n.], 2001. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivo.htm>. Acesso em: 29 nov. 2018. Citado na p. 24.
- BROWN, W. The configuration of cellulose and derivatives in solution. **Tappi Journal**, v. 49, n. 8, p. 367–373, 1966. ISSN 0734-1415. Citado na p. 29.
- CHALLEN, I. A. Xanthan Gum: A Multifunctional Stabiliser for Food Products. *in*: NISHINARI, K.; DOI, E. (eds.). **Food Hydrocolloids: Structure, properties, and functions**. Boston, MA: Springer US, 1994. p. 135–140. ISBN 978-1-4613-6059-9. DOI: 10.1007/978-1-4615-2486-1_17. Citado na p. 26.
- CLEGG, S. M. Thickeners, gels and gelling. *in*: BECKETT, S. T. (ed.). **Physico-Chemical Aspects of Food Processing**. Boston, MA: Springer US, 1995. cap. 6, p. 117–141. ISBN 978-0-7514-0240-7. DOI: 10.1007/978-1-4613-1227-7_6. Citado na p. 35.
- COMMISSION, C. A. **General standard for food additives**. Roma: WHO/FAO, 2018. ISBN 978-9250063645. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/gsfa/en/>. Acesso em: 20 nov. 2019. Citado na p. 24.

CONSIDINE, T. *et al.* Rheological investigations of the interactions between starch and milk proteins in model dairy systems: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 2008–2017, 2011. 25 years of Advances in Food Hydrocolloid Research. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.09.023>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X10002389>. Citado na p. 37.

CUI, S. W.; WANG, Q. Functional Properties of Carbohydrates: Polysaccharide Gums. *in*: HUI, Y. H. (ed.). **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**, Vol. 1. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006. p. 4–18. ISBN 9781574445510. Citado na p. 25.

DAMODARAN, S. Amino Acids, Peptides and Proteins. *in*: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (eds.). **Fennema's Food Chemistry**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. p. 217–329. ISBN 9781420020526. Citado na p. 28.

DEA, I. C. M. *et al.* Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. **Carbohydrate Research**, v. 57, p. 249–272, 1977. ISSN 0008-6215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81935-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81935-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621500819357>. Citado nas pp. 25, 26.

DICKINSON, E. Colloid science of mixed ingredients. **Soft Matter**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 642–652, 8 2006. DOI: 10.1039/B605670A. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B605670A>. Citado na p. 37.

DICKINSON, E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. **Soft Matter**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 932–942, 5 2008. DOI: 10.1039/B718319D. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B718319D>. Citado nas pp. 36, 37.

DICKINSON, E.; GOLDING, M. Rheology of Sodium Caseinate Stabilized Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 191, n. 1, p. 166–176, 1997. ISSN 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4939>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979797949390>. Citado na p. 36.

DOUBLIER, J.-L.; GARNIER, C. *et al.* Protein-polysaccharide interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, n. 3, p. 202–214, 2000. ISSN 13590294. DOI: 10.1016/S1359-0294(00)00054-6. Citado na p. 38.

DOUBLIER, J.-L.; LAUNAY, B. RHEOLOGY OF GALACTOMANNAN SOLUTIONS: COMPARATIVE STUDY OF GUAR GUM AND LOCUST BEAN GUM. **Journal of Texture Studies**, Blackwell Publishing Ltd, v. 12, n. 2, p. 151–172, 1981. ISSN 0022-4901. DOI: 10.1111/j.1745-4603.1981.tb01229.x. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4603.1981.tb01229.x>. Citado na p. 29.

DURCHSCHLAG, H. Determination of the partial specific volume of conjugated proteins. **Colloid & Polymer Science**, v. 267, n. 12, p. 1139–1150, 1989. ISSN 0303-402X. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01496937>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01496937>. Citado na p. 30.

DURCHSCHLAG, H.; ZIPPER, P. Calculation of Partial Specific Volumes and Other Volumetric Properties of Small Molecules and Polymers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, 5 Part 2, p. 803–807, out. 1997. DOI: 10.1107/S0021889897003348. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889897003348>. Citado na p. 30.

FISCHER, P. *et al.* Rheological approaches to food systems. **Comptes Rendus Physique**, v. 10, n. 8, p. 740–750, 2009. Complex and biofluids. ISSN 1631-0705. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.10.016>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070509001777>. Citado na p. 31.

GILLET, S. *et al.* Structure impact of two galactomannan fractions on their viscosity properties in dilute solution, unperturbed state and gel state. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 550–559, 2017. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.057>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016309266>. Citado na p. 29.

HARDING, S. E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 68, n. 2, p. 207–262, 1997. ISSN 0079-6107. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(97\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(97)00027-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079610797000278>. Citado nas pp. 29, 30.

HIGGINS, J. S.; LIPSON, J. E. G.; WHITE, R. P. A simple approach to polymer mixture miscibility. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1914, p. 1009–1025, 2010. DOI: 10.1098/rsta.2009.0215. eprint: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsta.2009.0215>. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2009.0215>. Citado na p. 40.

KASAPIS, S.; BANNIKOVA, A. Rheology and Food Microstructure. *in*: AHMED, J.; PTASZEK, P.; BASU, S. (eds.). **Advances in Food Rheology and its Applications**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2017. cap. 2, p. 7–46. ISBN 9780081004319. DOI: 10.1016/B978-0-08-100431-9.00002-4. Citado nas pp. 33, 34.

KONTOPIDIS, G.; HOLT, C.; SAWYER, L. Invited Review: β -Lactoglobulin: Binding Properties, Structure, and Function. **Journal of Dairy Science**, v. 87, n. 4, p. 785–796, 2004. ISSN 0022-0302. DOI: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73222-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73222-1). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030204732221>. Citado na p. 37.

LAUNAY, B.; CUVELIER, G.; MARTINEZ-REYES, S. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the $\log(\eta_{sp})_o - \log c[\eta]_o$ master curves. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 4, p. 385–395, 1997. ISSN 0144-8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00104-5). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861797001045>. Citado na p. 29.

LONG, Z. *et al.* Role and properties of guar gum in sodium caseinate solution and sodium caseinate stabilized emulsion. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 545–552,

2012. ISSN 0963-9969. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.032>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996912002761>. Citado na p. 37.

LOPES DA SILVA, J. A.; RAO, M. A. Viscoelastic Properties of Food Hydrocolloid Dispersions. *in*: RAO, M. A.; STEFFE, J. F. (eds.). **Viscoelastic Properties of Foods**. [s.l.]: Elsevier Applied Science, 1992. p. 285–315. ISBN 1851667490. Citado na p. 34.

LUCEY, J. A. *et al.* Characterization of Commercial and Experimental Sodium Caseinates by Multiangle Laser Light Scattering and Size-Exclusion Chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1610–1616, 2000. PMID: 10820067. DOI: 10.1021/jf990769z. eprint: <https://doi.org/10.1021/jf990769z>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf990769z>. Citado na p. 37.

MAIER, H. *et al.* Guar, Locust Bean, Tara, and Fenugreek Gums. *in*: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. (eds.). **Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives: Third Edition**. San Diego, CA: Academic Press, Inc., 2012. cap. 8, p. 181–226. ISBN 9780127462530. DOI: 10.1016/B978-0-08-092654-4.50012-7. Citado nas pp. 24, 25.

MARFIL, P.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. Rheological Behavior of Biopolymer Suspensions. *in*: TELIS, V. R. N. (ed.). **Biopolymer Engineering in Food Processing**. Boca Raton, FL: CRC Press, mai. 2012. (Contemporary Food Engineering). cap. 3, p. 69–110. ISBN 978-1-4398-4494-6. DOI: 10.1201/b12048-4. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b12048-4>. Citado na p. 32.

MCDONOUGH, F. *et al.* Composition and Properties of Whey Protein Concentrates from Ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 57, n. 12, p. 1438–1443, 1974. ISSN 0022-0302. DOI: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(74\)85086-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(74)85086-1). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030274850861>. Citado na p. 37.

MIRI, T. Viscosity and Oscillatory Rheology. *in*: NORTON, I. T.; SPYROPOULOS, F.; COX, P. (eds.). **Practical Food Rheology: An Interpretive Approach**. Birmingham, UK: Wiley-Blackwell, 2011. cap. 2, p. 7–28. ISBN 978-1-4051-9978-0. Citado na p. 33.

MORRIS, E. R. *et al.* Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, n. 1, p. 5–21, 1981. ISSN 0144-8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(81\)90011-4](https://doi.org/10.1016/0144-8617(81)90011-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861781900114>. Citado na p. 36.

MORRIS, G. A. *et al.* Global hydrodynamic analysis of the molecular flexibility of galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 356–360, 2008. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.017>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707004079>. Citado na p. 30.

MUSCHIN, T.; YOSHIDA, T. Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1893–1898, 2012. ISSN 0144-8617. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.059>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711007430>. Citado na p. 25.

NORTON, I. T.; SPYROPOULOS, F.; COX, P. **Practical food rheology : an interpretive approach**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2011. p. 264. ISBN 9781405199780. Citado na p. 32.

NUSSINOVITCH, A. **Hydrocolloid Applications**. Boston, MA: Springer US, 1997. ISBN 978-1-4613-7933-1. DOI: 10.1007/978-1-4615-6385-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-6385-3>. Citado na p. 26.

PRAJAPATI, V. D. *et al.* Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 60, p. 83–92, 2013. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.017>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813013002808>. Citado nas pp. 24, 25.

PRALEA, D. *et al.* Functional properties of sodium caseinate hydrolysates as affected by the extent of chymotrypsinolysis. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v. 17, n. 3, p. 308–314, 2011. Citado na p. 36.

RAO, M. A. Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods. *in*: RAO, M. A. (ed.). **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods**. New York, NY: Springer US, 2014b. cap. 2, p. 27–61. ISBN 978-1-4614-9229-0. DOI: 10.1007/978-1-4614-9230-6_2. Citado na p. 32.

RAO, M. A. Rheological Properties of Fluid Foods. *in*: RAO, M. A. *et al.* (eds.). **Engineering properties of foods**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. v. 3. cap. 5, p. 121–178. ISBN 978-0-8247-5328-3. DOI: 10.1201/9781420028805.ch2. Citado na p. 32.

RAO, M. A. Rheology of Food Gum and Starch Dispersions. *in*: RAO, M. A. (ed.). **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods**. New York, NY: Springer US, 2014a. cap. 4, p. 161–229. ISBN 978-1-4614-9229-0. DOI: 10.1007/978-1-4614-9230-6_4. Citado na p. 27.

RICHARDSON, P. H.; WILLMER, J.; FOSTER, T. J. Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 12, n. 3, p. 339–348, 1998. ISSN 0268-005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00025-3). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X98000253>. Citado na p. 29.

SCHMITT, C. *et al.* Structure and Technofunctional Properties of Protein-Polysaccharide Complexes: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, TAYLOR & FRANCIS, v. 38, n. 8, p. 689–753, dez. 1998. ISSN 1040-8398. DOI: 10.1080/10408699891274354. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408699891274354>. Citado na p. 38.

SMIDSRØD, O.; HAUG, A. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. **Biopolymers**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 10, n. 7, p. 1213–1227,

1971. ISSN 1097-0282. DOI: 10.1002/bip.360100711. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/bip.360100711>. Citado na p. 35.

SUNTHAR, P. Polymer rheology. *in*: KRISHNAN, J. M.; DESHPANDE, A. P.; KUMAR, P. S. (eds.). **Rheology of complex fluids**. New York, NY: Springer, 2010. cap. 8, p. 171–191. ISBN 978-1-4419-6493-9. Citado na p. 33.

SWAISGOOD, H. E. Characteristics of Milk. *in*: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (eds.). **Fennema's Food Chemistry**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. p. 885–921. ISBN 9781420020526. Citado na p. 36.

TAKO, M. Synergistic interaction between xanthan and tara-bean gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 16, n. 3, p. 239–252, 1991. ISSN 0144–8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90111-0](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90111-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861791901110>. Citado na p. 27.

TAKO, M.; ASATO, A.; NAKAMURA, S. Rheological Aspects of the Intermolecular Interaction between Xanthan and Locust Bean Gum in Aqueous Media. **Agricultural and Biological Chemistry**, Taylor & Francis, v. 48, n. 12, p. 2995–3000, dez. 1984. ISSN 0002-1369. DOI: 10.1080/00021369.1984.10866638. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00021369.1984.10866638>. Citado na p. 26.

TAVARES, C.; LOPES DA SILVA, J. A. Rheology of galactomannan-whey protein mixed systems. **International Dairy Journal**, v. 13, n. 8, p. 699–706, 2003. ISSN 09586946. DOI: 10.1016/S0958-6946(03)00095-5. Citado na p. 37.

TIAN, D. Z. *et al.* Protein-Polysaccharide Interactions: Phase Behaviour and Applications. *in*: WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. . (eds.). **Gums and Stabilisers for the Food Industry 17**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014. p. 52–63. ISBN 978-1-78262-130-0. DOI: 10.1039/9781782621300-00052. Disponível em: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782621300-00052>. Citado na p. 38.

TOLSTOGUZOV, V. Compositions and Phase Diagrams for Aqueous Systems Based on Proteins and Polysaccharides. **International Review of Cytology**, v. 192, p. 3–31, 1999. ISSN 00747696. DOI: 10.1016/S0074-7696(08)60520-3. Citado na p. 40.

TOLSTOGUZOV, V. Food Polymers. *in*: AGUILERA, J. M. (ed.). **Food Materials Science**. New York, NY: Springer, 2008. cap. 3, p. 21–44. ISBN 978-0-387-71947-4. DOI: 10.1007/978-0-387-71947-4_3. Citado na p. 39.

TOLSTOGUZOV, V. Phase Behavior in Mixed Polysaccharide Systems. *in*: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (eds.). **Food Polysaccharides and Their Applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, mai. 2006. cap. 17, p. 589–627. ISBN 978-1-4200-1516-4. DOI: 10.1201/9781420015164.ch17. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/9781420015164.ch17>. Citado na p. 38.

TOLSTOGUZOV, V. Thermodynamic Aspects of Biopolymer Functionality in Biological Systems, Foods, and Beverages. **Critical Reviews in Biotechnology**, Taylor & Francis, v. 22, n. 2, p. 89–174, 2002. PMID: 12135168. DOI: 10.1080/07388550290789478. eprint:

<https://doi.org/10.1080/07388550290789478>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07388550290789478>. Citado na p. 39.

VAN AKEN, G. Polysaccharides in Food Emulsions. *in*: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (eds.). **Food Polysaccharides and Their Applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, mai. 2006. cap. 15, p. 521–539. ISBN 978-1-4200-1516-4. DOI: 10.1201/9781420015164.ch15. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/9781420015164.ch15>. Citado na p. 35.

WANG, Q.; ELLIS, P. R.; ROSS-MURPHY, S. B. Dissolution kinetics of water-soluble polymers: The guar gum paradigm. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 519–526, 2008. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.006>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708001677>. Citado na p. 29.

WINDHAB, E. J. Rheology in food processing. *in*: BECKETT, S. T. (ed.). **Physico-Chemical Aspects of Food Processing**. Boston, MA: Springer US, 1995. p. 80–116. ISBN 978-1-4612-8521-2. DOI: 10.1007/978-1-4613-1227-7_5. Citado na p. 33.

WU, Y.; DING, W.; HE, Q. The gelation properties of tara gum blended with κ -carrageenan or xanthan. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 764–771, 2018. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.018>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17312304>. Citado na p. 25.

Caracterização estrutural, físico-química e reológica da goma Tara em solução aquosa

2.1 Introdução

A goma Tara é constituída por polímeros solúveis em água com características funcionais de importância para indústria alimentícia, no entanto, o uso desta goma não está muito difundido, sendo que, as gomas Guar e Locusta são predominantes no mercado, embora tenham custos superiores. Este fato pode ser devido principalmente a fatores como variabilidade da oferta de goma Tara e a escassez de pesquisas sobre as propriedades e interações com os outros componentes dos produtos alimentícios manufaturados, motivando a desconfiança dos processadores de alimentos e dos fornecedores de insumos e ingredientes para a indústria.

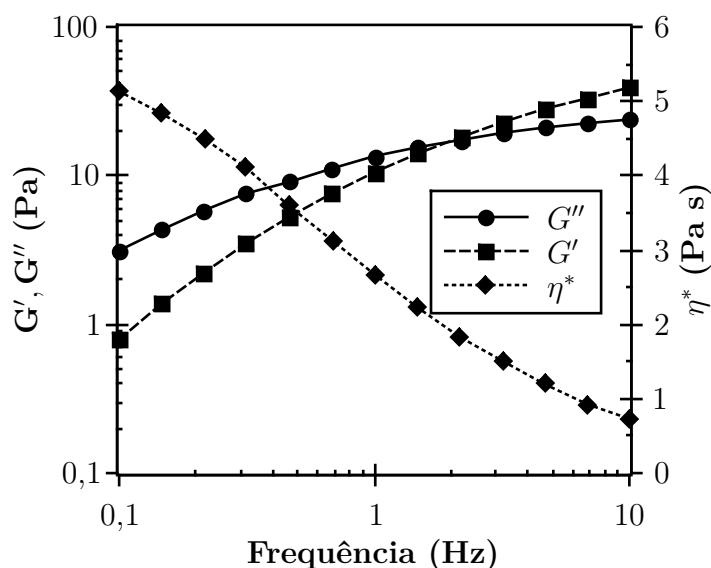
Na indústria de alimentos, a goma Tara é usada como estabilizante e, na maioria dos casos, como substituto de baixo custo ao uso da goma Guar e goma Locusta, contudo, devido à natureza da sua composição química pode ter múltiplas variações nas suas qualidades funcionais, sendo de interesse para usos específicos com a finalidade de melhorar as características dos alimentos processados, desenvolvimento de novos produtos, diminuição do custo de processamento entre outros.

Conseqüentemente, pesquisas são necessárias para esclarecer ainda mais as suas características físico-químicas como estrutura e composição química, concentração crítica, propriedades reológicas sob influência do pH, presença de sais e temperatura.

Na presente pesquisa se investigou às propriedades físico-químicas da goma Tara, considerando diferentes origens da matéria prima. Considerando que outras pesquisas utilizaram a goma Tara comercial bruta, no presente estudo realizou-se a purificação deste biopolímero, considerando que pode existir interferência de outros compostos na medida que na goma comercial permanecem na sua composição quantidades de proteínas, gorduras, cinzas e carboidratos simples.

Nos últimos anos, foram reportadas algumas propriedades reológicas das soluções aquosas de goma Tara comercial, especialmente quanto à sua caracterização viscoelástica. Segundo Wu, Ding, Jia *et al.* (2015), as soluções de goma Tara comercial bruta apresentam propriedades viscosas em baixas concentrações. Segundo os autores, soluções de 1,0% (m/v), o módulo de perda, G'' , é maior do que o módulo de armazenamento, G' , em baixas frequências comportando-se como líquido viscoso, enquanto que nas frequências altas G' passa a ser predominante, apresentando comportamento de gel (Figura 2.1). Esses resultados indicam que as soluções de goma Tara bruta se comportam como solução envelhada até certa frequência, e acima desta a resposta elástica predomina.

Figura 2.1 – Espectro do comportamento mecânico da goma Tara em solução aquosa com concentração de 1% (m/v).



Fonte: Adaptado de Wu, Ding, Jia *et al.* (2015)

A goma Tara comercial bruta em solução aquosa (0,2-1% m/v), foi reportada como tendo comportamento não Newtoniano correspondendo a um fluido pseudoplástico, correlacionado-o ao modelo da Lei da Potência, com a viscosidade aparente aumentando com a concentração (WU; DING; JIA *et al.*, 2015). As galactomananas possuem um grande número de grupos hidroxila na molécula, portanto, em alta concentração formam-se redes mais emaranhadas devido às pontes de hidrogênio (GONG *et al.*, 2012).

Segundo Wu, Ding, Jia *et al.* (2015), as soluções de goma Tara comercial, apresentam estabilidade numa ampla faixa de pH (pH 3-11), no entanto, a viscosidade aparente é afetada pela presença de íons (Ca^{2+} e Na^+). Isto pode ser devido a que a goma Tara tem comportamento de um polieletrólito carregado negativamente, sendo que a forte repulsão eletrostática entre os grupos carregados resulta em uma molécula expandida, sendo que,

a adição de íons positivos é capaz de reduzir a repulsão e a expansão das moléculas, o que conduz a uma redução significativa na viscosidade.

A viscosidade intrínseca da goma Tara bruta em solução aquosa foi reportada como sendo 11,2–14,96 dL g⁻¹ (SITTIKIYOTHIN; TORRES; GONÇALVES, 2005; WU; CUI *et al.*, 2009; NUSSINOVITCH, 1997), e para a goma Tara purificada, pode-se encontrar valores de viscosidade intrínseca de 14,00–16,46 (PICOUT; ROSS-MURPHY; JUMEL *et al.*, 2002; SITTIKIYOTHIN; TORRES; GONÇALVES, 2005).

A partir dos valores da viscosidade intrínseca, é possível determinar a massa molar viscosimétrica, \bar{M}_v . Picout e Ross-Murphy (2007) baseados nas pesquisas de Picout, Ross-Murphy, Jumel *et al.* (2002) e Picout, Ross-Murphy, Errington *et al.* (2001) estabeleceram o coeficiente, $K = 3,72 \cdot 10^{-4}$ dL g⁻¹, e o expoente, $a = 0,74$ para a Equação de M-H-S (Equação 1.8) para a goma Locusta e a goma Tara, encontrando que as gomas pesquisadas e a goma Guar apresentam magnitudes semelhantes para esses parâmetros.

Em relação ao efeito dos sais nas soluções aquosas de goma Tara, Wu, Ding, Jia *et al.* (2015) reportaram que o CaCl₂ comparado com o NaCl produz uma maior diminuição na viscosidade aparente da solução de goma Tara bruta, usando a mesma concentração de sal, o que levou os autores concluir que a goma de Tara bruta em solução pode ser considerada um polieletrólito carregado negativamente.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo Geral

Caracterizar a estrutura das galactomananas da goma Tara e suas propriedades físico-químicas e reológicas em solução aquosa.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a composição química e as características estruturais das galactomananas de Tara.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das soluções aquosas da goma Tara.
- Analisar o comportamento reológico das soluções aquosas da goma Tara em função da concentração de goma, concentração de sais, do pH e temperatura.

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Matéria prima

Para a pesquisa foram utilizadas três fontes de goma Tara comercial bruta: A primeira, aqui codificada como TG-Exandal, Tara gum powder HV, lote: 1098801091620, comercializada por EXANDAL S.A. (Lima - Peru), sem informação sobre a origem geográfica específica (região no Peru). A segunda, codificada como TG-Huánuco, AGLUMIX-01 comercializada por SILVATEAM PERU S.A.C. (Lima - Peru), produto com certificação orgânica e originária da região Huánuco - Peru. A terceira codificada como TG-Ayacucho, split de goma Tara comercializada por G&A AGROPRODUCTS S.A.C. (Lima - Peru), originária da região Ayacucho - Peru. Todas as gomas foram obtidas por separação, mediante processos físicos (moagem e peneirado), a partir do endosperma das sementes de Tara (*Caesalpinia spinosa*), à exceção da TG-Exandal, que sofreu processamento prévio (torrado) na origem.

2.3.2 Purificação da goma Tara

A goma comercial bruta foi purificada por precipitação com isopropanol, segundo a metodologia descrita por Lopes da Silva e Gonçalves (1990). A goma bruta foi dissolvida em água deionizada à temperatura ambiente (concentração da goma 1% em peso), usando agitador mecânico (Quimis modelo Q.235.2, Diadema-SP-Brasil) na velocidade máxima de rotação por uma hora. Posteriormente a solução foi aquecida até 80 °C em banho maria sob agitação por 30 minutos e, em seguida o material não dissolvido e outros polímeros de alta massa molar foram removidos por centrifugação a 14900 xg durante 1 h, a 20 °C usando centrífuga de alta velocidade refrigerada (Himac CR22N, Hitachi Koki Co., Ltd., Tóquio, Japão).

A galactomanana solubilizada presente no sobrenadante foi recuperada por precipitação, adicionando um excesso de dois volumes de isopropanol (referente à solução de galactomanana), sob agitação e deixando repousar durante 30 min. O precipitado fibroso branco formado foi recolhido por filtração sob vácuo com membrana de 45 μm e lavado duas vezes com isopropanol, depois com acetona e finalmente com éter etílico. Após secagem sob vácuo a 30 °C durante 24 h, o precipitado foi moído até se obter um pó fino.

O rendimento do processo de purificação foi calculado como a razão entre a massa

seca da goma purificada e a massa seca da goma comercial de Tara (Equação 2.1).

$$\%Y = \frac{\text{massa seca goma purificada}}{\text{massa seca goma bruta}} 100 \quad (2.1)$$

2.3.3 Preparo de soluções aquosas de goma Tara

Para os ensaios experimentais, a goma purificada (concentração de 1% m/m) foi dissolvida em água deionizada ($\text{pH} = 6,07 \pm 0,15$) sob agitação vigorosa por agitador mecânico de hélice por meia hora, e posteriormente, aquecida até 80°C por 30 minutos em banho maria. As soluções foram resfriadas a 25°C e a água evaporada foi restituída.

Para as determinações a solução de goma foi diluída em água deionizada até atingir a concentração específica para cada ensaio (ver seções 2.3.6 e 2.3.7). Para eliminar as bolhas formadas devido à agitação, a solução foi tratada num banho de ultrassom por 30 min e posteriormente centrifugada por 20 minutos a $14900 \times g$.

2.3.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infra Vermelho (IR)

Os espectros de infravermelho (IR) foram obtidos utilizando o equipamento Spectrum One (Perkin- Elmer Corp), com acessório UATR contendo cristal de ZnSe e diamante. As leituras foram feitas colocando as amostras em pó seco de goma Tara diretamente no cristal e exercendo pressão constante de 130 psi. Os dados foram adquiridos por varredura de número de onda entre $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ usando 20 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas em duplicata e, analisadas com auxílio do programa computacional Fityk (v. 1.3.1)

2.3.5 Determinação da composição monossacarídea da goma Tara

A estrutura da galactomanana da goma Tara purificada foi determinada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), onde os hidrogênios da fração de galactomanana são previamente trocados por deutério, num procedimento de solubilização em D_2O (aproximadamente 1 g L^{-1}), e a solução aquecida a 80°C por 15 minutos. A solução resultante é centrifugada e o sobrenadante condicionado em tubo de vidro (5 mm) específico para RMN. Os espectros de ressonância do próton foram determinados em um equipamento Espectrômetro Bruker Avance III 600MHz do hidrogênio a 600 MHz. Os espectros foram registrados à temperatura de 45°C , utilizado Dimetilsulfóxido (DMSO) para a calibração dos deslocamentos químicos (δ), e expressos em parte por milhão (ppm).

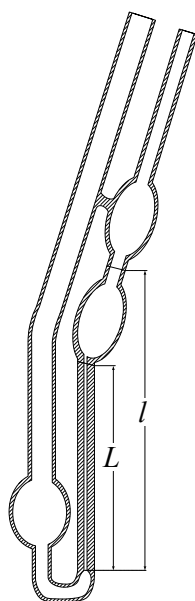
A atribuição dos sinais de prótons e de carbono foi realizada por uma combinação de espectroscopia de 2D COSY (CORrelation SpectroscopY) e HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation). As análises de RMN mono e bidimensionais foram realizadas usando transformada de Fourier, com temperatura de análise de 45 °C.

Os dados foram analisados e correlacionados usando o programa computacional Fityk (v. 1.3.1).

2.3.6 Viscosidade intrínseca da goma Tara em solução aquosa

Para a determinação da viscosidade intrínseca foi utilizado viscosímetro capilar Cannon Fenske No 100 (ISO/DIS 3105, ASTM D2515, Figura 2.2).

Figura 2.2 – Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.



Fonte – Elaborado pelo autor.

O viscosímetro capilar usa o princípio de Hagen-Poiseuille, determinando a viscosidade segundo a Equação 2.2.

$$\eta = \frac{\rho g l R_c^2}{8 v L} \quad (2.2)$$

sendo que g é a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m s}^{-2}$), l altura inicial do fluido, L longitude do capilar, R raio do capilar, e v a velocidade linear.

Os fatores de forma do reômetro podem se agrupar numa constante, k_v , portanto, a viscosidade pode ser expressa pela Equação 2.3, a mesma que será usada na determinação

da viscosidade relativa, η_r , expressa pela Equação 1.5.

$$\eta = k_v \rho t \quad (2.3)$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \simeq \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (1.5)$$

Para a determinação da viscosidade relativa das soluções foi utilizado o viscosímetro capilar Cannon Fenske serie 100, sob taxa de deformação nominal variando entre 84 s^{-1} (para soluções concentradas) até 184 s^{-1} (para água). A determinação da viscosidade intrínseca foi realizada na faixa de viscosidade relativa de aproximadamente $1,2 < \eta_r < 2,0$ (ROBINSON; ROSS-MURPHY; MORRIS, 1982; RAO, 2014) correspondendo a concentrações entre 0,01 – 0,05% m/v. Os ensaios foram realizados com três repetições.

O ajuste das curvas foi realizado com o auxílio do programa computacional Labplot2 (v. 2.4.0)

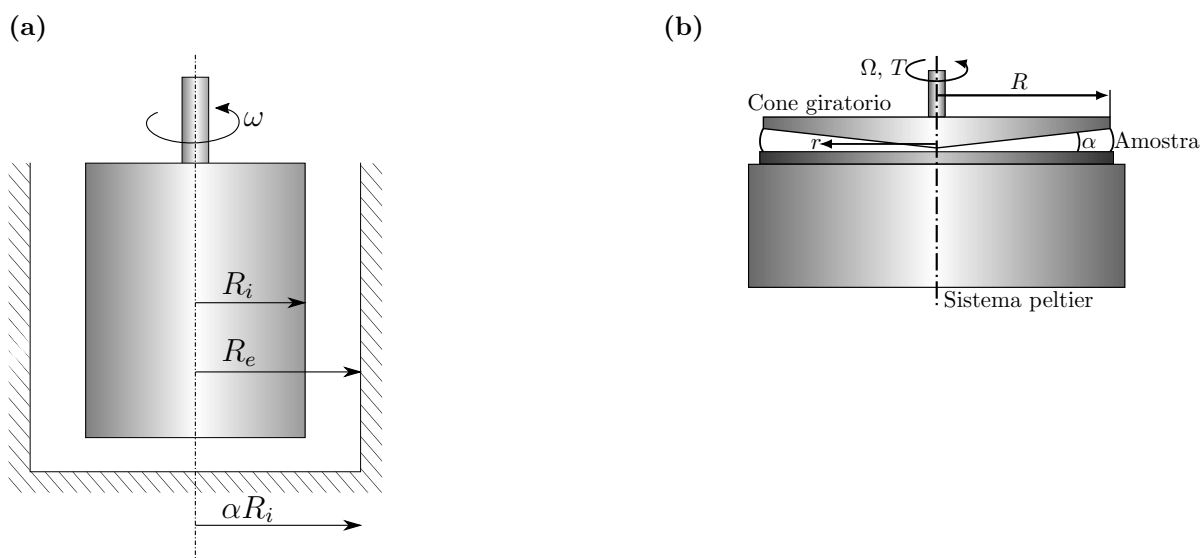
2.3.7 Propriedades reológicas dinâmicas de materiais viscoelásticos

Para determinar as propriedades reológicas (ensaios estacionários e dinâmicos) foi usado um reômetro rotacional AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) provido de um sistema Peltier para o controle da temperatura de medição. Dependendo da concentração da solução foram usados dois dispositivos de medição: para soluções de baixa concentração (até 0,5% m/m) utilizou-se a geometria de cilindros concêntricos (Figura 2.3a) e, para soluções mais concentradas a geometria de cone e placa (cone de aço com 61 mm de diâmetro e *gap* de 52 μm), como mostrado na Figura 2.3(b).

Para analisar o comportamento de soluções diluídas (limite de concentração definida na seção 2.4.3) se determinaram curvas de tensão de cisalhamento em função à taxa de deformação (1 até 1000 s^{-1}) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para as soluções semi-diluídas e concentradas (limites de concentração definidas na seção 2.4.3) se determinaram curvas de viscosidade aparente em função à taxa de deformação ($0,001$ até 1000 s^{-1}).

Os ensaios oscilatórios, visando conhecer as propriedades viscoelásticas da solução aquosa da goma Tara, foram conduzidos usando a geometria de cone e placa. Com a finalidade de determinar a região de viscoelasticidade linear (LVR), se realizaram testes de deformação, usando a frequência de $0,1 \text{ Hz}$, numa faixa de deformação de $1 \cdot 10^{-4}$ até 1 (0,01–100%), a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 2.3 – Configurações geométricas usadas para a caracterização viscoelástica (a) geometria de cilindros concêntricos (b) geometria de cone e placa.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Os espectros mecânicos de G' , G'' e η^* foram determinados em função à frequência numa faixa de $0,0628\text{--}628\text{ rad s}^{-1}$, mantendo a deformação constante.

Todos os experimentos foram conduzidos com três repetições.

2.3.8 Delineamento Experimental

Os experimentos foram realizados segundo um delineamento correlacional, considerando como fatores experimentais a concentração da goma, NaCl, CaCl₂ e pH. As variáveis de resposta são a viscosidade intrínseca $[\eta]$, a concentrações críticas, c^* e c^{**} , comportamento reológico (τ vs $\dot{\gamma}$), viscosidade à taxa de deformação nula, η_0 , energia de ativação e espectros mecânicos das soluções de goma Tara (G' , G'' , η^*).

A viscosidade intrínseca a diferentes temperaturas e os parâmetros derivados da mesma, foram determinados para as amostras de goma Tara de todas as origens estudadas. As concentrações críticas e os demais parâmetros reológicos foram determinados para a TG-Huánuco.

A análise estatística dos dados foi realizada com auxílio do programa computacional RStudio (v. 1.1.463).

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Purificação da goma Tara

A goma Tara comercial bruta (para as diferentes origens), obtida por moagem do endosperma das sementes de Tara (*Caesalpinia spinosa*), apresenta características de pó fino (Figura 2.4a) com umidade média $10,95 \pm 0,52\%$ (b.u.), com pouca variação entre as fontes.

Figura 2.4 – Imagens da (a) goma Tara bruta em pó e (b) precipitado da goma purificada.

(a)



(b)



No processo de purificação da goma Tara usando isopropanol, se obteve um precipitado branco que foi desidratado em estufa a vácuo (Figura 2.4b), posteriormente moído e separado em peneira de 0,35 mm de abertura, com moagens repetidas para o sólido retido. O rendimento obtido foi de $71,2 \pm 2,4\%$, $73,1 \pm 3,1\%$ e $68,2 \pm 4,4\%$, para as TG-Exandal, TG-Huánuco e TG-Ayacucho, respectivamente. Os rendimentos obtidos são próximos ou pouco inferiores a 77% conforme reportado por Lopes da Silva e Rao (1992) para o processo de purificação da goma Locusta.

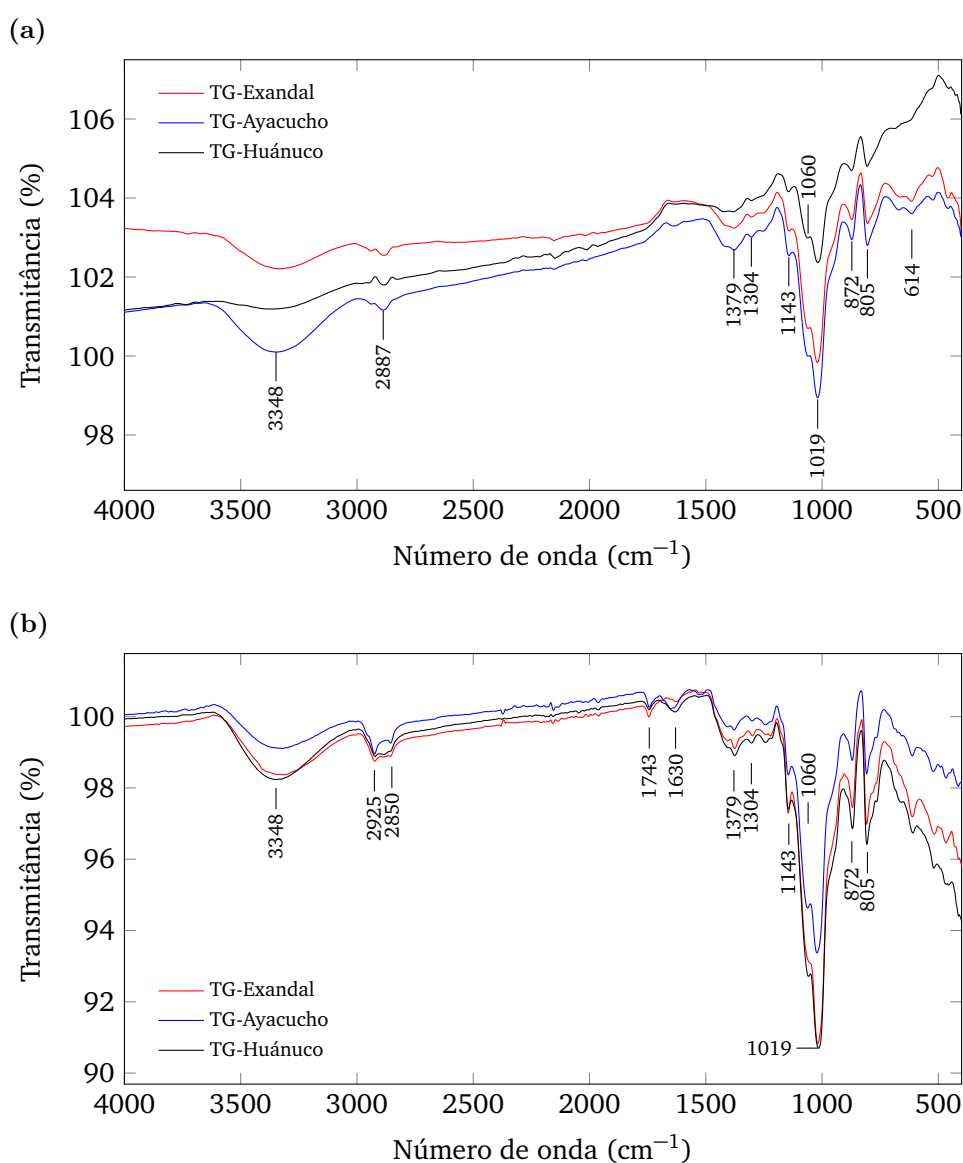
O processo de purificação não modifica estruturalmente às galactomananas. O conteúdo de cinzas e proteínas é drasticamente reduzido pelos processos de centrifugação e purificação com isopropanol e subsequente lavagem com solventes orgânicos, que eliminam praticamente todas as gorduras e fibras da amostra bruta.

2.4.2 Espectroscopia e composição monossacarídica da goma Tara

Os espectros do infravermelho da goma Tara purificada (Figura 2.5a), apresentam bandas de absorção características das galactomananas, sendo que o pico de absorção observado em 3348 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento da hidroxila (O–H) e o pico observado em 2887 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo C–H,

ambos característicos dos anéis dos carboidratos (QIAO *et al.*, 2009; MUDGIL; BARAK; KHATKAR, 2012; WU; DING; HE, 2017; KOUADRI *et al.*, 2018). Os picos detectados em 1300-1400 cm^{-1} indicam que existem grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$ simétrico), com a hipótese de serem devido à presença de ácido urônico nas galactomananas de origem vegetal (QIAO *et al.*, 2009; LI, Q. *et al.*, 2017; RAZAVI *et al.*, 2014). Os picos de absorção em 1143, 1060 e 1019 cm^{-1} , podem ser atribuídos ao estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$, verificando-se a característica estrutural do açúcar como piranose (LI, N. *et al.*, 2013).

Figura 2.5 – Espectro do infravermelho da goma Tara de três diferentes origens: (a) goma purificada, (b) goma bruta.



Fonte – Elaborado pelo autor

A característica estrutural das galactomananas pode ser observada pelos picos de absorção em 872 e 805 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações dos enlaces de α -

D-galactopiranosose e β -D-manopiranosose, respectivamente (WU; DING; HE, 2017; FIGUEIRÓ *et al.*, 2004; KOUADRI *et al.*, 2018; RAZAVI *et al.*, 2014).

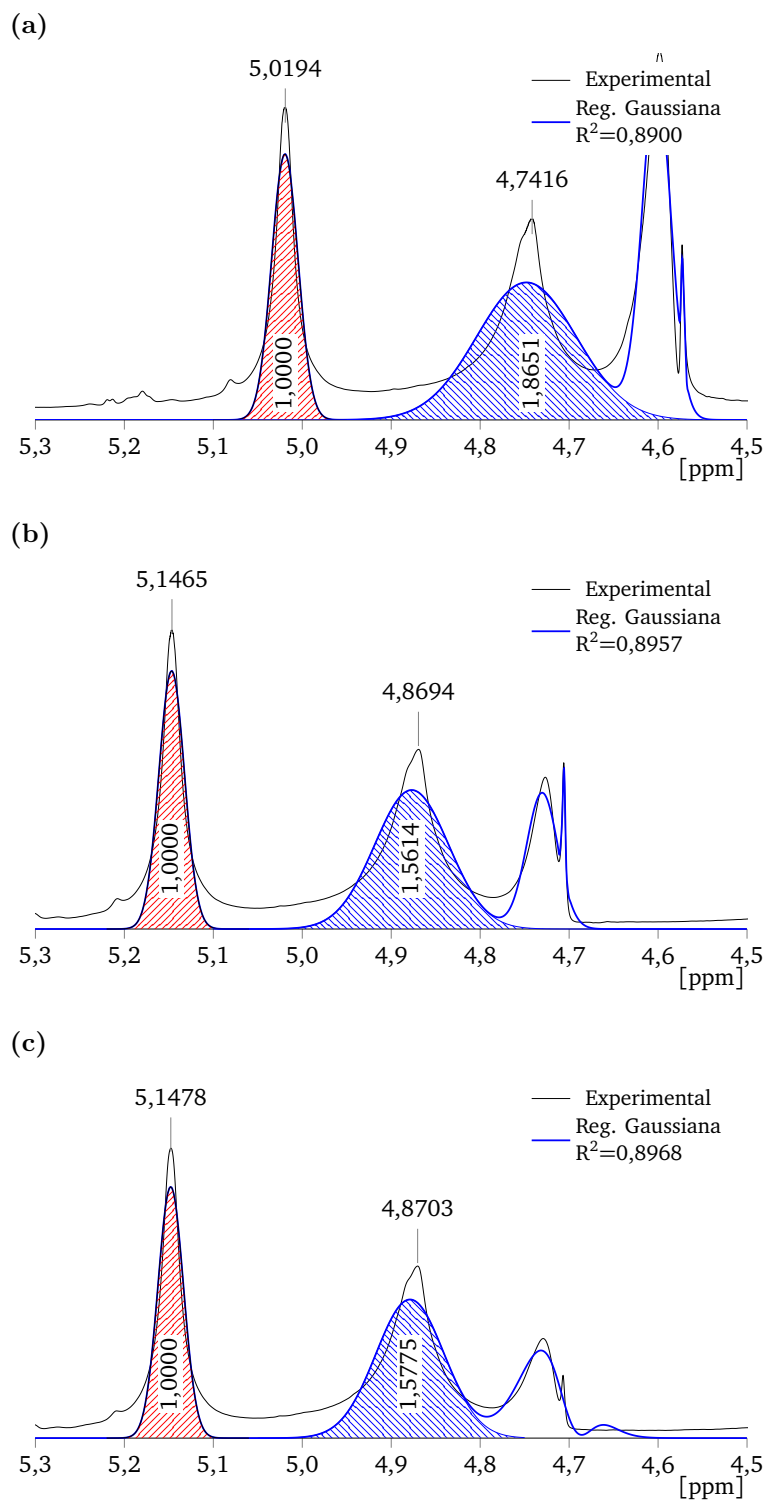
Os espectros das gomas brutas (Figura 2.5b), apresentam as mesmas bandas, o que indica que não houve degradação das galactomananas no processo de purificação, no entanto, os espectros das gomas brutas apresentam banda de absorção em 1630 cm^{-1} , que estaria relacionada às vibrações de estiramento assimétrico do grupo C=O, indicando a presença de amidas na goma bruta (QIAO *et al.*, 2009). Este fato se deve a que a goma bruta possui estruturas proteicas que foram eliminadas pelo processo de purificação com isopropanol.

Para identificar os sinais de α -D-galactopiranosose (Gal) e β -D-manopiranosose (Man) foram realizados experimentos de 2D COSY (CORrelated SpectroscopY) e HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation), que permitem identificar as unidades de α -D-galactopiranosose e β -D-manopiranosose como sendo atribuídas aos deslocamentos químicos dos prótons ^1H de $\delta \sim 5,1$ e $\sim 4,8$ ppm, respectivamente. Resultados similares foram encontrados por Nobre *et al.* (2018) para galactomananas de *Adenantha pavonina* L. com deslocamentos dos prótons ^1H de δ 5,02 e 4,74 ppm para a (Gal) e (Man), respectivamente, e por Vilaró *et al.* (2018) para galactomananas de *Prosopis affinis*, com deslocamentos dos prótons ^1H de δ 4,98 e 4,71 ppm, os quais foram identificados como prótons anoméricos dos resíduos α -D-galactopiranosose e β -D-manopiranosose, respectivamente. Chouana *et al.* (2017), estudando galactomanana de *Astragalus gombo*, relataram deslocamentos dos prótons ^1H de δ 5,21 e 4,94 para a (Gal) e (Man), respectivamente. Em seguida, a determinação da concentração dos monômeros foi obtida ajustando-se os dados experimentais através do modelo gaussiano e determinando-se as áreas relativas dos sinais para ^1H (Gal) e ^1H (Man) conforme mostrado nos espectros de RMN apresentados na Figura 2.6 e no Apêndice A (espectros completos).

A Análise de Variância (nível de significância = 0,05) para a relação Man/Gal entre as temperaturas de extração ($p = 0,8552$) revelaram que estatisticamente, não há diferença significativa entre as temperaturas de extração, no entanto, para as origens das gomas ($p = 0,0036$) indica que há diferença significativa. Podendo-se inferir que a conformação da galactomanana de Tara depende da sua origem, porém, não sofrendo modificações no processo de extração.

Para as amostras analisadas sob as condições experimentais do presente estudo, a relação dos monômeros Man/Gal resultou em $1,85 \pm 0,03$ para a TG-Exandal, $1,54 \pm 0,06$ para a TG-Huánuco e $1,60 \pm 0,02$ para a TG-Ayacucho. A relação encontrada é diferente daquelas reportadas por Morris (1990) (Man/Gal $\sim 2,7 - 3,0$) e Sittikijyothin, Torres e Gonçalves (2005) (Man/Gal $\sim 2,95 \pm 0,04$), as quais foram determinadas por cromatografia gasosa (GC-FID) após hidrólise do polissacarídeo e conversão dos monossacarídeos obtidos em acetatos de alditol. Muschin e Yoshida (2012) determinaram a relação Man/Gal $\sim 2,88$

Figura 2.6 – Espectro de RMN da goma Tara de três diferentes origens purificadas a 80 °C: (a) TG-Exandal; (b) TG-Huánuco e; (c) TG-Ayacachucho.



Fonte – Elaborado pelo autor

por ^1H RMN, no entanto, as amostras foram hidrolisadas numa solução de H_2SO_4 e neutralizada com NaHCO_3 e posteriormente dialisada. As diferenças encontradas nos valores poderiam ser explicadas pelas distintas origens das matérias primas, mas também pelas variações apresentadas entre os processos de obtenção da goma bruta nos diferentes trabalhos.

Cabe ressaltar que a técnica de RMN é de natureza não destrutiva dos analitos, motivo pelo qual não faria sentido realizar hidrólise prévia das amostras e nem a diálise, fato este que poderia explicar a variação configuracional das amostras. Portanto, as diferenças encontradas na razão Man/Gal podem ser fruto das técnicas de preparo do analito.

2.4.3 Propriedades macromoleculares da goma Tara em solução aquosa

Densidade e volume específico de soluções aquosas de goma Tara.

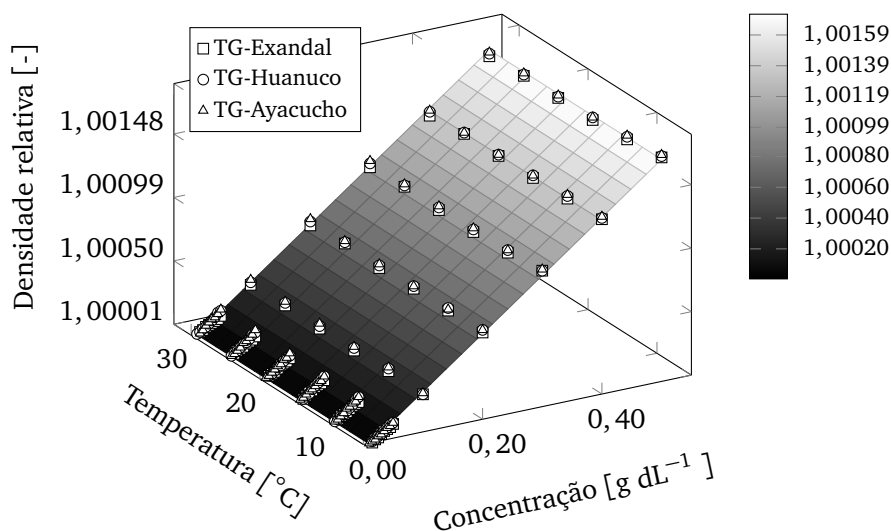
Previamente foi determinada a densidade das soluções da goma em função da temperatura (5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C) usando o medidor de densidade DMA 4500M (Anton Paar). Para analisar a influência da temperatura e concentração, os resultados foram expressos em função da densidade relativa (ρ_r), usando a água como fluido de referência. A través da Figura 2.7 pode-se concluir que a temperatura não influencia na densidade relativa da solução, na faixa de temperatura estudada, ainda que influencie na densidade, considerando que a densidade do solvente (água) é influenciada pela temperatura e o polímero acompanha esta mudança. Pode-se observar também que a densidade relativa aumenta linearmente com o aumento da concentração de polímero na solução.

Como evidenciado pela Figura 2.7 e a Equação 2.4 ($R^2=0,9991$), a densidade relativa não é significativamente influenciada pela temperatura, mas apresenta relação linear com a concentração.

$$\rho_r = 0,99997 + 0,00351 [c(\text{dL g}^{-1})] - 0,0000000099 [T(^{\circ}\text{C})] \quad (2.4)$$

O volume específico parcial, \bar{v} , da solução aquosa de goma Tara calculado de acordo com a Equação 1.12, apresentou variação com a temperatura como apresentado na Figura 2.8. Este comportamento pode ser correlacionado pelo modelo polinomial de terceira ordem (Equação 2.5), com a temperatura expressa em °C (Equação 2.6), sendo representativo para todas as amostras de goma Tara estudadas. Para temperatura de 25 °C resultou em um valor de $0,6509 \pm 0,0001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, próximo à $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valor usualmente

Figura 2.7 – Densidade relativa da goma Tara sob influência da temperatura e a concentração

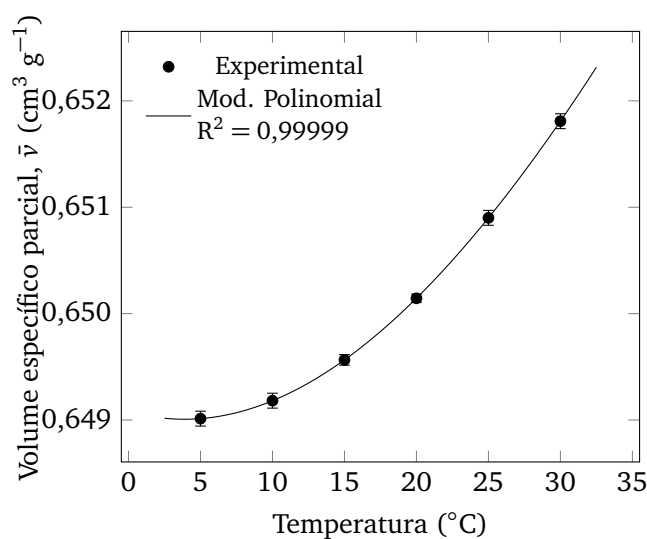


Fonte – Elaborado pelo autor

atribuído aos polissacarídeos em solução aquosa (DURCHSCHLAG; ZIPPER, 1997).

$$0,649 - 3,866 \cdot 10^{-5} T + 5,135 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,718 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.5)$$

Figura 2.8 – Volume específico parcial da solução aquosa de goma Tara em função da temperatura



Fonte – Elaborado pelo autor

$$\bar{v} = 0,6491 - 3,8658 \times 10^{-5} T + 5,1352 \times 10^{-6} T^2 - 2,7182 \times 10^{-8} T^3 \quad (2.6)$$

Viscosidade intrínseca de soluções aquosas de goma.

O valor da viscosidade intrínseca foi determinado usando os modelos de Huggins (Equação 1.6) e Kraemer (Equação 1.7), para a goma comercial bruta e para a goma purificada. Os resultados são apresentados no Apêndice B mostrando os gráficos usados para a determinação da viscosidade intrínseca nas temperaturas de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C para as gomas de Tara purificadas: TG-Exandal (Figura B.1), TG-Huánuco (Figura B.2) e TG-Ayacucho (Figura B.3). Para a goma bruta é apresentado na Figura B.4.

Nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, pode-se constatar que o modelo de Huggins obteve melhor ajuste. Também pode-se evidenciar variabilidade dos dados para o modelo de Kraemer, de modo similar ao reportado por Gillet *et al.* (2017) para galactomananas de goma Locusta. Este fato pode ser explicado considerando que mesmo soluções diluídas podem apresentar comportamento pseudoplástico, onde as partículas enoveladas podem deformar-se e alongar-se na direção do fluxo e/ou as partículas aglomeradas podem se dissociar influenciando o comportamento reológico da solução.

Tabela 2.1 – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Exandal a diferentes temperaturas.

Temp (°C)	Método de Huggins			Método de Kraemer		
	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k' (média \pm DP)	R ²	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k'' (média \pm DP)	R ²
5	14,640 \pm 0,130	0,7423 \pm 0,0320	0,9952	15,146 \pm 0,107	0,0104 \pm 0,0152	0,0646
10	14,333 \pm 0,155	0,6267 \pm 0,1552	0,9896	14,630 \pm 0,144	0,0253 \pm 0,0212	0,1626
15	13,211 \pm 0,066	0,7552 \pm 0,0195	0,9982	13,605 \pm 0,102	0,0315 \pm 0,0181	0,3113
20	12,845 \pm 0,053	0,8391 \pm 0,0169	0,9989	13,304 \pm 0,094	0,0668 \pm 0,0179	0,6878
25	12,396 \pm 0,143	0,7715 \pm 0,0467	0,9896	12,749 \pm 0,120	0,0463 \pm 0,0245	0,3525
30	12,089 \pm 0,098	0,7668 \pm 0,0333	0,9945	12,431 \pm 0,073	0,0447 \pm 0,0157	0,5519
25*	11,067 \pm 0,690	0,7924 \pm 0,2301	0,9896	11,462 \pm 0,690	0,0337 \pm 0,1310	0,2500

* Corresponde à goma bruta

Fonte – Elaborado pelo autor

As propriedades da goma Tara são influenciadas pela sua origem, de modo que pode-se constatar que a TG-Ayacucho possui a maior viscosidade intrínseca e a TG-Exandal a menor (Tabela 2.4). As amostras estudadas não apresentaram correlação entre a viscosidade intrínseca e o grau de substituição na cadeia da galactomanana (Gal/Man).

Na literatura científica, os valores da viscosidade intrínseca são frequentemente determinados e apresentados a temperatura de 25 °C (Tabela 2.4), destacando-se que o valor da viscosidade intrínseca determinada pelo modelo de Huggins para as gomas Tara das origens estudadas, variou entre 12,40–14,05 dL g⁻¹. Para goma Tara purificada Picout, Ross-Murphy, Jumel *et al.* (2002) determinaram $[\eta] = 14,0$ dL g⁻¹ e Sittikijyothin, Torres e Gonçalves (2005) encontraram $[\eta] = 16,46$ dL g⁻¹, ambos medidos a 25 °C. Para a

Tabela 2.2 – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Huánuco a diferentes temperaturas.

Temp (°C)	Método de Huggins			Método de Kraemer		
	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k' (média \pm DP)	R ²	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k'' (média \pm DP)	R ²
5	15,224 \pm 0,171	0,7401 \pm 0,0384	0,9935	15,945 \pm 0,108	0,0153 \pm 0,0101	0,1656
10	14,887 \pm 0,140	0,7640 \pm 0,1400	0,9955	15,525 \pm 0,104	0,0057 \pm 0,0132	0,0265
15	14,309 \pm 0,201	0,8639 \pm 0,0532	0,9916	14,939 \pm 0,139	0,0518 \pm 0,0199	0,5142
20	13,856 \pm 0,130	0,8751 \pm 0,0364	0,9961	14,417 \pm 0,104	0,0700 \pm 0,0163	0,7479
25	13,288 \pm 0,102	0,8971 \pm 0,0307	0,9973	13,954 \pm 0,089	0,0618 \pm 0,0147	0,7369
30	13,174 \pm 0,059	0,8256 \pm 0,0174	0,9989	13,572 \pm 0,129	0,0670 \pm 0,0226	0,5837
25*	12,870 \pm 0,086	0,8353 \pm 0,0263	0,9975	13,414 \pm 0,044	0,0529 \pm 0,0078	0,8780

* Corresponde à goma bruta

Fonte – Elaborado pelo autor**Tabela 2.3** – Parâmetros de Huggins e Kramer para a TG-Ayacucho a diferentes temperaturas.

Temp (°C)	Método de Huggins			Método de Kraemer		
	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k' (média \pm DP)	R ²	$[\eta]$ (média \pm DP) (dL g ⁻¹)	k'' (média \pm DP)	R ²
5	17,472 \pm 0,282	0,8101 \pm 0,0529	0,9917	18,532 \pm 0,116	0,0086 \pm 0,0101	0,0922
10	17,095 \pm 0,274	0,7997 \pm 0,2737	0,9913	18,254 \pm 0,120	0,0202 \pm 0,0106	0,3299
15	15,190 \pm 0,292	1,0874 \pm 0,0784	0,9914	16,612 \pm 0,133	0,0713 \pm 0,0157	0,7727
20	14,255 \pm 0,192	1,2066 \pm 0,0597	0,9961	15,664 \pm 0,125	0,1114 \pm 0,0171	0,8813
25	14,050 \pm 0,116	1,2777 \pm 0,0381	0,9986	15,142 \pm 0,233	0,1863 \pm 0,0361	0,7865
30	13,924 \pm 0,290	1,2360 \pm 0,0948	0,9907	15,473 \pm 0,099	0,1076 \pm 0,0138	0,9139
25*	13,834 \pm 0,085	1,1602 \pm 0,0272	0,9991	14,892 \pm 0,141	0,1378 \pm 0,0217	0,8797

* Corresponde à goma bruta

Fonte – Elaborado pelo autor

goma Tara bruta Wu, Cui *et al.* (2009) encontraram valores para a viscosidade intrínseca de 14,55 \pm 0,07 dL g⁻¹ nessa mesma temperatura. As diferenças apresentadas entre as amostras podem ser atribuídas às características próprias da matéria prima, ao grau de extração da goma e à técnica de medição usada.

Baseando-se na teoria interpretativa dos valores do coeficiente de Huggins (k' , Equação 1.6), o qual nas amostras estudadas encontram-se na faixa de 0,77–1,28 (determinados a 25 °C), pode-se inferir que as moléculas de galactomananas da goma Tara em solução aquosa diluída interagem entre si, formando agregados.

As massas molares viscosimétricas médias da goma Tara purificada ($\bar{M}_v = 1293 - 1532$ kDa), são próximas à 1519 kDa, reportadas por Wu, Ding e He (2017) para a goma Tara. O raio hidrodinâmico, R_H é diretamente proporcional ao aumento na massa molar.

Tabela 2.4 – Parâmetros físico-químicos a 25 °C da goma Tara de três diferentes origens (média \pm DP).

Parâmetro	TG-Exandal	TG-Huanuco	TG-Ayacucho
Viscosidade intrínseca (Método de Huggins)			
$[\eta]$, dL g ⁻¹	12,396 \pm 0,143	13,288 \pm 0,102	14,050 \pm 0,116
k'	0,7715 \pm 0,0467	0,8971 \pm 0,0307	1,2777 \pm 0,0381
Massa molar viscosimétrica média			
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.8)*	1293	1503	1532
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.9)**	2195	2546	2631
Propriedades hidrodinâmicas			
V_s , cm ³ g ⁻¹ (Eq. 1.10)	495	554	562
$V \cdot 10^{-15}$, cm ³ (Eq. 1.11)	1,07	1,38	1,43
R_H , nm (Eq. 1.11)	77	84	85
R_G , nm (Eq. 1.14)	73	79	80
$D_0 \cdot 10^{-12}$, m ² s ⁻¹ (Eq. 1.15)	3,20	2,93	2,90

* Determinado usando as constantes descritas por Picout e Ross-Murphy (2007).

** Determinado usando a relação de Doublier e Launay (1981), com κ : 0,3509, 0,3937 e 0,3846 para a TG-Exandal, TG-Huánuco e TG-Ayacucho respectivamente.

Fonte – Elaborado pelo autor

Masuelli (2015) reportou o valor do R_H da goma Tara como sendo 63,02 nm, que é ligeiramente inferior ao determinado no presente estudo (Tabela 2.4). Pode-se observar também o comportamento do coeficiente de difusão a concentração zero, é inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

As tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, mostram que os valores da viscosidade intrínseca da goma Tara, determinado pelo método de Huggins, apresentam redução com o aumento da temperatura, verificando-se comportamento sigmoidal. Portanto, os dados podem ser correlacionados através do modelo de regressão de Boltzmann (Equação 2.7), o mesmo que tem sido usado para explicar o comportamento de algumas soluções na biologia molecular (DUBOIS; OUANOUNOU; ROUZAIRE-DUBOIS, 2009; BRUNCHI; MORARIU; BERCEA, 2014).

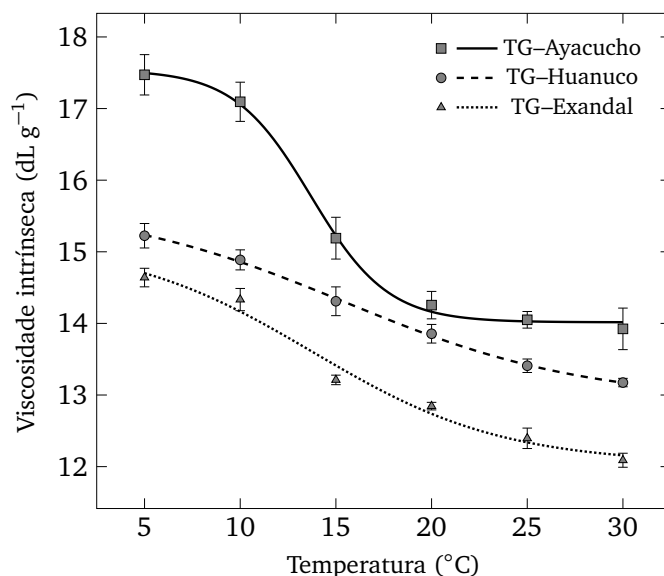
$$[\eta] = [\eta]_{T \rightarrow \infty} + \frac{[\eta]_{T \rightarrow 0} - [\eta]_{T \rightarrow \infty}}{1 + \exp\left(\frac{T - T_o}{dx}\right)} \quad (2.7)$$

sendo que $[\eta]_{T \rightarrow 0}$ é a viscosidade intrínseca a temperatura próxima a zero, $[\eta]_{T \rightarrow \infty}$ é a viscosidade intrínseca a valores altos de temperatura, T_o Temperatura no valor médio entre as viscosidades intrínsecas máxima e mínima e dx é a tangente da curva da viscosidade

intrínseca vs temperatura à T_o .

A equação de Boltzmann ofereceu bom ajuste ao representar o comportamento da viscosidade intrínseca sob influência da temperatura (Figura 2.9), para a qual temperaturas inferiores a 10 °C a viscosidade da solução polimérica é influenciada pela temperatura praticamente na mesma ordem de grandeza que a viscosidade da água. Neste sentido, a contribuição do polímero para a viscosidade da solução resulta ser quase constante nas temperaturas inferiores a 10 °C. Para temperaturas entre 10 °C e 25 °C pode-se observar que a viscosidade da solução polimérica é influenciada aumentando o coeficiente angular $\frac{d[\eta]}{dT}$ (que pode ser considerado como a taxa de aumento da viscosidade intrínseca) até T_o , a partir do qual começa a decrescer. Para temperaturas superiores a 25 °C a contribuição do polímero para a viscosidade da solução torna-se quase constante (exceto TG-Huanuco). Os parâmetros da equação de Boltzmann para as três origens de goma Tara estudadas são apresentados na Tabela 2.5.

Figura 2.9 – Influência da temperatura na viscosidade intrínseca determinada pelo método de Huggins.



Fonte – Elaborado pelo autor

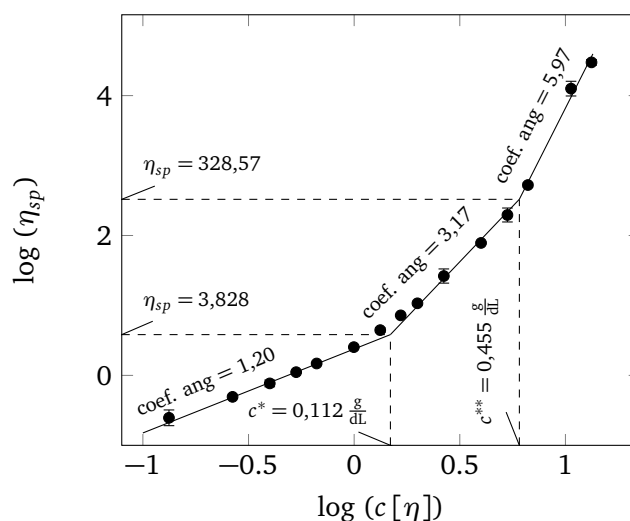
Conforme a metodologia descrita por Morris *et al.* (1981), foram determinadas as duas concentrações críticas ($c^* = 0,112 \text{ dL g}^{-1}$ e $c^{**} = 0,455 \text{ dL g}^{-1}$), que limitam os regimes: diluído ($c < c^*$), semi-diluído ($c^* < c < c^{**}$) e concentrado ($c > c^{**}$). Na Figura 2.10 pode-se observar que em soluções diluídas o aumento da viscosidade com a concentração é menor do que em soluções semi-diluídas, sendo muito maior para as soluções concentradas, o que também é evidenciado pelos coeficientes angulares dos três regimes referidos. Sittikijyothin, Torres e Gonçalves (2005) determinaram somente a segunda concentração crítica para goma Tara purificada de $c^* \sim 0,47\%$ (m/v), reportando

Tabela 2.5 – Parâmetros da equação de Boltzmann para a viscosidade intrínseca da goma Tara de três diferentes origens (média \pm DP)

	TG-Exandal	TG-Huánuco	TG-Ayacucho
$[\eta]_{T \rightarrow 0}$ (dL g ⁻¹)	15,154 \pm 0,849	15,679 \pm 0,221	17,542 \pm 0,124
$[\eta]_{T \rightarrow \infty}$ (dL g ⁻¹)	12,042 \pm 0,363	12,919 \pm 0,141	14,016 \pm 0,068
T_o (°C)	13,806 \pm 2,896	15,453 \pm 0,856	13,693 \pm 0,332
dx (dL g ⁻¹ °C ⁻¹)	4,977 \pm 2,846	6,345 \pm 1,145	2,010 \pm 0,2892

Fonte – Elaborado pelo autor

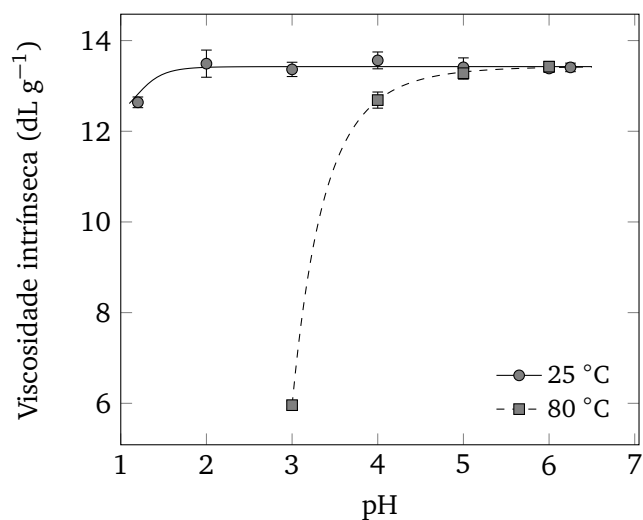
que tiveram dificuldades para conseguir determinar a primeira concentração crítica.

Figura 2.10 – Concentração crítica a 25 °C da TG-Huánuco em solução aquosa

Fonte – Elaborado pelo autor

Foi avaliada também a influência do pH na viscosidade intrínseca, a qual indiretamente pode se referir ao grau de hidrólise ácida do polímero. As soluções aquosas de goma Tara apresentam pequeno incremento do pH como o aumento da concentração, obtendo-se uma média de pH de $6,15 \pm 0,132$ para todas às concentrações estudadas. Por tanto, preparou-se soluções aquosas da goma a diferentes pH (1,2 até 6) usando ácido clorídrico como acidulante. Foram avaliadas duas condições: sem tratamento térmico (temperatura ambiente 25 °C) e com aquecimento a 80 °C por 30 minutos; as medições foram realizadas após 24 horas de repouso para ambas condições. Os resultados são apresentados na Figura 2.11 e na Tabela 2.6, de onde pode-se afirmar que o meio ácido de pH 6 até pH 2 não influencia significativamente na variação da viscosidade intrínseca, observando-se alguma degradação a pH 1,2.

Entretanto, o tratamento térmico combinado com o meio ácido (até pH 4) consegue degradar a goma, como mostrado na Figura 2.11. Vale ressaltar que as medições a pH 1,2

Figura 2.11 – Viscosidade intrínseca da TG-Huánuco sob influência do pH com e sem tratamento térmico

Fonte – Elaborado pelo autor

e 2 não puderam ser feitas devido à completa hidrólise do material. Os tratamentos a pH 5 e 6 não foram afetadas pelo tratamento combinado do ácido e a temperatura.

Tabela 2.6 – Efeito do pH na viscosidade intrínseca com e sem tratamento térmico

pH	$[\eta]$ dL g ⁻¹	
	Sem aquecimento 25 °C	Tratamento 80 °C
1,2	12,638 ± 0,118 ^b	-
2,0	13,491 ± 0,220 ^a	-
3,0	13,365 ± 0,158 ^a	5,959 ± 0,082 ^c
4,0	13,563 ± 0,186 ^a	12,688 ± 0,178 ^b
5,0	13,410 ± 0,208 ^a	13,281 ± 0,131 ^a
6,0	13,385 ± 0,085 ^a	13,425 ± 0,115 ^a

^{a,b,c}Letras iguais indicam que não existe diferença significativa ($\alpha = 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte – Elaborado pelo autor

2.4.4 Comportamento reológico da goma Tara em solução aquosa

Segundo a metodologia descrita na seção 2.3.7, usou-se a geometria de cilindros concêntricos para soluções de goma com concentração inferior a 0,5% m/m, e para as concentrações superiores foi utilizada a geometria de cone e placa. As soluções estudadas

foram classificadas como: soluções diluídas (concentração $\leq 0,1\%$ m/m), semi-diluídas ($0,1\% < c < 0,5\%$ m/m) e concentradas (concentração $\geq 0,5\%$ m/m).

Propriedades reológicas em ensaios estáticos

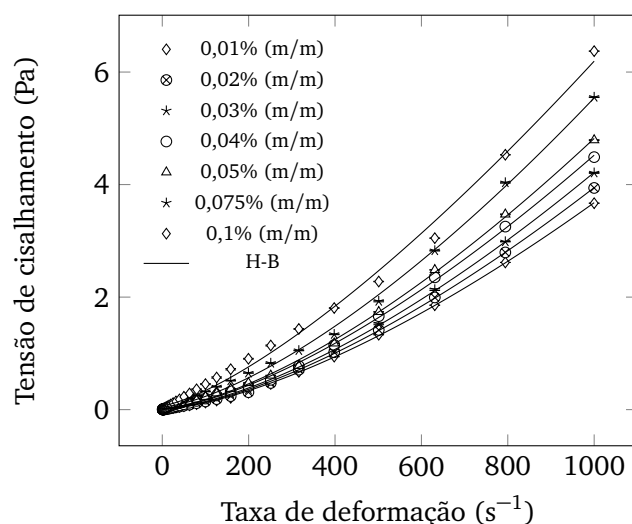
Soluções diluídas

A concentração da goma Tara na solução influenciou no comportamento reológico, assim, em concentrações diluídas (menor que $0,1 \text{ g dL}^{-1}$) pode ser representado pelo modelo de Herschel-Bulkley (Equação 2.8). Embora apresente uma tensão inicial (τ_0), esta resulta ser muito pequena, como apresentado na Tabela 2.7, portanto, pode-se inferir que soluções diluídas da goma Tara apresentam comportamento dilatante ($n > 1$), apresentando aumento da viscosidade aparente com aumento da taxa de deformação. Nesta condição, o aumento da tensão de cisalhamento provoca contato direto entre as moléculas da goma e, conseqüentemente, aumento da viscosidade aparente.

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

sendo que, τ_0 é a tensão inicial de escoamento, k o coeficiente de consistência e n o índice de comportamento.

Figura 2.12 – Aproximação ao modelo reológico Herschel-Bulkley para as soluções de TG-Huánuco a baixa concentração determinado a 25°C



Fonte – Elaborado pelo autor

Pode-se observar na Tabela 2.7 que o coeficiente de consistência aumenta com o aumento na concentração da goma. Nas concentrações muito baixas a solução tem comportamento de uma dispersão e, à medida que aumenta a concentração, as cadeias polissacarídicas da goma Tara tendem a formar uma rede, entrelaçando uma cadeia com a

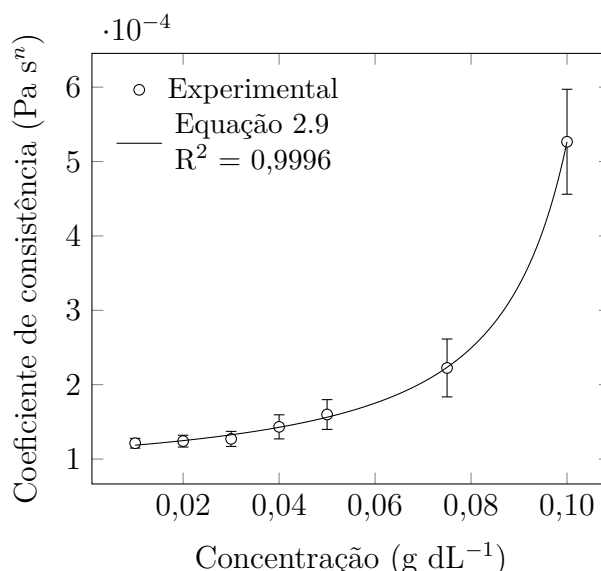
Tabela 2.7 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para soluções diluídas de TG-Huánuco a 25 °C

Conc. (% m/m)	τ_0 (Pa)	k (Pa s ⁿ)	n	R ²
0,01	0,0058 ±0,0027	(1,213 ±0,065)·10 ⁻⁴	1,4937 ±0,00797	0,9996
0,02	0,0092 ±0,0034	(1,241 ±0,079)·10 ⁻⁴	1,5005 ±0,00947	0,9997
0,03	0,0140 ±0,0045	(1,271 ±0,101)·10 ⁻⁴	1,5065 ±0,01176	0,9991
0,04	0,0226 ±0,0062	(1,433 ±0,162)·10 ⁻⁴	1,4994 ±0,01468	0,9986
0,05	0,0254 ±0,0083	(1,599 ±0,200)·10 ⁻⁴	1,4923 ±0,01852	0,9978
0,075	0,0473 ±0,0136	(2,225 ±0,389)·10 ⁻⁴	1,4641 ±0,02589	0,9956
0,10	0,0700 ±0,0309	(5,266 ±0,706)·10 ⁻⁴	1,3552 ±0,07866	0,9893

Fonte – Elaborado pelo autor

outra (MORRIS *et al.*, 1981). Este comportamento pode ser modelado usando a equação exponencial com três parâmetros (Equação 2.9), pelo qual o crescimento é menor em concentração baixa e maior em altas concentrações, como pode ser verificado na Figura 2.13.

$$k = 6,574 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-0,07412}{c - 0,13562}\right) \quad (2.9)$$

Figura 2.13 – Variação do coeficiente de consistência frente à concentração em soluções de goma Tara determinado a 25 °C

Fonte – Elaborado pelo autor

Soluções semidiluídas e concentradas

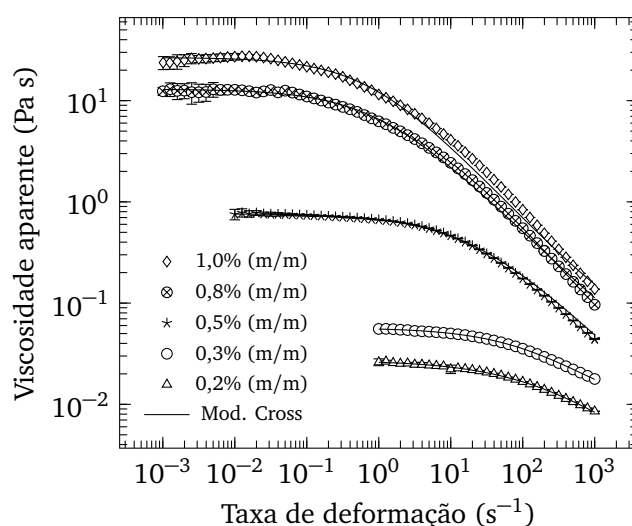
O comportamento reológico das soluções semidiluídas e concentradas de goma Tara, pode ser representado pelo modelo de Cross (Equação 2.10) como apresentado na Figura 2.14 para as concentrações de 0,2–1,0% m/m. Pode-se observar um platô New-

toniano nas baixas taxas de deformação, também conhecido como viscosidade a taxa de deformação nula, η_0 . Nas soluções semidiluídas, somente é possível visualizar este platô a partir da taxa de deformação 1 s^{-1} , devido à sensibilidade do reômetro utilizado para a presente pesquisa. Pode-se constatar também um comportamento pseudoplástico à medida que a taxa de deformação é aumentada, o que é evidenciado pelo índice de comportamento da Equação de Cross ($0 < m < 1$). Organizando os dados numa curva mestra, segundo a metodologia descrita por Lopes da Silva e Rao (1992), observa-se que os dados se sobrepõem, demonstrando o mesmo comportamento (Figura 2.15, onde $\dot{\gamma}$ é 10% da faixa da taxa de deformação).

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\alpha \dot{\gamma})^m} \quad (2.10)$$

sendo que, η_∞ é a viscosidade a taxa de deformação infinita, η_0 a viscosidade a taxa de deformação nula, α a constante de tempo (relacionado ao tempo de relaxação) e m o expoente adimensional.

Figura 2.14 – Aproximação ao modelo de Cross das soluções semidiluídas e concentradas de TG-Huánuco a 25°C , para diversas concentrações

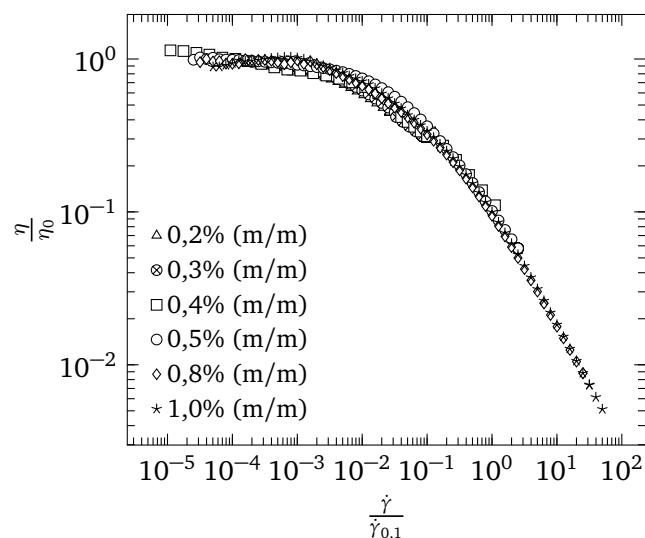


Fonte – Elaborado pelo autor

A Figura 2.16 apresenta aumento significativo do valor de η_0 com a concentração da goma Tara. Esses valores são apresentados na Tabela 2.8, e podem ser correlacionadas usando a equação de Chapman (Equação 2.11).

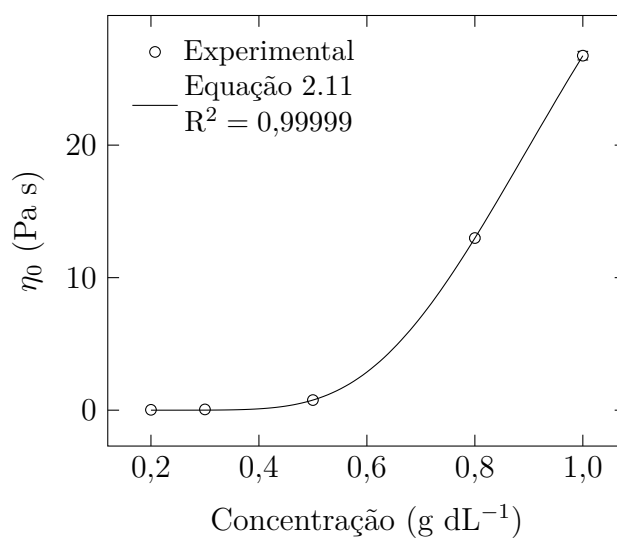
O valor de α , da equação de Cross (Equação 2.10), é frequentemente associado ao tempo de relaxação, com base na mudança do comportamento da curva, considerando que matematicamente, esse valor representaria o ponto de inflexão da curva. No entanto,

Figura 2.15 – Curva mestra do comportamento das soluções concentradas de TG-Huánuco à 25 °C, para diversas concentrações



Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 2.16 – Correlação de η_0 em função da concentração da TG-Huánuco a 25 °C



Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 2.8 – Parâmetros do modelo de Cross para diferentes concentrações de TG-Huánuco a 25 °C

Conc. (% m/m)	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	α (s)	m	R ²
0,2	0,0272 ±0,0003	(8,941 ±1,650)·10 ⁻⁴	0,0050 ±0,0001	0,5800 ±0,0434	0,9978
0,3	0,0570 ±0,0002	(6,660 ±0,889)·10 ⁻³	0,0066 ±0,0003	0,6791 ±0,0167	0,9986
0,5	0,7627 ±0,0030	(9,620 ±0,715)·10 ⁻²	0,0533 ±0,0020	0,6770 ±0,0156	0,9990
0,8	12,989 ±0,1084	(1,079 ±0,948)·10 ⁻¹	1,0208 ±0,0536	0,7025 ±0,0253	0,9964
1,0	26,751 ±0,3237	(3,555 ±2,907)·10 ⁻¹	1,3554 ±0,0985	0,7570 ±0,0396	0,9924

Fonte – Elaborado pelo autor

devido à dificuldade em determinar experimentalmente valores a altas taxas de deformação (superiores a 1000 s⁻¹), o tempo de relaxação determinado por este método seria meramente referencial.

$$\eta_0 = 54,53128 [1 - \exp(-3,4179 c)]^{21,36798} \quad (2.11)$$

Efeito da temperatura

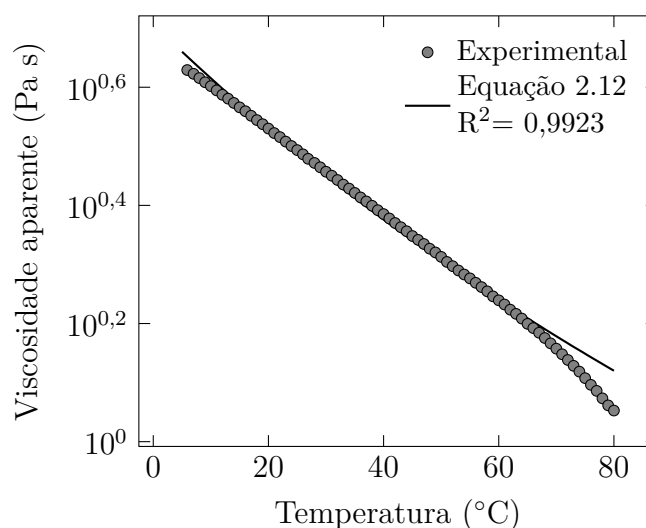
Foi avaliada também a influência da temperatura nas soluções aquosas de goma Tara, na qual a variação da viscosidade com a temperatura pode ser modelada usando uma expressão tipo Arrhenius (Equação 2.12), onde a temperatura de referência foi assumida como sendo a mediana da faixa de temperaturas estudada (PELEG, 2018; TELIS *et al.*, 2007).

$$\eta = \eta_{ref} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (2.12)$$

sendo que, η_{ref} é a viscosidade de referência determinada na temperatura de referência (T_r), E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

Para uma solução aquosa de goma Tara 1% m/m, a Equação de Arrhenius resulta modelar eficientemente o comportamento para uma faixa de temperatura de 5 até ~60 °C (Figura 2.17). Pode-se observar um desvio desse comportamento a partir de ~60 °C, o qual pode ser devido às características do equipamento utilizado onde, embora tenha sido usado um dispositivo para bloqueio da evaporação, foi inevitável a perda de umidade, e consequentemente alteração da amostra.

Para os outros ensaios, foram preparadas soluções aquosas de goma Tara com concentrações na faixa de 0,1 – 1,2 % m/m, determinando-se a viscosidade aparente na faixa de temperatura de 5–40 °C, fixando a taxa de deformação em 10 s⁻¹. Os parâmetros de ajuste obtidos da Equação 2.12 são apresentados Tabela 2.9, onde pode-se verificar

Figura 2.17 – Viscosidade aparente em função da temperatura para a TG-Huánuco a 1% de concentração

Fonte – Elaborado pelo autor

diferença significativa entre as energias de ativação das soluções semidiluídas e as concentradas (com $\alpha = 0,05$). Esta diferença pode ser constatada visualmente na Figura 2.18.

Tabela 2.9 – Parâmetros da Equação de Arrhenius para a TG-Huánuco sob efeito da temperatura

Conc. (% m/m)	η_{ref} (Pa s ¹)	E_a (média±DP) (J mol ⁻¹)	R ²
0,1	0,0058	21039±238 ^a	0,9945
0,2	0,0246	21793±926 ^a	0,9992
0,3	0,0812	22864±440 ^a	0,9866
0,4	0,2430	21174±75 ^a	0,9996
0,5	0,5212	18405±53 ^a	0,9997
0,6	1,2073	13591±251 ^b	0,9886
0,8	2,7541	12212±132 ^{bc}	0,9961
1,0	4,0723	10537±74 ^{bc}	0,9984
1,2	6,8451	8998±86 ^c	0,9969

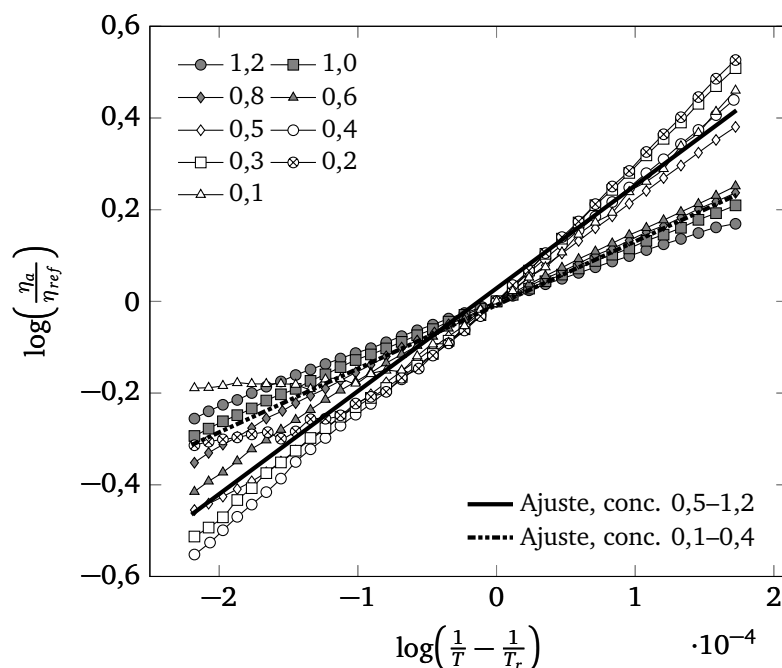
^{a,b,c}Letras iguais indicam que não existe diferença significativa ($\alpha = 0,05$) conforme ao teste de Tukey.

A faixa de temperaturas analisada foi de 5–40 °C, com $T_r = 20$ °C.

Fonte – Elaborado pelo autor

Em baixas temperaturas, o agrupamento da inclinação das curvas não parece evidente, no entanto, para temperaturas altas na faixa estudada é evidente o agrupamento da inclinação das curvas nos regimes semidiluído e concentrado (Figura 2.18).

Figura 2.18 – Superposição das curvas de viscosidade sob efeito da temperatura para a TG-Huánuco



Fonte – Elaborado pelo autor

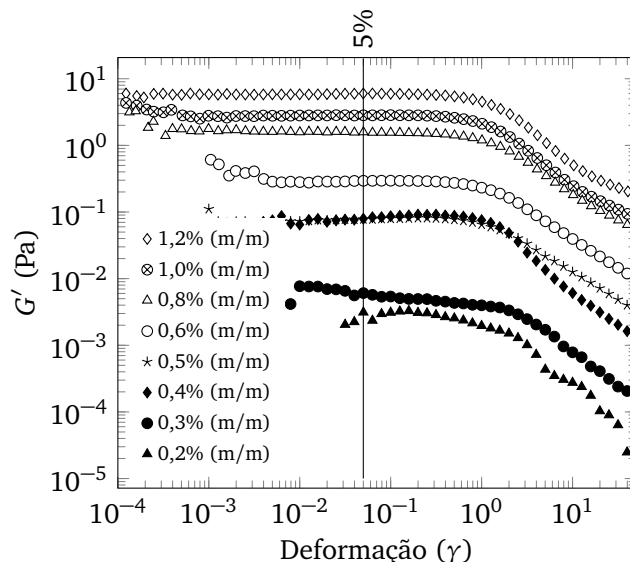
Propriedades reológicas nos ensaios dinâmicos

A região de viscoelasticidade linear é apresentada na Figura 2.19, de onde se considerou a deformação de 5% como um valor seguro para os ensaios oscilatórios.

Dos espectros mecânicos apresentados na Figura 2.20, podemos inferir que nas concentrações de goma de 0,2% e 0,3% m/m, embora apresentem um ponto de cruzamento, a variação da viscosidade complexa, η^* não é tão evidente, demonstrando apresentar comportamento aproximado ao de uma solução diluída. Para as outras concentrações estudadas, acima de 0,3% m/m, observa-se claramente comportamento de solução “enovelada”. A maior variabilidade nos dados experimentais, ocorre majoritariamente nas baixas frequências e também é possível evidenciar que essa variação é maior no módulo de armazenamento, G' .

Com base nos dados da Figura 2.20, em baixas frequências, observa-se que o módulo de dissipação é maior do que o de armazenamento, enquanto que, em frequências altas, G' é predominante. Esse tipo de comportamento foi reportado para várias soluções de galactomananas como Guar e Locusta, entre outras (HUSSAIN *et al.*, 2015; BOURBON *et al.*, 2010). Também é possível observar uma frequência na qual G' e G'' se igualam, isto é, o sistema mostra um comportamento predominantemente viscoso até a frequência de cruzamento, após a qual é revertido e a resposta elástica prevalece devido à natureza

Figura 2.19 – Espectro do módulo de armazenamento, G' na varredura de amplitude de deformação em diferentes concentrações de TG-Huánuco (frequência de 0,1 Hz).



Fonte – Elaborado pelo autor

altamente estruturada do polímero. O valor de G' e G'' no cruzamento é considerado como “módulo G ”.

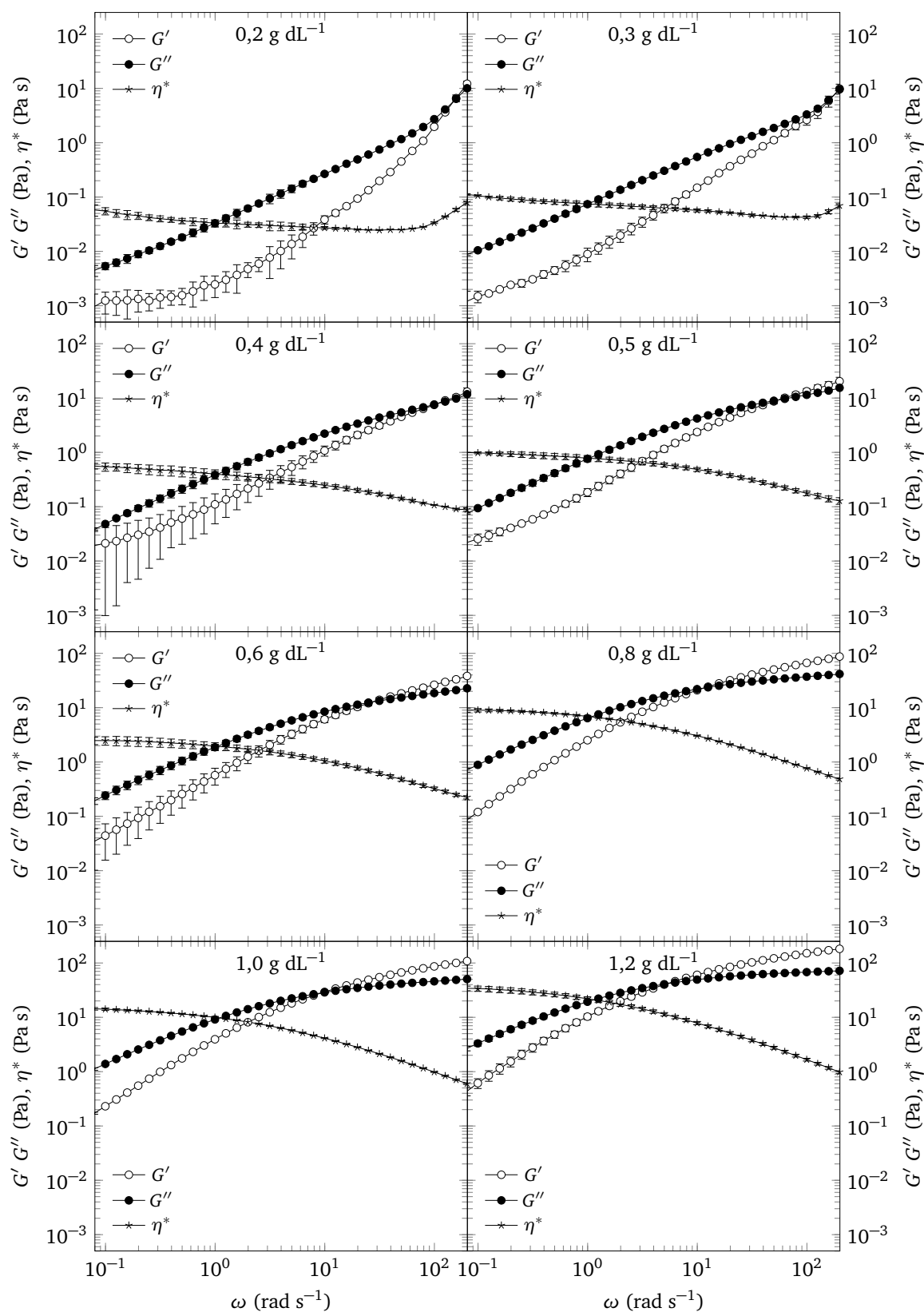
Note-se que a frequência no cruzamento de G' e G'' , se move para um valor mais baixo na medida que a concentração aumenta (Tabela 2.10). Como consequência ocorre o aumento do tempo de relaxação, considerando que esta grandeza é inversamente proporcional à frequência (MIRI, 2011; SUNTHAR, 2010). Assim, os segmentos das cadeias do polímero se reorganizam e assumem a posição de energia mais favorável, ou seja, aquela com menos entropia onde as tensões internas do material são liberadas após uma deformação plástica, denominada de “processo de relaxação”.

O comportamento do tempo de relaxação em função da concentração de goma em solução aquosa pode ser representado pelo modelo de Hill (Equação 2.13), da mesma maneira que o módulo G , que também sofre incremento com a concentração (Figura 2.21).

$$\lambda = \lambda_0 \frac{c^h}{w^h + c^h} \quad (2.13)$$

sendo que, λ_0 é o tempo máximo de relaxação, w e h são a constante e expoente da Equação de Hill.

De maneira similar à concentração, se estudou o efeito da temperatura nos espectros mecânicos da goma Tara, para o qual, se usou solução aquosa de goma Tara 1%

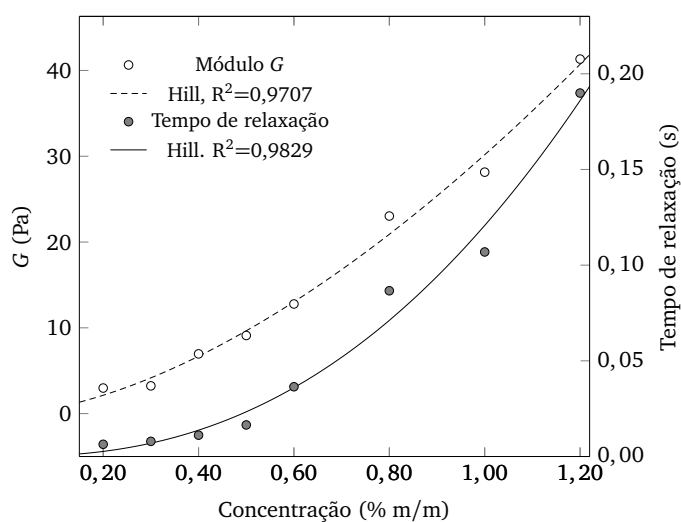
Figura 2.20 – Espectros de G' , G'' e η^* para diferentes concentrações de TG-Huánuco.

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 2.10 – Influência da concentração de TG-Huánuco nas propriedades mecânicas da solução

Conc. (% m/m)	Frequência de cruzamento (s ⁻¹)	Módulo G (Pa)	Inclinação G' (Pa s)	Inclinação G'' (Pa s)	Tempo de relaxação (s)
0,2	156,582	2,981	0,0423	0,0339	0,0064
0,3	126,232	3,234	0,1065	0,0908	0,0079
0,4	89,694	6,963	0,0908	0,0398	0,0112
0,5	60,627	9,106	0,0971	0,0563	0,0165
0,6	27,433	12,780	0,2971	0,1489	0,0364
0,8	11,546	23,031	1,3089	0,6642	0,0866
1,0	9,356	28,145	2,0051	1,0435	0,1069
1,2	5,265	41,327	5,3766	2,7137	0,1899

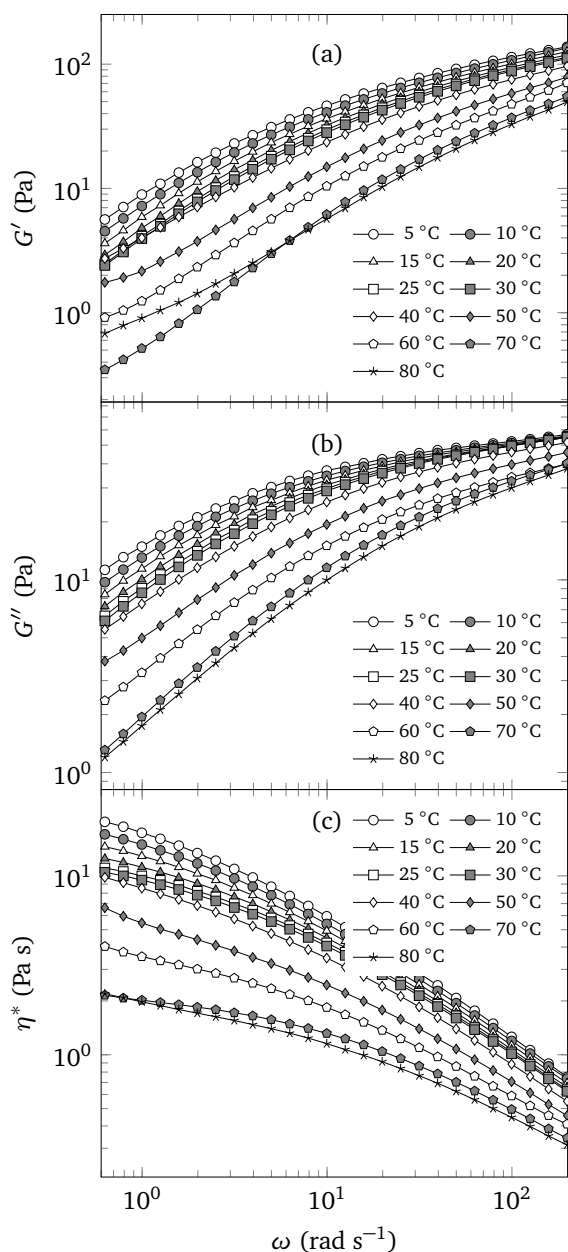
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 2.21 – Comportamento do tempo de relaxação de soluções de TG-Huánuco a diferentes concentrações

Fonte – Elaborado pelo autor

m/m. Pode-se observar na Figura 2.22, que até a temperatura de 40 °C, as curvas parecem seguir um mesmo padrão, acima da qual (≥ 50 °C) ocorre uma ligeira mudança no comportamento.

Figura 2.22 – Influência da temperatura nos espectros mecânicos de soluções de TG-Huánuco para concentração de 1,0 g dL⁻¹ (a) módulo de armazenamento G' (b) módulo de dissipação G'' e (c) viscosidade complexa η^*



Fonte – Elaborado pelo autor

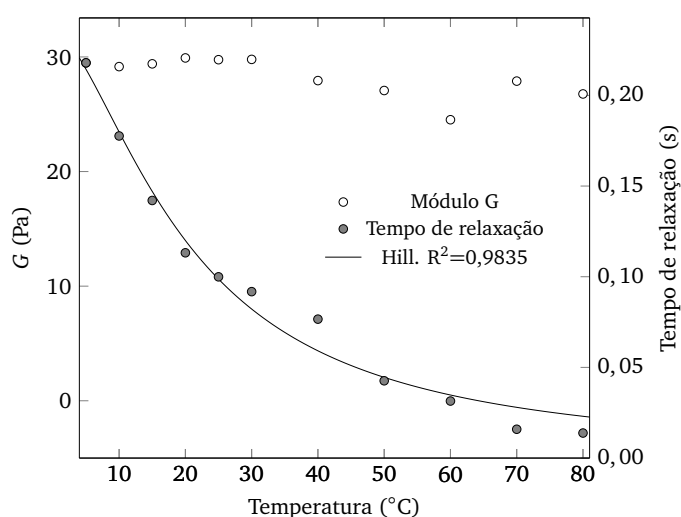
Do cruzamento das curvas de G' e G'' se determinou o tempo de relaxação (Equação 1.17), apresentado na Tabela 2.11, juntamente com outras variáveis determinadas no ponto de cruzamento.

Tabela 2.11 – Influência da temperatura nas propriedades mecânicas da solução de TG-Huánuco.

Temp. (°C)	Frequência de cruzamento (s ⁻¹)	Módulo G' (Pa)	Inclinação G' (Pa s)	Inclinação G'' (Pa s)	Tempo de relaxação (s)
5	4,588	29,479	4,2079	2,0955	0,2180
10	5,630	29,156	3,3212	1,7577	0,1776
15	7,040	29,398	2,6894	1,4358	0,1420
20	8,834	29,913	2,1431	1,1175	0,1132
25	10,006	29,759	1,8497	1,0198	0,0999
30	10,896	29,786	1,7180	0,8886	0,0918
40	13,054	27,936	1,2855	0,7038	0,0766
50	23,469	27,071	0,7547	0,3910	0,0426
60	31,798	24,520	0,4875	0,2606	0,0314
70	62,913	27,892	0,2653	0,1415	0,0159
80	72,446	26,771	0,2407	0,1386	0,0138

Fonte – Elaborado pelo autor

Na Figura 2.23 pode-se observar que o tempo de relaxação é influenciado pela temperatura, podendo ser modelado usando a Equação de Hill, note-se que em baixas temperaturas ocorre os maiores tempos de relaxação. No entanto, o módulo G aparentemente não é muito afetado pela temperatura.

Figura 2.23 – Comportamento do tempo de relaxação da solução de TG-Huánuco 1% m/m a diferentes temperaturas

Fonte – Elaborado pelo autor

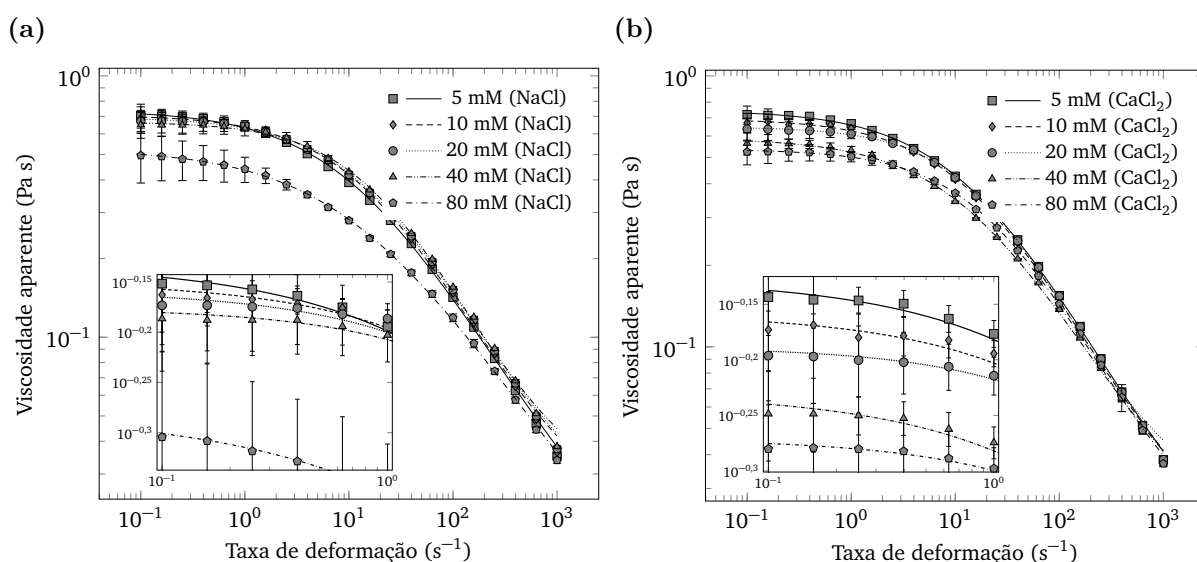
Influência dos sais.

A influência dos sais foi avaliada usando concentrações de 5–80 mM de NaCl e CaCl₂, numa solução de goma Tara 0,5% m/m. Considerando que grande parte de produ-

tos industriais inclui a adição de sais, é importante conhecer o comportamento da goma, tendo em vista que as interações eletrostáticas estão presentes nas soluções que contêm íons, incluído os polieletrólitos. Embora sistemas fluidos que contenham moléculas carregadas e íons móveis mantenham a neutralidade iônica, geralmente há desequilíbrios na carga local (LARSON, 1999). Consequentemente, a viscosidade da solução da goma pode mostrar dependência da presença de sais, desde que se comporte como polieletrólito em solução (MEDINA-TORRES *et al.*, 2000; WU; DING; JIA *et al.*, 2015).

Nos ensaios com adição de NaCl e CaCl₂, pode-se observar que o comportamento reológico caracterizado pelo modelo de Cross não sofreu alterações, apresentando o platô Newtoniano em baixa taxa de deformação, seguida de comportamento pseudoplástico, como apresentado na Figura 2.24. No entanto a viscosidade à taxa de deformação nula, η_0 , apresentou redução com o aumento da concentração do sal (Tabelas 2.12 e 2.13).

Figura 2.24 – Influência da adição de sal na viscosidade aparente (a) NaCl (b) CaCl₂.



Fonte – Elaborado pelo autor

Nas tabelas 2.12 e 2.13, pode-se observar que em baixas concentrações de NaCl (5–40 mM) a redução da η_0 não é muito significativa comparado com a adição de 80 mM de NaCl. No entanto, o CaCl₂ provoca maior redução da η_0 nessa mesma faixa de concentrações (comparado com a adição de NaCl). Para a concentração de 80 mM o NaCl e o CaCl₂ aparentaram ter o mesmo efeito, embora esteja presente o dobro de íons.

Este fato foi também reportado por Koocheki, Taherian e Bostan (2013) e Lai, Tung e Lin (2000) para gomas de *Lepidium perfoliatum* e *Mesona procumbens* respectivamente, concluindo que os sais divalentes possuem maior capacidade de diminuir a viscosidade aparente da solução de goma.

Tabela 2.12 – Parâmetros do modelo de Cross para a adição de NaCl a 25 °C na solução aquosa de TG-Huánuco 0,5% m/m.

[NaCl] (mM)	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	α (s)	m	R ²
5	0,7389 ±0,0046	0,0087 ±0,0051	0,0841 ±0,0024	0,7154 ±0,0166	0,9997
10	0,7084 ±0,0047	0,0187 ±0,0061	0,0667 ±0,0023	0,7993 ±0,0231	0,9994
20	0,6945 ±0,0052	0,0188 ±0,0071	0,0604 ±0,0024	0,8055 ±0,0269	0,9992
40	0,6668 ±0,0037	0,0239 ±0,0056	0,0516 ±0,0017	0,8611 ±0,0237	0,9994
80	0,5247 ±0,0035	0,0045 ±0,0040	0,0804 ±0,0025	0,6240 ±0,0146	0,9997

Fonte – Elaborado pelo autor**Tabela 2.13** – Parâmetros do modelo de Cross para a adição de CaCl₂ a 25 °C na solução aquosa de TG-Huánuco 0,5% m/m.

[CaCl] (mM)	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	α (s)	m	R ²
5	0,7464 ±0,0040	0,0108 ±0,0051	0,0689 ±0,0019	0,7439 ±0,0162	0,9997
10	0,6947 ±0,0043	0,0159 ±0,0059	0,0614 ±0,0020	0,7859 ±0,0215	0,9995
20	0,6484 ±0,0033	0,0254 ±0,0051	0,0501 ±0,0015	0,8725 ±0,0224	0,9995
40	0,5891 ±0,0050	0,0150 ±0,0067	0,0630 ±0,0028	0,7337 ±0,0261	0,9992
80	0,5360 ±0,0014	0,0154 ±0,0026	0,0397 ±0,0007	0,8189 ±0,0113	0,9998

Fonte – Elaborado pelo autor

Os dados experimentais sugerem que a goma de Tara em solução aquosa tem comportamento de um polieletrólito. Neste caso, quando o hidrocóide é formado por moléculas de polieletrólito carregadas negativamente, a adição de íons positivos reduz as forças de repulsão intermolecular diminuindo a expansão das moléculas o que provoca a redução da viscosidade.

2.4.5 Conclusões

Os resultados mostram que a composição monossacarídea da goma Tara é influenciada pela sua origem, e o processo de purificação com isopropanol não modificou a estrutura da cadeia de galactomanana, tendo sido encontradas razões de Man/Gal de 1,85–1,54. As viscosidades intrínsecas (variando de 12,4 a 14,1 dL g⁻¹) das soluções de goma Tara são influenciadas pela sua origem, e sofrem variações conforme à temperatura varia. Esse comportamento foi correlacionado pelo modelo sigmoidal (equação de Boltzmann), pelo qual as viscosidades intrínsecas mais altas são encontradas em temperaturas mais baixas. A ação de ácido na viscosidade intrínseca foi desprezível até pH 2, no entanto, a ação combinada da temperatura (80 °C) com o ácido resultou em hidrólise a pH 4 e inferior. Foi possível determinar as concentrações críticas ($c^* = 0,112$ dL g⁻¹ e $c^{**} = 0,455$ dL

g^{-1}), identificando as regiões de concentração diluída, semidiluída e concentrada. Esses regimes foram correlacionados às propriedades reológicas, apresentando comportamento dilatante em soluções diluídas, com aumento exponencial no coeficiente de consistência com o incremento da concentração. Nas concentrações semidiluídas e concentradas, modeladas pela equação de Cross, apresentaram comportamento pseudoplástico, no qual a viscosidade a taxa de deformação zero aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de goma. O valor de η_0 é influenciado pela temperatura, com diferentes valores para a energia de ativação para soluções semidiluídas ($21055 \pm 1647 \text{ J mol}^{-1}$) e concentradas ($11335 \pm 1996 \text{ J mol}^{-1}$). A adição de sal influenciou na redução de η_0 , sendo que o CaCl_2 apresentou maior diminuição em baixas concentrações, comparado com o NaCl . Os espectros mecânicos oscilatórios revelaram que as soluções de goma Tara exibem comportamento viscoelástico, com predomínio do componente viscoso em baixas frequências, até o ponto de cruzamento do módulo de dissipação como o de armazenamento, a partir do qual foi determinando o tempo de relaxação, o qual aumenta com o aumento na concentração da goma. A temperatura não influenciou significativamente o caráter viscoelástico, significando que não houve gelificação por ação da temperatura, e que a predominância do componente viscoso foi mantida em baixas frequências. No entanto, houve redução do tempo de relaxação com o aumento da temperatura, o que foi correlacionado pelo modelo de Hill. Esse comportamento não foi acompanhado pelo módulo G , que permaneceu quase constante com a variação de temperatura.

A variação da viscosidade intrínseca da goma Tara segundo a origem, oferece vantagem tecnológica no processamento de produtos alimentícios, formando soluções de mediana e alta viscosidade, outorgando diferentes qualidades de palatabilidade e sensação de preenchimento (*mouthfeel*). Pela sua resistência ao efeito do ácido, pode ser utilizado no processamento de bebidas a base de fruta, produtos fermentados, cerveja, entre outros.

Referências

- BOURBON, A. I. *et al.* Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 2, p. 184–192, 2010. ISSN 0268–005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.004>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X09001830>. Citado na p. 75.
- BRUNCHI, C.-E.; MORARIU, S.; BERCEA, M. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, p. 512–519, 2014. ISSN 0927-7765. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.07.023>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776514003853>. Citado na p. 65.
- CHOUANA, T. *et al.* Structural characterization and rheological properties of a galactomannan from *Astragalus gombo* Bunge seeds harvested in Algerian Sahara. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 387–394, 2017. ISSN 0144-8617. DOI: [10.1016/j.carbpol.2017.08.003](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.003). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171730869X>. Citado na p. 59.
- DOUBLIER, J.-L.; LAUNAY, B. RHEOLOGY OF GALACTOMANNAN SOLUTIONS: COMPARATIVE STUDY OF GUAR GUM AND LOCUST BEAN GUM. **Journal of Texture Studies**, Blackwell Publishing Ltd, v. 12, n. 2, p. 151–172, 1981. ISSN 0022-4901. DOI: [10.1111/j.1745-4603.1981.tb01229.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1981.tb01229.x). Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4603.1981.tb01229.x>. Citado na p. 65.
- DUBOIS, J.-M.; OUANOUNOU, G.; ROUZAIRE-DUBOIS, B. The Boltzmann equation in molecular biology. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 99, n. 2, p. 87–93, 2009. ISSN 0079-6107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2009.07.001>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079610709000522>. Citado na p. 65.
- DURCHSCHLAG, H.; ZIPPER, P. Calculation of Partial Specific Volumes and Other Volumetric Properties of Small Molecules and Polymers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, 5 Part 2, p. 803–807, out. 1997. DOI: [10.1107/S0021889897003348](https://doi.org/10.1107/S0021889897003348). Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889897003348>. Citado na p. 62.
- FIGUEIRÓ, S. D. *et al.* On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 3, p. 313–320, 2004. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004>.

01.011}. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000608>. Citado na p. 59.

GILLET, S. *et al.* Structure impact of two galactomannan fractions on their viscosity properties in dilute solution, unperturbed state and gel state. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 550–559, 2017. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.057>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016309266>. Citado na p. 63.

GONG, H. *et al.* Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1015–1022, 2012. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.057>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171200077X>. Citado na p. 50.

HUSSAIN, M. *et al.* Dynamic and shear stress rheological properties of guar galactomannans and its hydrolyzed derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 687–691, 2015. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.019>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813014006217>. Citado na p. 75.

KOOCHEKI, A.; TAHERIAN, A. R.; BOSTAN, A. Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 446–456, 2013. ISSN 0963-9969. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.002>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996911002882>. Citado na p. 81.

KOUADRI, I. *et al.* Optimization of extraction process and characterization of water-soluble polysaccharide (Galactomannan) from Algerian biomass; *Citrullus colocynthis* seeds. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, Taylor & Francis, v. 23, n. 4, p. 362–375, 2018. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1455343. eprint: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1455343>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1455343>. Citado nas pp. 58, 59.

LAI, L.; TUNG, J.; LIN, P. Solution properties of hsian-tsaio (*Mesona procumbens* Hemsl) leaf gum. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 4, p. 287–294, 2000. ISSN 0268–005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(99)00069-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X99000697>. Citado na p. 81.

LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. New York, NY: Oxford University Press, 1999. (Topics in Chemical Engineering). ISBN 9780195121971. Citado na p. 81.

LI, N. *et al.* Isolation, purification, and structural characterization of a novel polysaccharide from *Ganoderma capense*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 285–290, 2013. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.030>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813013001165>. Citado na p. 58.

LI, Q. *et al.* Molecular structural properties of a polysaccharide isolated and purified from *Sophora japonica* pods and its relationship to their rheology. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 20, n. 11, p. 2844–2854, 2017. DOI: [10.1080/10942912.2016.1255897](https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1255897). eprint: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1255897>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1255897>. Citado na p. 58.

LOPES DA SILVA, J. A.; GONÇALVES, M. P. Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. **Food Hydrocolloids**, v. 4, n. 4, p. 277–287, 1990. ISSN 0268-005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80204-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80204-X). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X0980204X>. Citado na p. 52.

LOPES DA SILVA, J. A.; RAO, M. A. Viscoelastic Properties of Food Hydrocolloid Dispersions. *in*: RAO, M. A.; STEFFE, J. F. (eds.). **Viscoelastic Properties of Foods**. [s.l.]: Elsevier Applied Science, 1992. p. 285–315. ISBN 1851667490. Citado nas pp. 57, 71.

MASUELLI, M. A. Tara gum, the new biopolymer for various applications: hydrodynamic properties. *in*: **Handbook of sustainable polymers: processing and applications**. Edição: Vijay Kumar Thakur e Manju Kumari Thakur. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015. p. 59–98. ISBN 978-981-4613-54-5. DOI: [10.1201/b19600-3](https://doi.org/10.1201/b19600-3). Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/b19600-3>. Citado na p. 65.

MEDINA-TORRES, L. *et al.* Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 5, p. 417–424, 2000. ISSN 0268-005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00015-1). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X00000151>. Citado na p. 81.

MIRI, T. Viscosity and Oscillatory Rheology. *in*: NORTON, I. T.; SPYROPOULOS, F.; COX, P. (eds.). **Practical Food Rheology: An Interpretive Approach**. Birmingham, UK: Wiley-Blackwell, 2011. cap. 2, p. 7–28. ISBN 978-1-4051-9978-0. Citado na p. 76.

MORRIS, E. R. Mixed polymer gels. *in*: FOOD gels. New York, NY: Springer, 1990. p. 291–359. ISBN 978-94-009-0755-3. DOI: [10.1007/978-94-009-0755-3_8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_8). Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-94-009-0755-3.pdf>. Citado na p. 59.

MORRIS, E. R. *et al.* Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, n. 1, p. 5–21, 1981. ISSN 0144-8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(81\)90011-4](https://doi.org/10.1016/0144-8617(81)90011-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861781900114>. Citado nas pp. 66, 70.

MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. X-ray diffraction, IR spectroscopy and thermal characterization of partially hydrolyzed guar gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, n. 4, p. 1035–1039, 2012. ISSN 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.02.031>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813012000967>. Citado na p. 58.

MUSCHIN, T.; YOSHIDA, T. Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1893–1898, 2012. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.059>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711007430>. Citado na p. 59.

NOBRE, K. A. *et al.* *Adenanthera pavonina* galactomannan for controlled delivery or rutin - a preliminary study. en. **Química Nova**, sciELO, v. 41, p. 607–612, jun. 2018. ISSN 0100-4042. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170226>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext%7B%5C%7Dpid=S0100-40422018000600607%7B%5C%7Dnrm=iso%7D. Citado na p. 59.

NUSSINOVITCH, A. **Hydrocolloid Applications**. Boston, MA: Springer US, 1997. ISBN 978-1-4613-7933-1. DOI: 10.1007/978-1-4615-6385-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-6385-3>. Citado na p. 51.

PELEG, M. Temperature–viscosity models reassessed. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Taylor & Francis, v. 58, n. 15, p. 2663–2672, 2018. DOI: 10.1080/10408398.2017.1325836. eprint: <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1325836>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1325836>. Citado na p. 73.

PICOUT, D. R.; ROSS-MURPHY, S. B. On the Mark-Houwink parameters for galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 2, p. 145–148, 2007. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.010>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707001828>. Citado nas pp. 51, 65.

PICOUT, D. R.; ROSS-MURPHY, S. B.; ERRINGTON, N. *et al.* Pressure Cell Assisted Solution Characterization of Polysaccharides. 1. Guar Gum. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 4, p. 1301–1309, 2001. DOI: 10.1021/bm010118n. eprint: <http://dx.doi.org/10.1021/bm010118n>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bm010118n>. Citado na p. 51.

PICOUT, D. R.; ROSS-MURPHY, S. B.; JUMEL, K. *et al.* Pressure Cell Assisted Solution Characterization of Polysaccharides. 2. Locust Bean Gum and Tara Gum. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 4, p. 761–767, 2002. DOI: 10.1021/bm025517c. eprint: <http://dx.doi.org/10.1021/bm025517c>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bm025517c>. Citado nas pp. 51, 63.

QIAO, D. *et al.* Extraction optimized by using response surface methodology, purification and preliminary characterization of polysaccharides from *Hyriopsis cumingii*. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 422–429, 2009. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.004>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708005067>. Citado nas pp. 58, 59.

RAO, M. A. Rheology of Food Gum and Starch Dispersions. *in*: RAO, M. A. (ed.). **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods**. New York, NY: Springer US, 2014. cap. 4, p. 161–229. ISBN 978-1-4614-9229-0. DOI: 10.1007/978-1-4614-9230-6_4. Citado na p. 55.

- RAZAVI, S. M. A. *et al.* Some physicochemical properties of sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 453–462, 2014. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.022>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13002002>. Citado nas pp. 58, 59.
- ROBINSON, G.; ROSS-MURPHY, S. B.; MORRIS, E. R. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, v. 107, n. 1, p. 17–32, 1982. ISSN 0008-6215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)80772-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80772-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621500807727>. Citado na p. 55.
- SITTIKIYOTHIN, W.; TORRES, D.; GONÇALVES, M. P. Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 3, p. 339–350, 2005. ISSN 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.10.005. Citado nas pp. 51, 59, 63, 66.
- SUNTHAR, P. Polymer rheology. *in*: KRISHNAN, J. M.; DESHPANDE, A. P.; KUMAR, P. S. (eds.). **Rheology of complex fluids**. New York, NY: Springer, 2010. cap. 8, p. 171–191. ISBN 978-1-4419-6493-9. Citado na p. 76.
- TELIS, V. *et al.* Viscosity of Aqueous Carbohydrate Solutions at Different Temperatures and Concentrations. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 10, n. 1, p. 185–195, 2007. DOI: 10.1080/10942910600673636. eprint: <https://doi.org/10.1080/10942910600673636>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942910600673636>. Citado na p. 73.
- VILARÓ, P. *et al.* Isolation and characterization of galactomannans from *Prosopis affinis* as potential gum substitutes. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 711–719, 2018. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.038>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17314893>. Citado na p. 59.
- WU, Y.; CUI, W. *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. ISSN 0963-9969. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.05.015>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996909001677>. Citado nas pp. 51, 64.
- WU, Y.; DING, W.; HE, Q. Molecular characteristics of tara galactomannans: Effect of degradation with hydrogen peroxide. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 20, n. 12, p. 3014–3022, 2017. DOI: 10.1080/10942912.2016.1270300. eprint: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1270300>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1270300>. Citado nas pp. 58, 59, 64.
- WU, Y.; DING, W.; JIA, L. *et al.* The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*). **Food Chemistry**, v. 168, p. 366–371, 2015. ISSN 0308-8146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.083>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614011315>. Citado nas pp. 50, 51, 81.

Comportamento das soluções aquosas de goma Tara e proteínas do leite

3.1 Introdução

Embora a goma Tara seja classificada como gelificante e espessante, o maior uso conhecido desta goma é como estabilizante de soluções alimentícias, principalmente de produtos lácteos, portanto, é de fundamental importância ter conhecimento dos fenômenos físico-químicos envolvidos decorrentes da adição de goma Tara, e sua capacidade estabilizante em determinados produtos alimentícios junto a outras macromoléculas como as proteínas do leite.

Na literatura científica pode-se encontrar muitas pesquisas relacionadas com às propriedades mecânicas das galactomananas ou às propriedades funcionais das proteínas, no entanto, existe pouca pesquisa relacionada à interação desses polímeros visando obter informação sobre o seu comportamento em solução aquosa na presença de proteínas do leite (caseína e proteínas do soro), buscando, assim, compreender os mecanismos de modificação das propriedades mecânicas dos sistemas alimentares que envolvem essas moléculas.

Os resultados obtidos podem auxiliar a entender a ação da goma Tara nos produtos alimentícios, além de, eventualmente, encontrar propriedades de interesse visando seu uso como substituto de óleo, gorduras, cremes ou melhorar sua ação sobre a reologia dos produtos alimentares e também a sua capacidade de atuar como estabilizante de emulsões, suspensões ou ainda como agente gelificante ou espessante.

A presença de polissacarídeos e proteínas em muitos sistemas alimentares é fato comum, seja como parte da estrutura, textura e estabilidade desses sistemas, aproveitando suas propriedades funcionais como espessante, estabilizante, gelificante ou efeitos sobre a tensão superficial. O estudo do seu comportamento em sistemas complexos proteína-polissacarídeo reveste-se de grande importância, não só para aplicações práticas, mas

também do ponto de vista científico.

Com o intuito de otimizar o uso dos ingredientes alimentícios, gerou-se um considerável interesse no estudo de misturas de polissacarídeo-proteína. Assim, existe na literatura científica vários estudos sobre a ação das proteínas em combinação com polissacarídeos sobre as propriedades termodinâmicas (TAVARES; LOPES DA SILVA, 2003; TOLSTOGUZOV, 1999; TURGEON; BEAULIEU *et al.*, 2003; BEAULIEU; TURGEON; DOUBLIER, 2001). No entanto, existe pouca pesquisa sobre as propriedades reológicas das suspensões envolvendo polissacarídeos e proteínas, considerando que a reologia dos géis proteicos depende da força iônica, do tipo de sal e do pH, além de ter que se considerar que a microestrutura dos géis de proteína no seu ponto isoelétrico difere da apresentada em outros valores de pH (BENICHO; ASERIN; GARTI, 2002; DOUBLIER *et al.*, 2000; DICKINSON, 1998; TURGEON; SCHMITT; SANCHEZ, 2007).

O comportamento das fases dos sistemas biopolímero-biopolímero-água desempenha um papel importante nas interações químicas e, na maioria dos casos, acontece uma co-solubilidade (BENICHO; ASERIN; GARTI, 2002) ou pode ocorrer instabilidade resultando em separação de fases, seja pelo mecanismo de separação de fases segregativa (incompatibilidade termodinâmica) ou por separação de fase associativa (coacervação complexa) (SCHMITT *et al.*, 1998; TELIS, 2012).

Sittikijyothin, Sampaio e Gonçalves (2010) estudaram sistemas formados por 6,5% de β -lactoglobulina + 0,31% de goma Tara, os quais apresentaram uma matriz contínua de β -lactoglobulina com algumas pequenas inclusões da galactomanana, onde a fração proteica obtida por análise de imagem representou cerca de 99%. O aumento da concentração da galactomanana de Tara acima de 0,44% favoreceu a formação de uma fase contínua da galactomanana contendo múltiplos agregados dispersos da proteína. Bouyer *et al.* (2011) investigaram a combinação de β -lactoglobulina e goma arábica para a estabilização de emulsões óleo em água, cujos resultados indicaram a formação de um complexo interfacial com uma primeira camada de proteína e uma segunda camada de goma arábica em torno da miscela, e concluíram que este mecanismo de estabilização multicamada melhora a estabilidade da emulsão.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo Geral

Determinar o equilíbrio de fases e as propriedades reológicas das suspensões de goma Tara com a presença de proteínas do leite (caseína e proteínas do soro).

3.2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência de diferentes concentrações de polissacarídeo e proteína do leite no equilíbrio de fases das misturas aquosas.
- Determinar a influência da concentração das proteínas do leite nas principais propriedades reológicas das misturas aquosas de polissacarídeo-proteína.
- Verificar a interação entre as proteínas do leite com a goma Tara nas soluções aquosas polissacarídeo-proteína.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Matérias primas

A goma Tara utilizada foi a codificada como TG-Huánuco (descrita na seção 2.3.1), sendo purificada conforme descrito no item 2.3.2. Para o presente estudo, foram utilizadas caseinato de sódio de leite bovino, NaCas (C8654-500G, Sigma-Aldrich Brasil Ltda.- São Paulo, Lote BCBV4056) e o concentrado de proteínas de soro de leite bovino, WPC (Alibra ingredientes - Campinas).

3.3.2 Preparo de soluções de caseinato de sódio (NaCas) e concentrado proteico de soro de leite bovino (WPC)

A água deionizada e o NaCas necessários foram quantificados para atingir a concentração desejada de 10% m/m, a partir da qual foram preparadas soluções de menor concentração (8, 6, 4 e 2% m/m). Adiciona-se vagarosamente o caseinato num béquer com água e coloca-se no banho maria ajustado para 60 °C, mantendo-o sob agitação por 60 minutos, assegurando a dissolução completa do caseinato.

O preparo das soluções de WPC também foi como descrito para as soluções de NaCas. Para ambos os casos se mediu o pH, não sendo necessário adicionar tampão devido a mudança de pH ser mínima.

3.3.3 Construção do diagrama de fases

O diagrama de fases foi construído considerando a fração do sedimentado nas diferentes misturas de galactomanano-proteína, para o qual, foram preparadas soluções de NaCas (2, 4, 6, 8 e 10% m/m) e de goma Tara (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0% m/m) em água deionizada segundo procedimentos descritos nas seções 3.3.2 e 2.3.3.

Posteriormente, as soluções preparadas foram misturadas em tubos de centrifugação tipo Falcon de 50 mL, em diferentes proporções como apresentado na Tabela D.1 do Apêndice D. Estas misturas foram agitadas usando vórtex na velocidade 5 por 2 minutos e, posteriormente, armazenadas por 48 h a 30 °C para acelerar a separação de fases.

Após as 48 h, os tubos foram centrifugados a 1000 ×g à temperatura ~30 °C por 15 min. O sobrenadante foi descartado e os tubos contendo o precipitado foram colocados em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A razão entre a massa do precipitado seco e a massa seca inicial na mistura, foi considerada como a fração mássica do precipitado. Este valor foi plotado em função à fração mássica da proteína, encontrando-se comportamento parabólico com duas interseções no eixo das abscisas.

Para determinar os pontos da curva binodal, se ajustou uma equação polinomial de segundo grau aos dados experimentais da fração mássica do sedimentado, determinando as duas interseções com o eixo das abscisas que serão os pontos binodais sobre as linhas de amarração. Para o ajuste, consideraram-se somente os dados de fração de sedimentado acima de 0,05, devido à impossibilidade de retirar todo o sobrenadante sem eliminar parte do sedimentado, devido à uma região de transição.

3.3.4 Análise do comportamento reológico da mistura

Os ensaios a cisalhamento constante no reômetro foram realizados conforme descrito na seção 2.3.7. Para caracterizar o comportamento reológico das soluções aquosas de NaCas, WPC e as misturas com a goma Tara, foram realizados ensaios estacionários, usando a geometria de cilindros concêntricos, sendo os ensaios realizados a 25 °C, sob taxa de deformação de 0,01–1000 s⁻¹.

Para avaliar o comportamento viscoelástico da solução foram determinados o módulo de armazenamento, G' , e o módulo de perda, G'' , usando reômetro rotacional AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA), para o qual em soluções de baixa concentração de goma Tara (*leq*0,5% m/m) foi usada a geometria de cilindros concêntricos e para soluções mais concentradas foi usada a geometria de cone e placa, conforme descrito na seção 2.3.7. Nas soluções puras de NaCas e WPC foi utilizada a geometria de cilindros concêntricos em todas as concentrações.

Para os ensaios reológicos do sedimentado da mistura de goma Tara e WPC, foi usada a geometria de placa plana de 40 cm com ranhuras cruzadas, para evitar o escorregamento de parede (CLOITRE; BONNECAZE, 2017), com o *gap* de 400 μm.

3.3.5 Delineamento Experimental

Para os ensaios foi empregado um delineamento fatorial inteiramente casualizado tendo como fatores as concentrações de goma Tara (0,5, 0,75 e 1% m/m) e da proteína estudada (1, 2, 3, 4 e 5% m/m). As variáveis resposta foram a viscosidade à taxa de deformação nula (η_0) e o tempo de relaxação (λ).

Para determinar a influência dos fatores nas variáveis de resposta (z), foi conduzida análise de variância, usando o modelo polinomial de segunda ordem (Equação 3.1)

$$z = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 y + \beta_4 y^2 + \beta_5 xy + \varepsilon \quad (3.1)$$

sendo que, z é a variável de resposta, x e y os fatores, β_i são os coeficientes do ajuste do modelo e ε , o erro observado na resposta.

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Equilíbrio de fases na solução aquosa da goma Tara com proteínas do leite

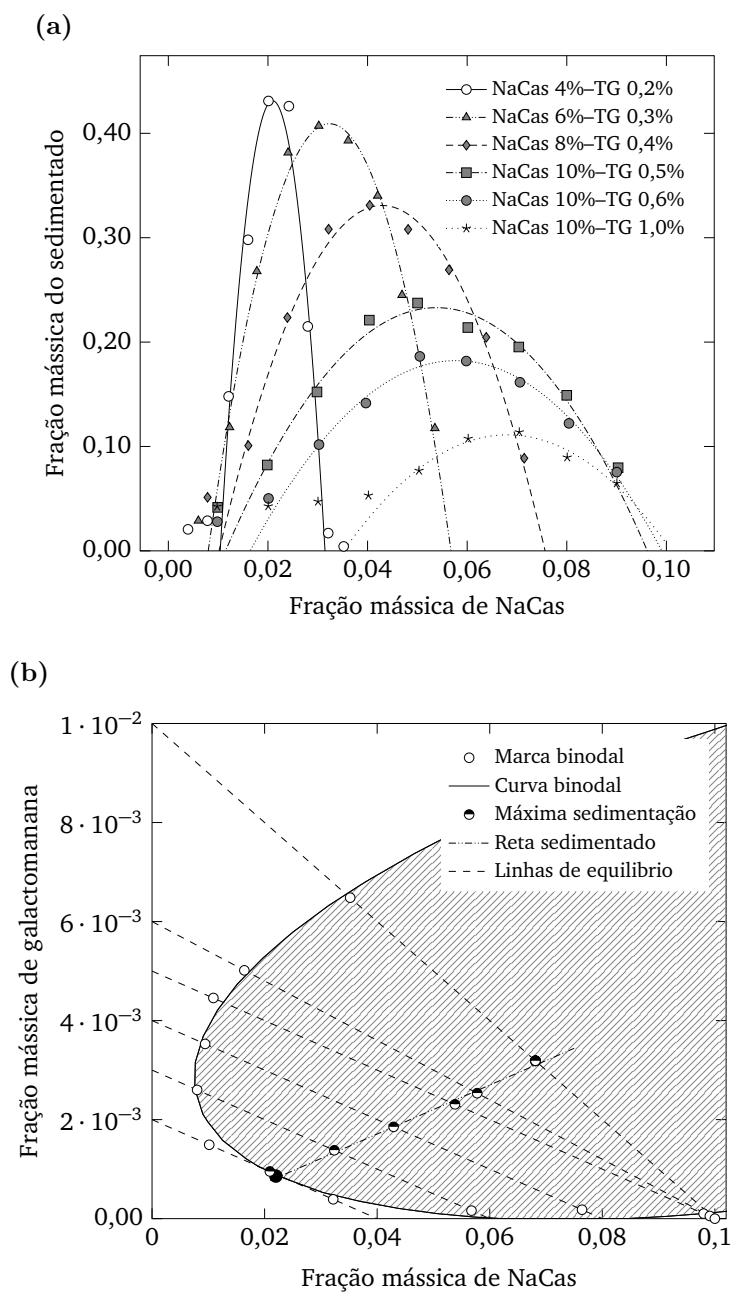
Misturas de caseinato de sódio (NaCas) e goma Tara (TG)

Conforme apresentado na Figura 3.1(a), obtida para a mistura de NaCas e goma Tara a partir dos dados dos sedimentos, o comportamento da separação de fases é controlado por vários fatores, sendo a concentração dos biopolímeros um fator importante incidindo na sua velocidade de ocorrência, cujas misturas mais próximas à curva binodal possuem menores velocidades de separação (DICKINSON, 1982).

O pH das misturas foi influenciado pela concentração de NaCas, variando de 6,45–6,87 conforme aumenta a concentração de NaCas na solução, portanto os experimentos foram conduzidos num pH superior à 4,6 que é o ponto isoelétrico da caseína (HUPPERTZ; FOX; KELLY, 2018).

O diagrama de fases apresentado na Figura 3.1(b), mostra a curva binodal que separa a região monofásica e a bifásica (parte sombreada na figura). Pode-se observar que a região monofásica diminui com o aumento da concentração do NaCas, considerando que o sistema é estável nas soluções muito diluídas, devido ao domínio da entropia proporcionando a co-solubilidade das proteínas e polissacarídeos (TOLSTOGUZOV, 1999; DE KRUIF; TUINIER, 2001). Ao aumentar a concentração dos biopolímeros, o sistema se torna instável devido à diminuição da solubilidade da proteína, com subsequente segregação. Em relação ao aumento da concentração de goma Tara, a região de co-solubilidade

Figura 3.1 – Construção do diagrama de fases da mistura de NaCas e goma Tara em solução aquosa (a) Fração mássica do sedimentado (b) Diagrama de fases.



Fonte – Elaborado pelo autor

vai se reduzindo até a fração do polissacarídeo de 0,003, a partir do qual novamente a região monofásica começa a se ampliar. Este comportamento pode ser devido ao aumento da viscosidade da solução evitando a sedimentação das moléculas de NaCas.

A curva binodal determinada pode ser ajustada por meio de um modelo matemático implícito, representado pela Equação 3.2. Pesquisas determinaram a curva binodal para a mistura de NaCas com a goma Locusta e a goma Guar, resultando numa função de decaimento exponencial (SPYROPOULOS; PORTSCH; NORTON, 2010; BOURRIOT; GARNIER; DOUBLIER, 1999). No entanto para construir o diagrama de fases, os autores reportaram separação em duas fases, cada fase rica num determinado polímero. Essa separação de fases com a formação de duas fases fluidas, cada uma rica em um polímero não foi observada no presente estudo, ainda que com tempo de espera superior a 45 dias, quando as amostras apresentaram início de deterioração, embora as soluções continham 5 ppm do bacteriostático azida de sódio (NaN_3). No entanto, em outras pesquisas envolvendo β -caseína e α -caseína com galactomananas de goma Guar e dextrana, os autores também não encontraram separação de fases (DICKINSON; SEMENOVA, 1992; KATO *et al.*, 1992), de modo similar ao presente estudo.

$$0,01 - 0,28044 [\text{NaCas}] + 1,92049 [\text{NaCas}]^2 - 5,29223 [\text{TG}] + 988,17141 [\text{TG}]^2 - 45,99374 [\text{NaCas}] [\text{TG}] = 0 \quad (3.2)$$

Geralmente na mistura proteína-polissacarídeo, acontece a separação de fases sempre que a concentração total de biopolímeros excede o valor crítico que limita a condição de solução semi-diluída. Isto é, a separação de fases por volume de exclusão, que acontece quando o volume de uma solução ocupada por uma macromolécula não está acessível para outras macromoléculas. Na maioria dos casos a separação ocorre na transição de uma solução diluída para uma semi-diluída, sendo que, nas soluções semi-diluídas, acontece o contato intermolecular e as moléculas interagem competindo pelo mesmo espaço (TOLSTOGUZOV, 1999). Esta situação leva a uma perda de entropia conformacional dos polímeros nas proximidades da interface, conhecida como interação de depleção. Para o sistema TG–NaCas esse valor crítico estaria na interseção da curva binodal com a reta de sedimentação nas concentrações de 2,2% de NaCas e 0,086% de TG, sendo que esta concentração crítica da TG em solução com NaCas resultou numa menor concentração crítica de 0,112%, determinada na seção 2.4.3. Esta diminuição pode ser devido ao volume de exclusão proporcionado pela adição de moléculas de NaCas.

A separação de fases aumenta até uma concentração aproximada de NaCas e TG de 0,741% e 0,283% respectivamente, a partir dos quais a solução entra na condição meta-estável, proporcionada pelo aumento da viscosidade na solução, evitando assim a sedimentação ou separação de fases.

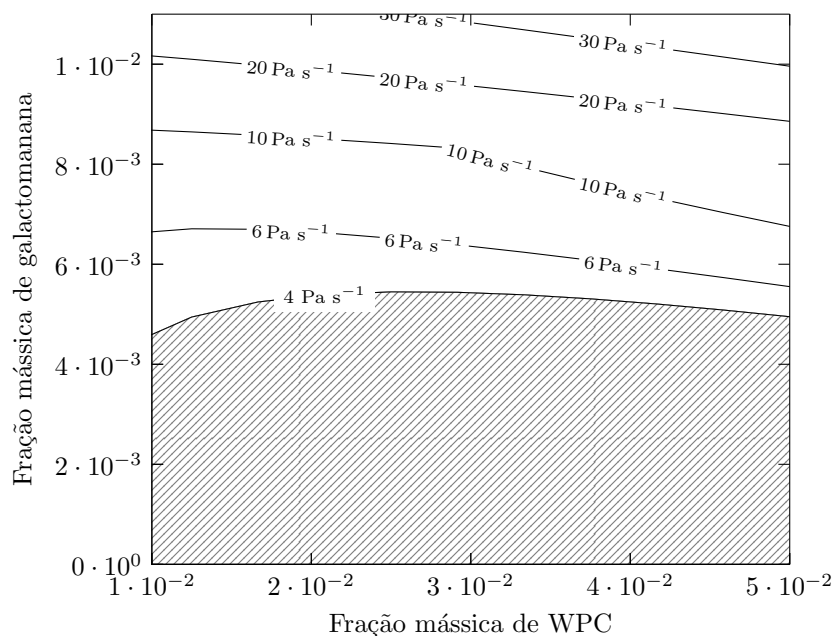
Misturas de proteína concentrada de soro de leite (WPC) e goma Tara (TG)

Para construir o diagrama de fases da mistura TG–WPC, foram realizados os mesmos passos adotados para a mistura TG–NaCas, no entanto, foram encontradas dificuldades adicionais em determinar curvas de retenção para construir a curva binodal, devido ao fato do WPC precipitar espontaneamente mesmo nas concentrações mais baixas, na faixa estudada nesta pesquisa. Foi observado que conforme aumenta a viscosidade, a solução entra em estado meta-estável. Por esta razão, o diagrama de fases foi construído em função da viscosidade da solução.

O pH das misturas de TG–WPC não apresentaram variação significativa, estando ao redor de $5,98 \pm 0,176$ para todas as misturas analisadas, sendo que o ponto isoelétrico do WPC encontra-se no pH 4.5 (PELEGRINE; GASPARETTO, 2005).

Na Figura 3.2, pode-se observar que numa solução com viscosidade inferior a 4 Pa s^{-1} os sólidos tendem a precipitar. O precipitado recuperado apresenta característica gelatinosa, tal qual reportado para a mistura de WPI com goma locusta ou β -lactoglobulina com κ -carragena (TAVARES; LOPES DA SILVA, 2003; CAPRON; NICOLAI; DURAND, 1999; OULD ELEYA; TURGEON, 2000).

Figura 3.2 – Diagrama de fases retangular para mistura de goma Tara–WPC.

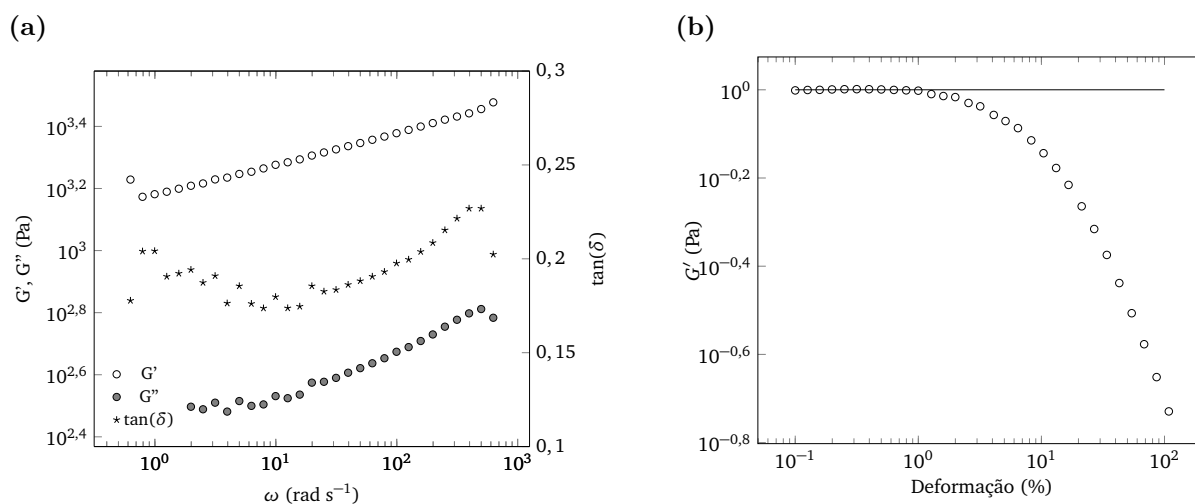


Fonte – Elaborado pelo autor

Pode se observar no espectro mecânico dinâmico apresentado na Figura 3.3(a), que o sedimentado possui característica própria de um gel, dado que, G' é superior a G'' em toda a faixa de oscilação estudada, na deformação de 0,5% (sedimentado com $80,6 \pm 0,5\%$ de umidade em base úmida). Segundo a classificação descrita por Clark e Ross-

Murphy (1987), trata-se de um “gel fraco” dado que o módulo elástico não se mantém ao longo da faixa de deformação (0,1–100%), na frequência de 1 Hz como apresentado na Figura 3.3(b), na qual pode-se observar que o módulo elástico começa a cair em $\sim 1\%$ de deformação.

Figura 3.3 – Espectros mecânicos dinâmicos do sedimentado TG-WPC (a) G' , G'' e $\tan(\delta)$ (b) ensaio de deformação a 1 Hz.

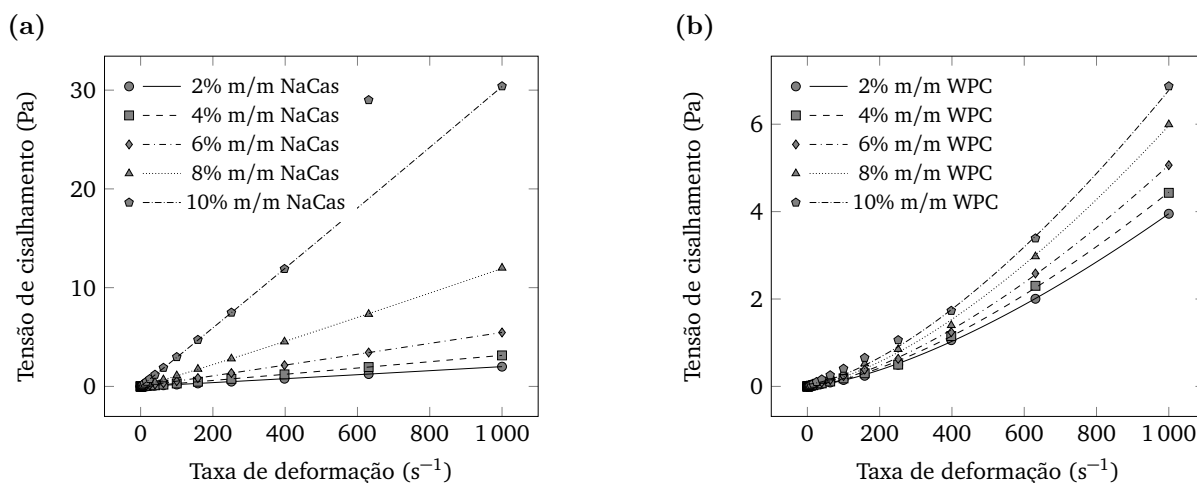


Fonte — Elaborado pelo autor

3.4.2 Propriedades reológicas das principais proteínas do leite

Na Figura 3.4(a) pode-se observar correlação quase linear entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação, aparentando comportamento Newtoniano, no entanto, comparando-se os modelos, a Equação de Herschel–Bulkley mostrou a melhor correlação (Tabela 3.1). López *et al.* (2017) trabalhando com soluções aquosas 10% de NaCas, obtiveram comportamento Newtoniano, no entanto, HadjSadok, Moulai-Mostefa e Rebiha (2010) encontraram comportamento não Newtoniano (pseudoplástico) para as mesmas soluções, sendo que o modelo de Casson apresentou melhor aproximação aos dados experimentais. As medições mostram que, considerando o índice de escoamento (n) e o valor do limite de comportamento (τ_0) do modelo de Herschel–Bulkley, o comportamento se aproxima ao modelo Newtoniano. Com o aumento da concentração de NaCas o valor do τ_0 aumenta aproximando-se ao modelo de Bingham.

Nas soluções de WPC, o comportamento é claramente não Newtoniano dilatante (Figura 3.4(b)) correlacionado pelo modelo de Herschel–Bulkley, com índice de comportamento 1,47–1,50 para a faixa de concentrações estudada (Tabela 3.1). Benoit *et al.* (2013) estudaram o comportamento reológico de amostras de WPC comercial (10% m/m

Figura 3.4 – Comportamento reológico das principais proteínas do leite (a) Caseinato de Sódio, NaCas (b) Concentrado proteico de soro de leite, WPC.

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 3.1 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para dispersões de NaCas e WPC, determinados a 25 °C

Conc. (% m/m)	τ_0 (média \pm DP) (Pa)	k (média \pm DP) (Pa s ⁿ)	n (média \pm DP)	R ²
Caseinato de sódio (NaCas)				
2	$(3,84 \pm 1,13) \cdot 10^{-4}$	$(1,682 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}$	$1,0254 \pm 0,0004$	0,9999
4	$(6,61 \pm 1,98) \cdot 10^{-4}$	$(2,624 \pm 0,008) \cdot 10^{-3}$	$1,0264 \pm 0,0004$	0,9999
6	$(1,07 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$	$(4,993 \pm 0,010) \cdot 10^{-3}$	$1,0130 \pm 0,0003$	0,9999
8	$(1,30 \pm 0,54) \cdot 10^{-2}$	$(8,404 \pm 0,182) \cdot 10^{-3}$	$1,0508 \pm 0,0032$	0,9998
10	$(1,79 \pm 0,82) \cdot 10^{-2}$	$(2,708 \pm 0,033) \cdot 10^{-2}$	$1,0165 \pm 0,0018$	0,9998
Concentrado proteico de soro de leite (WPC)				
2	$(5,15 \pm 3,62) \cdot 10^{-3}$	$(1,55 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$1,4689 \pm 0,0106$	0,9998
4	$(7,96 \pm 6,90) \cdot 10^{-3}$	$(1,67 \pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	$1,4749 \pm 0,0181$	0,9994
6	$(1,75 \pm 0,75) \cdot 10^{-2}$	$(1,71 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$1,4903 \pm 0,0176$	0,9995
8	$(3,33 \pm 1,51) \cdot 10^{-2}$	$(1,88 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$	$1,4996 \pm 0,0304$	0,9985
10	$(5,12 \pm 2,56) \cdot 10^{-2}$	$(2,28 \pm 0,70) \cdot 10^{-4}$	$1,4902 \pm 0,0449$	0,9966

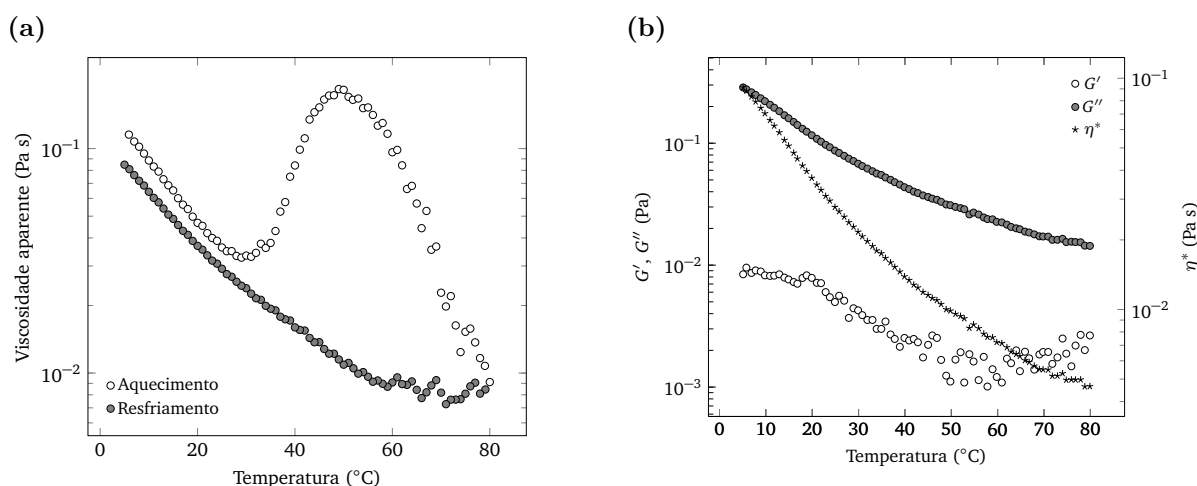
Fonte – Elaborado pelo autor

de concentração), encontrando ser dilatante a partir de 40 °C, no entanto Morison e MacKay (2001) estudaram o comportamento reológico para concentrações de 17,5–23,2% de WPC, utilizando o modelo da Lei da Potencia, e encontraram índice de comportamento 0,95–0,98, considerando-o como pseudoplástico.

Como a maioria das propriedades físicas das proteínas tem dependência da temperatura, foi avaliado o comportamento reológico no processo de aquecimento e resfriamento. Para a medição da viscosidade e construção do espectro mecânico dinâmico (Figura 3.5) foi estabelecida uma rampa de temperatura de 2 °C min⁻¹ (5–80 °C), em taxa de deformação 10 s⁻¹.

Na Figura 3.5(a), referente à solução contendo 10% de NaCas, pode-se observar que até aproximadamente 20 °C há um decaimento linear da viscosidade, devido principalmente à diminuição da viscosidade da fase contínua (água). Este comportamento, pode ser observado com maior detalhe no espectro mecânico dinâmico (Figura 3.5(b)) onde o valor de G' não sofreu mudança significativa até ~20 °C, demonstrando não haver perda da resposta elástica da solução. O decaimento da viscosidade é grandemente influenciado pela diminuição de G'' . Na sequência, a solução começa a ter mudança no comportamento da sua viscosidade aparente que aumenta até um pico em aproximadamente 46 °C. Esta situação pode ser atribuída ao inchamento e o desdobramento das moléculas de NaCas resultando na diminuição da entropia do sistema contribuindo para a predominância do comportamento viscoso.

Figura 3.5 – Propriedades reológicas em função da temperatura da solução 10% de NaCas (a) viscosidade aparente (b) Propriedades mecânicas, G' , G'' e η^* .



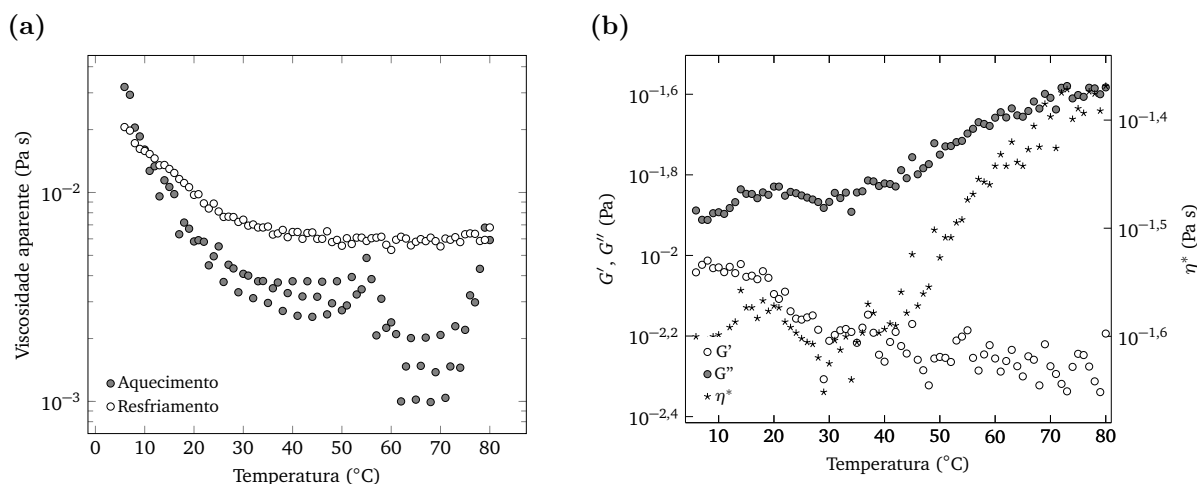
Fonte — Elaborado pelo autor

Posteriormente, se apresenta um novo estágio de decaimento da viscosidade, provavelmente devido à expansão do sistema e o aumento da entropia. No processo de resfriamento, a viscosidade aparente apresenta certa variabilidade na medida, devido à entropia

remanescente no sistema e, a partir desta, a viscosidade aumenta até uma viscosidade ligeiramente inferior ao do processo de aquecimento. O espectro mecânico apresenta diminuição no G' até aproximadamente 40 °C, com perda do componente elástico como produto das mudanças estruturais da proteína. Na sequência, apresenta bastante variabilidade na medição devido ao aumento da entropia do sistema.

De maneira análoga, o comportamento da viscosidade aparente da solução 10% de WPC (Figura 3.6(a)), exibe decaimento linear até ~ 20 °C, que pode ser explicado também pela diminuição da viscosidade do solvente. Do espectro mecânico (Figura 3.6(b)) pode-se observar que o componente elástico se mantém quase constante até esta temperatura, e acima de 20 °C apresenta decaimento com muita variação devido ao aumento da entropia, decorrente das mudanças estruturais da proteína, o que é confirmado pelo espectro mecânico.

Figura 3.6 – Propriedades reológicas em função da temperatura da solução 10% de WPC (a) viscosidade aparente (b) espectro mecânico dinâmico.



Fonte – Elaborado pelo autor

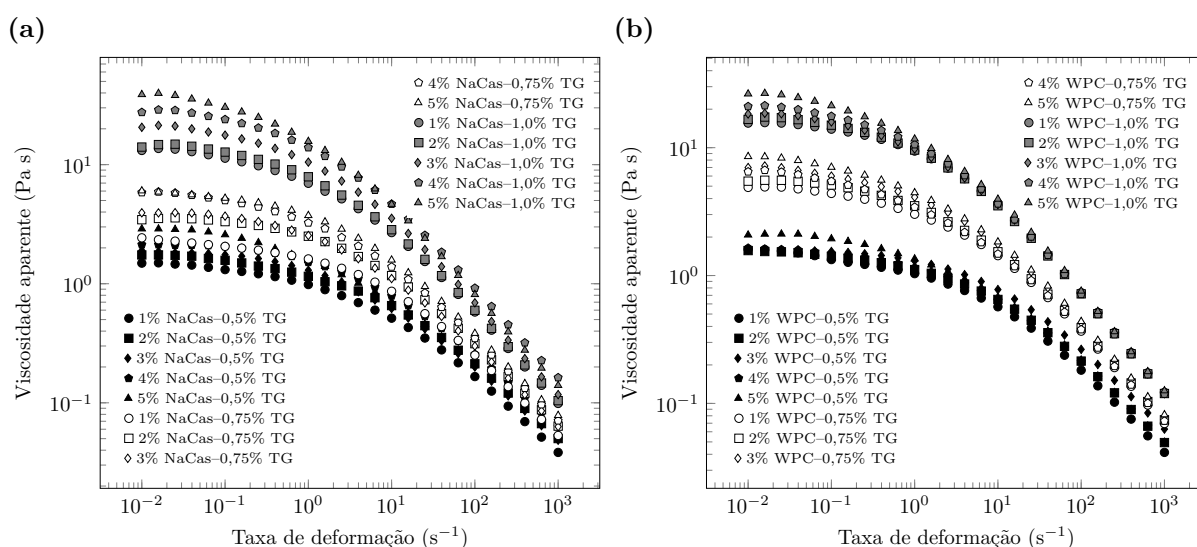
3.4.3 Comportamento reológico da mistura de proteínas do leite com goma Tara

Para avaliar o efeito da mistura de goma Tara com as proteínas do leite, foram preparadas soluções aquosas com variações na concentração dos biopolímeros, sendo que os níveis de concentração da TG foram de 0,5, 0,75 e 1%, e para as proteínas do leite os níveis escolhidos foram de 1, 2, 3, 4 e 5%.

Usando o reômetro rotacional foi determinada a viscosidade aparente em função da taxa de deformação, apresentada na Figura 3.7, da qual pode-se observar que o com-

portamento das misturas aparenta ser pseudoplástico, com um platô newtoniano em baixa taxa de deformação. Portanto, com a finalidade de conhecer os efeitos destas misturas na viscosidade à taxa de deformação nula, η_0 , os dados experimentais foram correlacionados à Equação de Cross (Equação 2.10). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3.2, a partir dos dados completos apresentados na Tabela E.1 e Tabela E.2 do Apêndice E.

Figura 3.7 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação das misturas de TG–Proteína do leite. (a) NaCas–TG (b) WPC–TG.



Fonte – Elaborado pelo autor

Por meio de observação simples da Figura 3.7(a), é possível inferir que a concentração de goma Tara é a que exerce maior influência na η_0 e ao mesmo tempo é incrementada pelo aumento da concentração de NaCas, mantendo-se o comportamento pseudoplástico.

Os resultados da Análise de Variância (Tabela 3.3), confirmam que nas soluções aquosas de goma Tara com proteína do leite, todos os fatores estudados influenciam significativamente na η_0 .

O intuito do delineamento experimental proposto aqui foi conhecer a influência da adição de NaCas ou WPC em diferentes concentrações, assim como a influência da interação destes com a goma Tara.

A Figura 3.8(a) confirma que existe interação entre as concentrações de TG e NaCas, na medida que para baixas concentrações de goma Tara, a influência do NaCas resulta ser menor, enquanto nas maiores concentrações de goma Tara, a η_0 aumenta consideravelmente. López *et al.* (2017) relataram também a existência de sinergismo na mistura aquosa de NaCas com *Gleditsia amorphoides* na viscosidade relativa da solução.

A galactomanana da goma Tara produz aumento na viscosidade da solução, especialmente devido à sua característica hidrofílica. Essa hidrofílicidade deve-se principalmente

Tabela 3.2 – Parâmetros reológicos da mistura de goma Tara com proteínas do leite a 25 °C.

Prot. (%)	TG (%)	Mistura TG-NaCas			Mistura TG-WPC		
		η_0 (Pa s)	λ (s)	módulo G	η_0 (Pa s)	λ (s)	módulo G
1	0,50	1,555 ±0,014	0,0244	8,791	1,592 ±0,022	0,0264	8,463
2	0,50	1,865 ±0,043	0,0258	8,113	1,583 ±0,016	0,0269	8,573
3	0,50	1,938 ±0,010	0,0298	8,532	1,613 ±0,003	0,0272	8,598
4	0,50	2,215 ±0,014	0,0339	8,404	1,672 ±0,012	0,0284	9,099
5	0,50	3,170 ±0,046	0,0415	8,803	2,250 ±0,026	0,0289	10,121
1	0,75	2,383 ±0,039	0,0330	12,251	5,168 ±0,051	0,0507	16,049
2	0,75	3,634 ±0,022	0,0353	14,767	5,823 ±0,045	0,0553	16,324
3	0,75	4,147 ±0,026	0,0405	12,945	7,459 ±0,112	0,0580	18,572
4	0,75	6,266 ±0,065	0,0526	14,319	8,003 ±0,122	0,0616	15,506
5	0,75	6,112 ±0,062	0,0625	15,145	9,223 ±0,118	0,0714	17,779
1	1,00	14,495 ±0,226	0,0909	23,327	16,294 ±0,135	0,1029	29,181
2	1,00	15,431 ±0,211	0,0944	23,965	17,918 ±0,186	0,1087	28,383
3	1,00	22,466 ±0,291	0,1059	29,154	19,705 ±0,195	0,1185	28,388
4	1,00	30,542 ±0,469	0,1235	24,799	22,589 ±0,237	0,1354	27,642
5	1,00	43,295 ±0,646	0,1910	31,308	29,272 ±0,383	0,1529	29,098

Fonte – Elaborado pelo autor

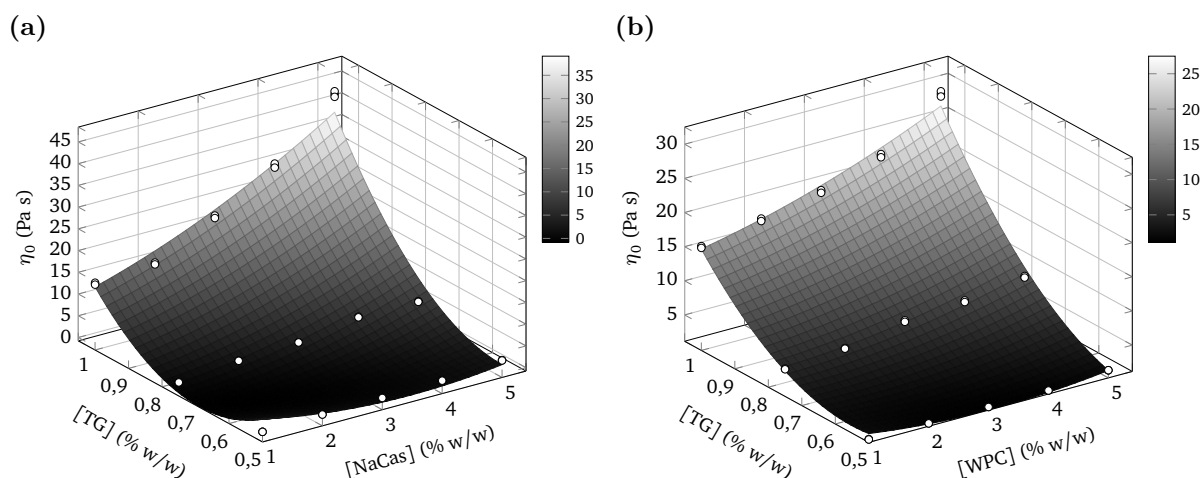
Tabela 3.3 – Resultados da Análise de Variância da η_0 sob influência das concentrações de TG e proteínas do leite ($\alpha = 0,05$).

Fator	SQ	GL	QM	F	Valor-p	Signif.
[NaCas]	746,5	1	746,5	115,3	$3,26 \cdot 10^{-13}$	*
[NaCas] ²	44,6	1	44,6	6,9	$1,23 \cdot 10^{-2}$	*
[TG]	4000,4	1	4000,4	618,2	$1,58 \cdot 10^{-25}$	*
[TG] ²	844,5	1	844,5	130,5	$5,18 \cdot 10^{-14}$	*
[NaCas] × [TG]	716,4	1	716,4	110,7	$5,95 \cdot 10^{-13}$	*
Erro	252,4	39	6,5			
Total	6604,8	44				
[WPC]	179,4	1	179,4	247,6	$1,75 \cdot 10^{-18}$	*
[WPC] ²	11,1	1	11,1	15,4	$3,46 \cdot 10^{-3}$	*
[TG]	2825,6	1	2825,6	3898,8	~ 0	*
[TG] ²	186,2	1	186,2	256,9	$9,36 \cdot 10^{-19}$	*
[NaCas] × [TG]	127,8	1	127,8	176,3	$4,73 \cdot 10^{-16}$	*
Erro	28,3	39	0,7			
Total	3358,4	44				

* Efeito significativo para $\alpha = 0,05$

Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 3.8 – Superfície de resposta para a η_0 sob influência da concentração de: (a) NaCas–TG (b) WPC–TG.



Fonte – Elaborado pelo autor

às ligações de hidrogênio, bem como às forças secundárias intermoleculares, como dipolo-dipolo, íon-dipolo. Após a hidratação, eles interagem entre si, aumentando a viscosidade. Portanto, o maior aumento de viscosidade causado por NaCas na maior concentração de TG pode ser explicado pelas propriedades coligativas da solução, permitindo a agregação de cadeias galactomananas e, logo, aumentando o seu peso molecular (KRUK *et al.*, 2017).

As misturas de WPC e goma Tara submetidas à Análise de Variância, mostraram diferenças significativas dos efeitos lineares e quadráticos na η_0 (Tabela 3.3). O efeito dos fatores pode ser observado na Figura 3.8(b), onde, para as maiores concentrações de goma Tara, o efeito da concentração de WPC é mais pronunciado. Este comportamento é similar ao encontrado para a mistura de goma Tara e NaCas.

O concentrado proteico de soro de leite é constituído por proteínas globulares compactas e tem apenas um pequeno efeito sobre a viscosidade da solução aquosa, exceto em altas concentrações. No entanto, o caseinato de sódio possui uma conformação aleatória, o qual, com o movimento, produz resistência viscosa e, portanto, proporciona uma diminuição na entropia, aumentando a viscosidade (HEARLE, 1982).

No processo de relaxação, os segmentos da cadeia polimérica, após a aplicação de uma deformação, se reorganizam e assumem a posição de energia mais favorável, ou seja, a de menor entropia, onde as tensões internas do material são liberadas após a deformação plástica. O tempo para essa reorganização é o tempo de relaxação. Nos polímeros dissolvidos, os tempos de relaxação dependem da concentração devido às interações entre as diferentes cadeias poliméricas. O tempo de relaxação foi assumido como inversamente proporcional à frequência de cruzamento entre G' e G'' (SUNTAR, 2010; MIRI, 2011)

nos espectros mecânicos (Figura E.1 do Apêndice E), para todas as misturas de goma Tara e proteínas do leite.

Os valores do tempo de relaxação apresentados na Tabela 3.2 (construída a partir dos dados da Tabela E.3 e Tabela E.4 do Apêndice E), foram avaliados mediante análise de variância (Tabela 3.4), podendo-se observar que todos os fatores resultaram ser significativos para a variação do tempo de relaxação.

Tabela 3.4 – Análise de Variância do λ sob influência das concentrações de TG e NaCas ($\alpha = 0,05$).

Fator	SQ	GL	QM	F	Valor-p	Sign.
[NaCas]	0,004 04	1	0,004 04	33,0	$2,78 \cdot 10^{-4}$	*
[NaCas] ²	0,000 68	1	0,000 68	5,6	$4,27 \cdot 10^{-2}$	*
[TG]	0,020 27	1	0,020 27	165,6	$4,24 \cdot 10^{-7}$	*
[TG] ²	0,003 27	1	0,003 27	26,7	$5,86 \cdot 10^{-4}$	*
[NaCas]×[TG]	0,001 75	1	0,001 75	14,3	$4,35 \cdot 10^{-3}$	*
Erro	0,001 10	9	0,000 12			
Total	0,031 12	14				
[WPC]	0,001 09	1	0,001 09	149,8	$6,51 \cdot 10^{-7}$	*
[WPC] ²	0,000 04	1	0,000 04	5,9	$3,78 \cdot 10^{-2}$	*
[TG]	0,023 10	1	0,023 10	3177,4	$8,76 \cdot 10^{-13}$	*
[TG] ²	0,000 88	1	0,000 88	120,6	$1,63 \cdot 10^{-6}$	*
[WPC]×[TG]	0,000 72	1	0,000 72	99,3	$3,68 \cdot 10^{-6}$	*
Erro	0,000 06	9	0,000 01			
Total	0,025 90	14				

* Efeito significativo para $\alpha = 0,05$

Fonte – Elaborado pelo autor

Os coeficientes de ajuste dos parâmetros do modelo (Equação 3.1), são apresentados na Tabela 3.5, a partir dos quais pode-se observar a magnitude da influência de cada efeito na η_0

Dos gráficos de superfície de resposta (Figura 3.9), pode-se verificar que o tempo de relaxação segue comportamento similar ao η_0 , portanto, é possível atribuir razões similares, considerando que tanto a η_0 quanto o processo de relaxação dependem da grandeza da entropia associada ao sistema.

3.4.4 Conclusões

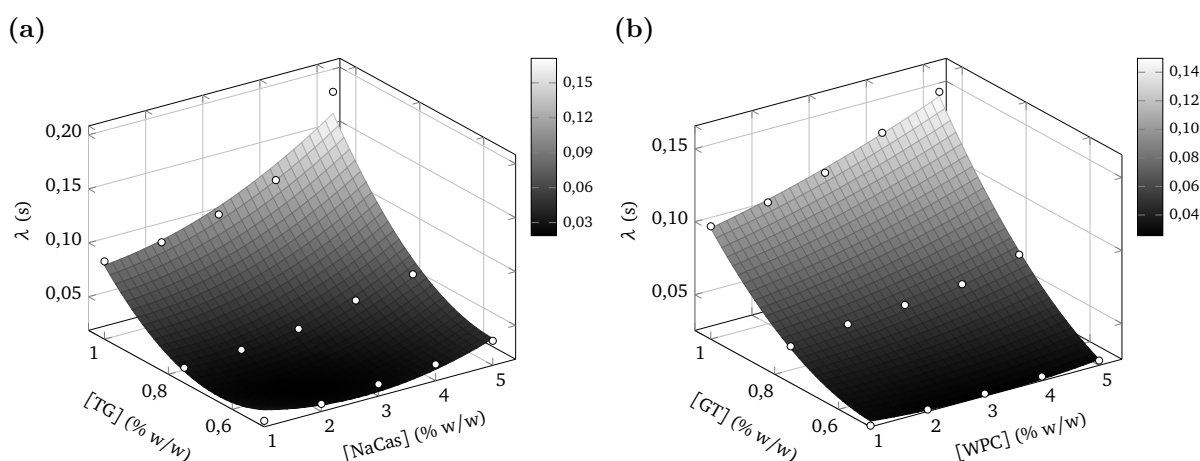
Nas concentrações estudadas, as soluções de goma Tara com caseinato de sódio ou com concentrado proteico de soro de leite apresentaram diferenças nos mecanismos de equilíbrio de fases. A mistura de goma Tara e caseinato de sódio apresentou sedimentação pelo mecanismo de depleção até uma determinada concentração de goma Tara, acima da

Tabela 3.5 – Coeficientes de ajuste dos parâmetros do modelo polinomial de segunda ordem para as misturas de goma Tara e proteínas do leite.

Coef.	Mistura TG-NaCas		Mistura TG-WPC	
	η_0 (Pa s)	λ (s)	η_0 (Pa s)	λ (s)
β_0	79,20	0,2693	27,836	0,1043
β_1	-11,06	-0,0406	-4,751	-0,0181
β_2	0,60	0,0040	0,297	0,0010
β_3	-215,83	-0,6842	-82,251	-0,2692
β_4	147,03	0,5014	69,038	0,2596
β_4	13,82	0,0374	5,838	0,0240

Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 3.9 – Superfície de resposta para a λ sob influência da concentração de: (a) NaCas–TG (b) WPC–TG.



Fonte – Elaborado pelo autor

qual esta foi estabilizada pelo aumento da viscosidade da solução provocado pelo incremento na concentração de goma. Por outro lado, as misturas de goma Tara e concentrado proteico de soro de leite apresentaram precipitação da proteína nas viscosidades inferiores a 4 Pa s, para uma concentração aproximada de 0,5% de goma Tara, em toda a faixa de concentrações de WPC. O precipitado gelatinoso da mistura de goma Tara e WPC apresentou-se como um gel fraco. Nas concentrações estudadas, o comportamento reológico do NaCas resultou ser quase Newtoniano, enquanto as soluções de WPC apresentaram comportamento de fluido dilatante. As misturas aquosas de goma Tara com as proteínas do leite, não modificaram o comportamento pseudoplástico das soluções de goma Tara, no entanto, houve aumento na viscosidade à taxa de deformação nula nas maiores concentrações de goma Tara, tanto para o NaCas como para o WPC, confirmando-se a interação das proteínas do leite com a goma Tara. O tempo de relaxação apresentou

comportamento similar, resultando ser maior nas altas concentrações de goma Tara e proteína do leite.

Pela sua capacidade de estabilizar soluções com a presença de proteínas do leite, a goma Tara é indicada para o uso no preparo de produtos derivados do leite como iogurtes, sobremesas, e sorvetes. Essa capacidade estabilizante pode também ser usada em molhos, sopas e suspensões de insolúveis de modo geral.

Referências

BEAULIEU, M.; TURGEON, S. L.; DOUBLIER, J.-L. Rheology, texture and microstructure of whey proteins/low methoxyl pectins mixed gels with added calcium. **International Dairy Journal**, v. 11, n. 11, p. 961–967, 2001. ISSN 0958-6946. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(01\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(01)00127-3). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694601001273>. Citado na p. 90.

BENICHO, A.; ASERIN, A.; GARTI, N. Protein-Polysaccharide Interactions for Stabilization of Food Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Taylor & Francis Group, v. 23, n. 1-3, p. 93–123, jun. 2002. ISSN 0193-2691. DOI: 10.1080/01932690208984192. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932690208984192>. Citado na p. 90.

BENOIT, S. *et al.* Effect of pH and temperature on the viscosity of texturized and commercial whey protein dispersions. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 16, n. 2, p. 322–330, 2013. ISSN 1532–2386. DOI: 10.1080/10942912.2011.552015. eprint: <https://doi.org/10.1080/10942912.2011.552015>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942912.2011.552015>. Citado na p. 97.

BOURRIOT, S.; GARNIER, C.; DOUBLIER, J.-L. Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein–guar gum mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 43–49, 1999. ISSN 0268-005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00068-X). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X9800068X>. Citado na p. 95.

BOUYER, E. *et al.* Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum arabic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 467–477, 2011. ISSN 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.019>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197971001297X>. Citado na p. 90.

CAPRON, I.; NICOLAI, T.; DURAND, D. Heat induced aggregation and gelation of β -lactoglobulin in the presence of κ -carrageenan. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 1–5, 1999. ISSN 0268–005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00056-3). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X98000563>. Citado na p. 96.

CLARK, A. H.; ROSS-MURPHY, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *in*: BIOPOLYMERS. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1987. p. 57–192. ISBN 978-3-540-47827-0. DOI: <https://doi.org/10.1007/BFb0023332>. Citado na p. 96.

CLOITRE, M.; BONNECAZE, R. T. A review on wall slip in high solid dispersions. **Rheologica Acta**, v. 56, n. 3, p. 283–305, mar. 2017. ISSN 1435–1528. DOI: [10.1007/s00397-017-1002-7](https://doi.org/10.1007/s00397-017-1002-7). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1002-7>. Citado na p. 92.

DE KRUIF, C.; TUINIER, R. Polysaccharide protein interactions. English. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 15, n. 4–6, p. 555–563, 2001. ISSN 0268–005X. DOI: [10.1016/S0268-005X\(01\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00076-5). Citado na p. 93.

DICKINSON, E. Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 10, p. 347–354, 1998. ISSN 0924-2244. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(98\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(98)00057-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224498000570>. Citado na p. 90.

DICKINSON, E. Thermodynamic aspects of emulsion phase inversion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 87, n. 2, p. 416–423, 1982. ISSN 0021–9797. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90338-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90338-1). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979782903381>. Citado na p. 93.

DICKINSON, E.; SEMENOVA, M. G. Emulsifying properties of covalent protein-dextran hybrids. **Colloids and Surfaces**, v. 64, n. 3, p. 299–310, 1992. ISSN 0166-6622. DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80109-F](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80109-F). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016666229280109F>. Citado na p. 95.

DOUBLIER, J.-L. *et al.* Protein-polysaccharide interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, n. 3, p. 202–214, 2000. ISSN 13590294. DOI: [10.1016/S1359-0294\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00054-6). Citado na p. 90.

HADJSADOK, A.; MOULAI-MOSTEFA, N.; REBIHA, M. Rheological Properties and Phase Separation of Xanthan-Sodium Caseinate Mixtures Analyzed by a Response Surface Method. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 13, n. 2, p. 369–380, 2010. DOI: [10.1080/10942910802532531](https://doi.org/10.1080/10942910802532531). eprint: <https://doi.org/10.1080/10942910802532531>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942910802532531>. Citado na p. 97.

HEARLE, J. **Polymers and Their Properties: Fundamentals of structure and mechanics**. Michigan: E. Horwood, 1982. (Ellis Horwood series in chemical science). ISBN 9780853120339. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=pk7xAAAAMAAJ>. Citado na p. 103.

HUPPERTZ, T.; FOX, P.; KELLY, A. The caseins: Structure, stability, and functionality. *in*: YADA, R. Y. (ed.). **Proteins in Food Processing**. 2. ed. [s.l.]: Woodhead Publishing, 2018. p. 49–92. ISBN 978-0-08-100722-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100722-8.00004-8>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081007228000048>. Citado na p. 93.

KATO, A. *et al.* Functional Casein-Poly saccharide Conjugates Prepared by Controlled Dry Heating. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, Taylor & Francis, v. 56,

n. 4, p. 567–571, 1992. PMID: 27280648. DOI: 10.1271/bbb.56.567. eprint: <https://doi.org/10.1271/bbb.56.567>. Disponível em: <https://doi.org/10.1271/bbb.56.567>. Citado na p. 95.

KRUK, J. *et al.* The effect of temperature on the colligative properties of food-grade konjac gum in water solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 456–463, 2017. ISSN 0144–8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.116>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717307531>. Citado na p. 103.

LÓPEZ, D. N. *et al.* Physicochemical study of mixed systems composed by bovine caseinate and the galactomannan from *Gleditsia amorphoides*. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 1–6, 2017. ISSN 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.044>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717305611>. Citado nas pp. 97, 101.

MIRI, T. Viscosity and Oscillatory Rheology. *in*: NORTON, I. T.; SPYROPOULOS, F.; COX, P. (eds.). **Practical Food Rheology: An Interpretive Approach**. Birmingham, UK: Wiley-Blackwell, 2011. cap. 2, p. 7–28. ISBN 978-1-4051-9978-0. Citado na p. 103.

MORISON, K. R.; MACKAY, F. M. Viscosity of lactose and whey protein solutions. **International Journal of Food Properties**, Taylor & Francis, v. 4, n. 3, p. 441–454, 2001. DOI: 10.1081/JFP-100108647. eprint: <https://doi.org/10.1081/JFP-100108647>. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/JFP-100108647>. Citado na p. 99.

OULD ELEYA, M. M.; TURGEON, S. L. Rheology of κ -carrageenan and β -lactoglobulin mixed gels. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 1, p. 29–40, 2000. ISSN 0268–005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(99)00043-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X99000430>. Citado na p. 96.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. **LWT–Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 77–80, 2005. ISSN 0023–6438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.03.013>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643804001112>. Citado na p. 96.

SCHMITT, C. *et al.* Structure and Technofunctional Properties of Protein-Polysaccharide Complexes: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, TAYLOR & FRANCIS, v. 38, n. 8, p. 689–753, dez. 1998. ISSN 1040-8398. DOI: 10.1080/10408699891274354. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408699891274354>. Citado na p. 90.

SITTIKIYOTHIN, W.; SAMPAIO, P.; GONÇALVES, M. P. Microstructure and rheology of β -lactoglobulin-galactomannan aqueous mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 726–734, 2010. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.03.014>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X10000603>. Citado na p. 90.

SPYROPOULOS, F.; PORTSCH, A.; NORTON, I. Effect of sucrose on the phase and flow behaviour of polysaccharide/protein aqueous two-phase systems. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 2, p. 217–226, 2010. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.008>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X09001994>. Citado na p. 95.

SUNTHAR, P. Polymer rheology. *in*: KRISHNAN, J. M.; DESHPANDE, A. P.; KUMAR, P. S. (eds.). **Rheology of complex fluids**. New York, NY: Springer, 2010. cap. 8, p. 171–191. ISBN 978-1-4419-6493-9. Citado na p. 103.

TAVARES, C.; LOPES DA SILVA, J. A. Rheology of galactomannan-whey protein mixed systems. **International Dairy Journal**, v. 13, n. 8, p. 699–706, 2003. ISSN 09586946. DOI: 10.1016/S0958-6946(03)00095-5. Citado nas pp. 90, 96.

TELIS, V. R. N. Biopolymer Engineering in Food Processing. *in*: TELIS, V. R. N. (ed.). **Biopolymer Engineering in Food Processing**. Boca Raton, FL: CRC Press, mai. 2012. (Contemporary Food Engineering). cap. 1, p. 1–16. ISBN 978-1-4398-4494-6. DOI: 10.1201/b12048. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b12048>. Citado na p. 90.

TOLSTOGUZOV, V. Compositions and Phase Diagrams for Aqueous Systems Based on Proteins and Polysaccharides. **International Review of Cytology**, v. 192, p. 3–31, 1999. ISSN 00747696. DOI: 10.1016/S0074-7696(08)60520-3. Citado nas pp. 90, 93, 95.

TURGEON, S. L.; BEAULIEU, M. *et al.* Protein-polysaccharide interactions: phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 4, p. 401–414, 2003. ISSN 1359-0294. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00093-1). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029403000931>. Citado na p. 90.

TURGEON, S. L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide complexes and coacervates. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 12, n. 4, p. 166–178, 2007. ISSN 1359-0294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.007>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029407000684>. Citado na p. 90.

Interações entre a goma Tara e goma Xantana

4.1 Introdução

A goma Xantana é amplamente usada na indústria de alimentos, devido às suas características funcionais de aumentar a viscosidade, estabilizar soluções e em especial formar géis.

Embora possa-se encontrar na literatura científica pesquisas relacionadas com a mistura de galactomananas com a goma Xantana, ainda são necessários estudos mais abrangentes para conhecer essas interações e consequências da mistura da goma Xantana com a goma Tara. Essas informações permitirão a aplicação em pesquisas com orientação tecnológica e/ou no desenvolvimento de produtos alimentícios, com a combinação dessas gomas com melhores qualidades sensoriais ou funcionais.

As galactomananas em mistura aquosa com outros polissacarídeos podem apresentar características importantes como a formação de gel ou incremento na força do gel, acontecendo ações sinérgicas propiciadas pelas interações nas partes não substituídas da cadeia de galactomanana (DEA; MORRIS *et al.*, 1977; RINAUDO, 2001). Modelos tem sido propostos baseados nas associações intermoleculares entre as galactomananas e outros polissacarídeos (DEA; MCKINNON; REES, 1972; DEA; MORRIS *et al.*, 1977; MORRIS; FOSTER, 1994).

A goma Xantana forma géis termo-reversíveis quando misturados com galactomananas de Tara, sendo sua força dependente do nível e distribuição das cadeias laterais da galactomanana (MORRIS, 2006; TAKO, 1991). A gelificação das misturas ocorre em condições para as quais os componentes individuais sozinhos não gelificam. A substituição progressiva de goma Xantana por galactomanana leva a um aumento na resistência do gel, seguida por uma subsequente diminuição da resistência em níveis mais elevados de substituição (MORRIS, 2006, p. 436).

Existe evidência das interações das galactomananas de Tara com a goma Xantana,

embora formem géis fracos (DEA; MORRIS *et al.*, 1977). Nas misturas de gomas Tara e Xantana, a gelificação ocorre em baixas temperaturas, devido à formação de pontes de hidrogênio (TAKO, 1991).

A gelificação sinérgica observada para galactomananas misturadas com goma Xantana é atribuída à ligação da cadeia de galactomanana à hélice da Xantana (MORRIS, 1991, p. 315). A formação de gel envolve a associação de segmentos de polímero dispersos aleatoriamente de modo a formar uma rede tridimensional que contém solvente nos interstícios, com regiões associadas conhecidas como “zonas de junção”, formadas por duas ou mais cadeias poliméricas (SAHA; BHATTACHARYA, 2010).

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo Geral

Caracterizar as interações da goma Xantana com galactomanana de Tara na formação de géis.

4.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o comportamento reológico da goma Xantana e a influência da concentração na formação de géis.
- Determinar o efeito das concentrações de goma Xantana e da goma Tara na formação de géis.
- Determinar o comportamento mecânico dinâmico dos géis sob influência das concentrações das gomas Tara e Xantana.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Matérias primas

A preparação das soluções de goma Tara foi conduzida conforme procedimento descrito na seção 2.3.1, sendo previamente purificada segundo metodologia especificada na seção 2.3.2. A goma Xantana (NovaXan 200 Mesh FG, ADM - Brasil) foi adquirida junto a distribuidor local.

4.3.2 Preparo da mistura aquosa goma Xantana-goma Tara

A solução de goma Tara purificada foi preparada conforme descrito na seção 2.3.3 e, da mesma maneira, as soluções de goma Xantana foram preparadas adicionando-se vagarosamente a goma seca num becker com água deionizada e agitando-se vigorosamente. Ambas gomas foram preparadas numa concentração de 1% m/m, a partir da qual foram diluídas para concentrações de 0,8, 0,6, 0,4 e 0,2% de goma Tara e 0,8, 0,6 e 0,4% de goma Xantana. A mistura foi preparada a partir das soluções de goma Tara purificada e de goma Xantana visando atingir as concentrações de polímeros para realizar as análises, determinado pelo delineamento experimental. A mistura foi aquecida durante 15 minutos à temperatura de 80 °C sob agitação constante e, posteriormente, resfriada até 20 °C. A água evaporada foi restituída e a mistura permaneceu em repouso por 48 horas antes dos ensaios. Devido a que as gomas estudadas não modificaram significativamente o pH da água deionizada, não se adicionou solução tampão.

4.3.3 Análise do comportamento reológico da mistura

O comportamento reológico das soluções de goma Xantana e os espectros mecânicos dinâmicos das misturas de goma Tara e goma Xantana, foram determinados usando reômetro rotacional AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) e, considerando que a goma Xantana forma géis que apresentam tensão inicial, utilizou-se a geometria de placa plana de 40 cm com ranhuras cruzadas (*gap* de 400 μm), visando evitar o escorregamento na parede (CLOITRE; BONNECAZE, 2017).

A região de viscoelasticidade linear (LVR), foi determinado mediante testes de deformação, numa frequência de 0,1 Hz, em faixa de deformação de $1 \cdot 10^{-4}$ até 1 (0,01–100%), a temperatura de 25 °C. Os espectros mecânicos de G' , G'' e $\tan(\delta)$ foram determinados em função à frequência numa faixa de 0,0628–628 rad s^{-1} , mantendo a deformação constante.

Para explicar a dependência da viscosidade aparente, η_a , com a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, foi usada a equação de Carreau-Yasuda (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987), por ter demonstrado melhor ajuste aos dados experimentais (Equação 4.1).

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[1 + (\alpha_c \dot{\gamma})^{a_c} \right]^{\frac{m_c - 1}{a_c}} \quad (4.1)$$

sendo que, α_c é a constante de tempo adimensional (associado com o tempo de relaxação), a_c e m_c parâmetros de ajuste da Equação de Carreau-Yasuda.

Para quantificar o grau de comportamento sólido, foi determinada a área sob a curva definida pela $\tan(\delta)$ em função da frequência (ω). Os ensaios foram conduzidos na

faixa de frequência de 0,1–10 Hz, uma vez que se buscou explicar o comportamento sólido em baixa frequência, CSBF (Equação 4.2).

$$\text{CSBF} = 9,9 - \int_{0,1\text{Hz}}^{10\text{Hz}} \tan(\delta) d\omega \quad (4.2)$$

Foi investigada a força do gel formado pela mistura de polímeros, através de testes de varredura de amplitude numa frequência fixa de 1 Hz, determinando-se o limite de deformação da resposta elástica.

A força do gel pode ser determinada a partir da persistência do platô no módulo elástico, G' , quando uma deformação de 0,1–100% é aplicada (CLARK; ROSS-MURPHY, 1987). Para correlacionar os dados experimentais, a literatura científica cita vários modelos, no entanto, para o presente estudo propõe-se usar um modelo logístico de cinco parâmetros (Equação 4.3), na medida que oferece melhor ajuste aos dados experimentais. O valor do ponto de decaimento foi considerado como sendo 5% do valor do módulo reduzido, $\frac{G'}{G_0}$, denominado aqui como limite de deformação. Também foi obtido o valor do módulo elástico nesta condição, denominando-o como G_0 .

$$\frac{G'}{G_0} = \left(\frac{G'}{G_0} \right)_{\gamma \rightarrow \infty} + \frac{\left(\frac{G'}{G_0} \right)_{\gamma \rightarrow \infty} - \left(\frac{G'}{G_0} \right)_{\gamma \rightarrow 0}}{\left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{-r} \right)^d} \quad (4.3)$$

sendo que, G_0 é o valor de G' no platô em baixa deformação, $\left(\frac{G'}{G_0} \right)_{\gamma \rightarrow \infty}$ e $\left(\frac{G'}{G_0} \right)_{\gamma \rightarrow 0}$ são os módulos reduzidos a deformação infinita e nula respectivamente. r , d e ω_0 são parâmetros da equação logística.

4.3.4 Delineamento Experimental

Para a pesquisa foi utilizado um delineamento fatorial inteiramente ao acaso tendo como fatores as concentrações de goma Tara e goma Xantana. As variáveis resposta foram o comportamento reológico e as propriedades mecânicas.

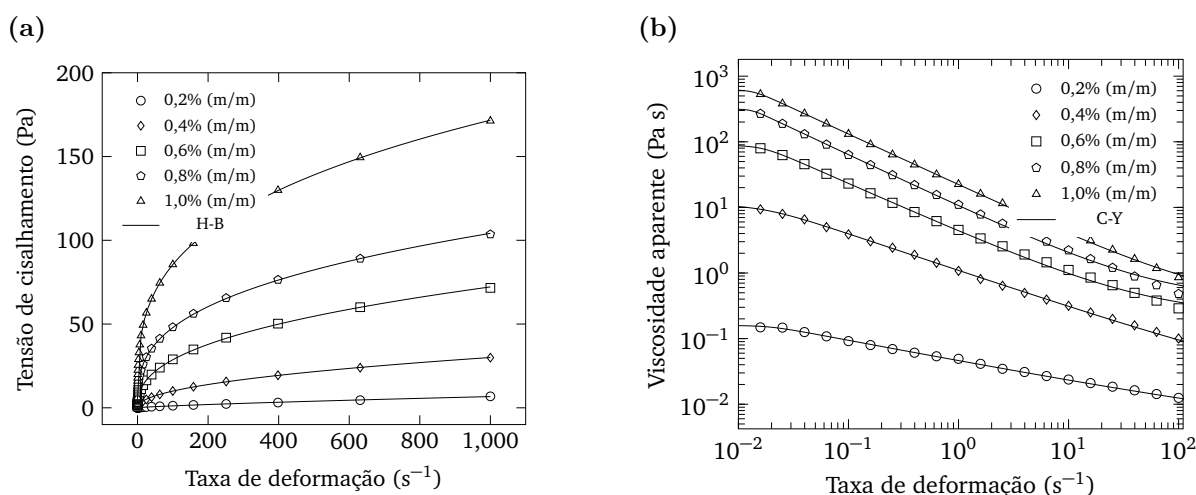
4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Comportamento reológico das soluções de goma Xantana

As soluções aquosas da goma Xantana apresentaram pH variando de 6,14 até 6,74, dependendo da concentração da goma, sendo que o pH aumenta na medida que a concentração é incrementada.

Pela característica da curva apresentada na Figura 4.1(a), a goma Xantana em solução aquosa, apresenta comportamento pseudopástico, o qual pode ser confirmado pelo índice de comportamento (Tabela 4.1) que diminui à medida que aumenta a taxa de deformação. Outras pesquisas com goma Xantana observaram este mesmo comportamento (ZHONG *et al.*, 2013; ZATZ; KNAPP, 1984; MORRIS, 2006). A tensão inicial de escoamento, τ_0 , também aumentou com o aumento da concentração, o que foi igualmente reportado por Zatz e Knapp (1984). Portanto, tratam-se de soluções cujo comportamento pode ser representado pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Figura 4.1 – Comportamento reológico de soluções aquosas de goma Xantana em diferentes concentrações a 25 °C (a) tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (b) viscosidade aparente em função da taxa de deformação.



Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 4.1 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para soluções aquosas de goma Xantana a 25 °C.

Conc. (% m/m)	τ_0 (média \pm DP) (Pa)	k (média \pm DP) (Pa s ⁿ)	n (média \pm DP)	R ²
0,2	0,0264 \pm 0,0175	0,032 \pm 0,0029	0,7721 \pm 0,0133	0,9985
0,4	0,0087 \pm 0,0376	1,099 \pm 0,0218	0,4788 \pm 0,0030	0,9998
0,6	0,2757 \pm 0,1232	4,436 \pm 0,0912	0,4032 \pm 0,0030	0,9998
0,8	1,8374 \pm 0,1597	9,330 \pm 0,1368	0,3467 \pm 0,0021	0,9999
1,0	2,9493 \pm 0,2328	19,728 \pm 0,2147	0,3107 \pm 0,0016	0,9999

Fonte – Elaborado pelo autor

A viscosidade aparente diminui com a taxa de deformação (Figura 4.1(b)), sendo esta uma característica do comportamento pseudoplástico, para o qual o modelo de Carreau-Yasuda (Equação 4.1) apresentou melhor ajuste aos dados obtidos a partir das

soluções aquosas da goma Xantana, também confirmado por outras pesquisas (HAASE *et al.*, 2017; GAGNON; KEIM; ARRATIA, 2014). Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros da equação de Carreau-Yasuda para soluções aquosas de 0,2–1,0% de goma Xantana, onde pode-se constatar que a viscosidade à taxa de deformação nula, apresenta aumento significativo com a concentração. Este comportamento pôde ser modelado pela equação de Hill (Equação 4.4, $R^2 = 0,9999$), sendo que Choppe *et al.* (2010), da mesma forma, encontraram aumento exponencial da η_0 frente ao incremento da concentração. Considerando-se que α_c se aproxima do tempo de relaxação, é possível inferir que as soluções apresentam comportamento de gel, na medida que possuem tempos de relaxação relativamente elevados.

$$\eta_0 = 1080,01 \frac{c^{5,3215}}{0,9453c^{5,3215} + c^{5,3215}} \quad (4.4)$$

Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda para a solução de goma Xantana a 25 °C.

Conc. (% m/m)	η_0 (Pa s) (Pa s)	η_∞ (Pa s) (Pa s)	α_c (s) (s)	a_c	m_c	R^2
0,2	0,1594 ±0,003	0,0024 ±0,0014	52,27 ±3,57	3,983 ±1,656	0,679 ±0,012	0,9986
0,4	11,014 ±0,181	0,0143 ±0,0158	61,88 ±1,51	2,307 ±0,219	0,438 ±0,009	0,9999
0,6	88,256 ±2,165	0,2207 ±0,0405	61,59 ±1,64	4,601 ±0,621	0,261 ±0,004	0,9999
0,8	314,78 ±0,484	0,3817 ±0,0731	76,42 ±0,17	10,236 ±0,724	0,212 ±0,002	0,9999
1,0	620,18 ±0,982	0,3306 ±0,1343	74,23 ±0,17	6,935 ±0,215	0,225 ±0,002	0,9999

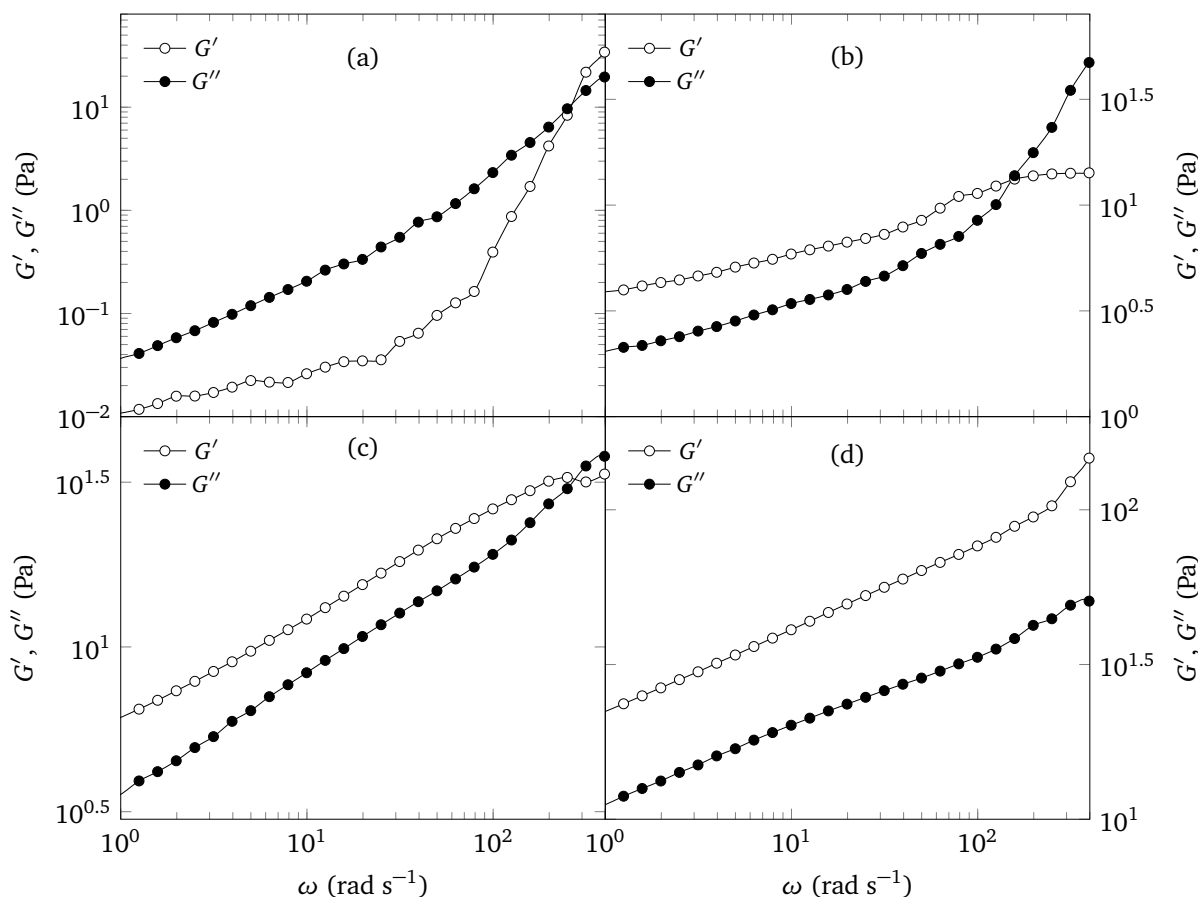
Fonte – Elaborado pelo autor

As soluções de goma Xantana, apresentam comportamento de “gel fraco” a partir da concentração de 0,4% (m/m), na faixa analisada (Figura 4.2(b)). Dos espectros mecânicos apresentados na Figura 4.2, medidos numa deformação constante de 0,5%, pode-se observar que na concentração 0,2% apresentou comportamento de soluções de polímero enovelado, coincidindo com o reportado anteriormente por (ZATZ; KNAPP, 1984), onde foi encontrado comportamento viscoelástico a partir de 0,3% de concentração de goma Xantana.

À medida que a concentração de goma aumenta ($\geq 0,4\%$), a predominância do módulo elástico, G' , torna-se mais evidente. Nas concentrações de 0,4 e 0,6%, é possível apreciar cruzamento do módulo elástico com o módulo viscoso na faixa de frequência analisada (0,1–100 Hz), portanto, a estrutura tridimensional formada pelas cadeias do polímero podem ser rompidas com o aumento da frequência, chegando a fluir como solução viscosa.

A partir de 0,8% de concentração da goma Xantana, observa-se um aumento no seu comportamento sólido, não apresentando cruzamento na faixa de frequência estudada. Na

Figura 4.2 – Espectro mecânico das soluções de goma Xantana (a) 0,2% (b) 0,4% (c) 0,6% (d) 0,8%



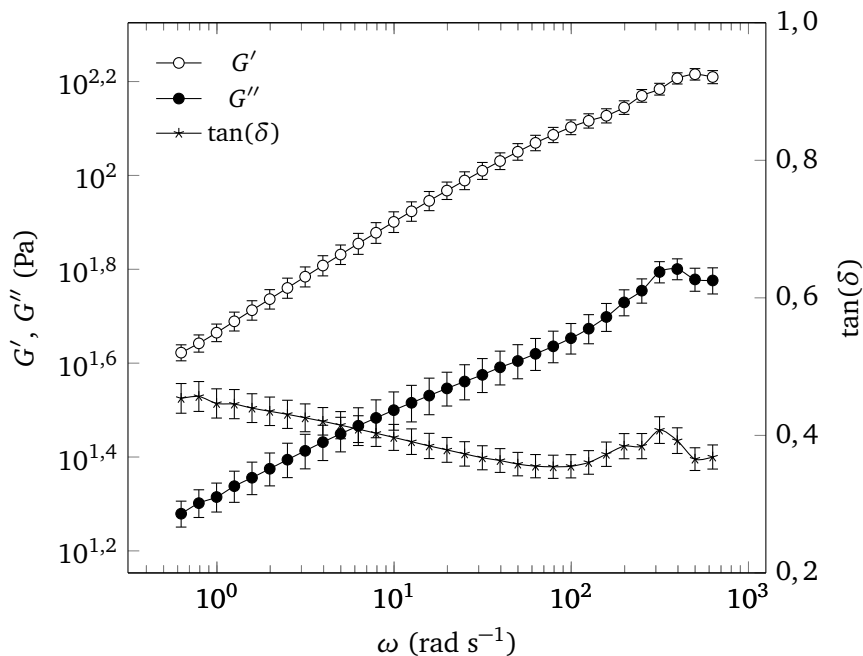
Fonte – Elaborado pelo autor

concentração de 1,0%, apresentada na Figura 4.3, confirma-se a predominância do módulo elástico, com valores de $\tan(\delta)$ muito menores à unidade que indicam que se trata de um gel de polímero amorfo (STEFFE, 1996). Segundo a metodologia descrita na seção 4.3.3, o comportamento sólido a baixa frequência, CSBF, para a solução de 1% (m/m) de goma Xantana resultou em 6,92, a mesma que servirá como parâmetro de comparação para experimentos posteriores.

A força do gel pode ser considerada como a capacidade do polímero de oferecer resposta elástica frente a uma determinada deformação. Assim, testes de deformação na frequência fixa de 1 Hz foram conduzidos, encontrando que o aumento na concentração de goma resulta numa melhor organização das estruturas tridimensionais resistindo a maiores amplitudes de deformação (Figura 4.4(a)). A partir dos dados do ensaio de amplitude, compararam-se os limites da resposta elástica em relação à deformação e a grandeza do platô do módulo elástico, G_0 , (Figura 4.4(b)).

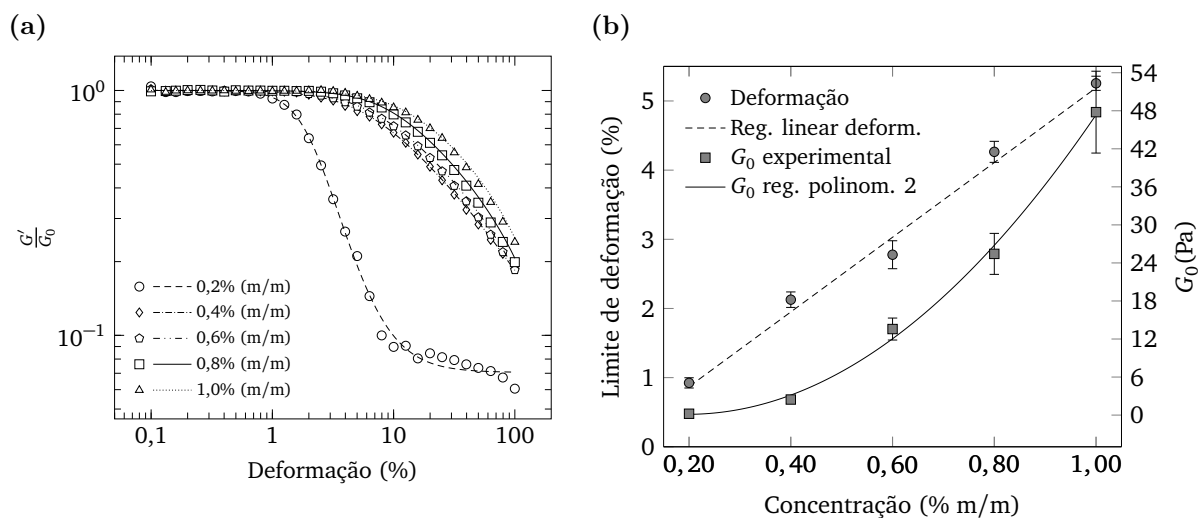
A Figura 4.4(b), mostra o limite de resposta constante do módulo reduzido, $\frac{G'}{G_0}$, em

Figura 4.3 – Espectro mecânico dinâmico da solução de goma Xantana 1% de concentração a 25 °C.



Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 4.4 – Representações da força do gel a 1 Hz para soluções aquosas de goma Xantana a 25 °C (a) dependência da deformação do módulo reduzido ($\frac{G'}{G_0}$) (b) dependência do limite de deformação e do valor G_0 da concentração de goma.



Fonte – Elaborado pelo autor

relação à deformação, que foi linearmente correlacionado com a concentração de goma ($R^2 = 0,9776$), mostrando incremento constante ao longo da concentração de goma na faixa estudada. Da mesma figura é possível observar o comportamento da grandeza do platô do módulo elástico em baixa deformação, que pode ser correlacionado a uma equação polinomial de ordem 2 ($R^2 = 0,9968$). Soluções pouco concentradas têm pouca interação intermolecular comportando-se como soluções diluídas e, com o aumento da concentração de goma, formam estruturas tridimensionais com maior resistência à deformação.

4.4.2 Comportamento reológico das misturas de goma Xantana e goma Tara

As misturas aquosas da goma Tara e goma Xantana apresentaram pH variando de 6,09 até 6,57, sendo principalmente influenciado pela concentração da goma Xantana, sendo que o pH aumenta na medida que a concentração de goma xantana é incrementada.

Os resultados obtidos segundo o delineamento fatorial para o comportamento reológico das misturas de gomas Tara e Xantana são apresentados na Tabela 4.3, realizando-se a Análise de Variância, para a qual se usou um modelo aditivo quadrático (Equação 3.1) para verificar a influência dos fatores nas variáveis resposta.

Foi determinado o caráter sólido dos géis formados pela mistura de polímeros, quantificando-o conforme a metodologia descrita na seção 4.3.3. Dos valores apresentados na Tabela 4.3 realizou-se a Análise de Variância para o CSBF, resumida na Tabela 4.4, sendo possível concluir que para um nível de significância de 5%, os efeitos lineares das concentrações das gomas Tara e Xantana influenciam significativamente no comportamento sólido do gel. O efeito quadrático da concentração de goma Xantana também tem influência, que pode ser observada na pronunciada curvatura apresentada na Figura 4.5, evidenciando uma região de máximo valor do CSBF. O efeito quadrático da concentração de goma Tara não influenciou significativamente essa resposta, evidenciando um aumento quase linear do CSBF com o aumento na concentração da goma Tara. Não se encontrou literatura científica para realizar a comparação dos valores, considerando a metodologia proposta.

É possível evidenciar que a maioria de valores calculados das misturas estão acima do valor de CSBF determinado para a solução de 1% de goma Xantana. Portanto, a mistura dos dois polímeros aumenta significativamente o comportamento sólido das soluções de goma, mesmo em baixas concentrações, demonstrando a existência de sinergismo positivo entre a galactomanana de Tara e a goma Xantana (BRESOLIN; SANDER *et al.*, 1997; BRESOLIN; MILAS *et al.*, 1998; WU; DING; HE, 2018). Considerando que neste delineamento experimental há influência do conteúdo total de sólidos que varia conforme variam as concentrações dos polímeros em estudo, atuando como uma variável interveni-

Tabela 4.3 – Dados experimentais da dependência da deformação no módulo reduzido e no valor de G_0 a 25 °C.

Xantana (%)	Tara (%)	Limite de deformação (média \pm DP)	G_0 (média \pm DP)	CSBF
0,5	0,1	0,0951 \pm 0,0086	30,606 \pm 0,853	6,750
0,5	0,2	0,1964 \pm 0,0070	58,387 \pm 0,496	7,124
0,5	0,3	0,2139 \pm 0,0044	85,503 \pm 1,738	7,237
0,5	0,4	0,1956 \pm 0,0016	92,875 \pm 1,248	7,349
0,5	0,5	0,2035 \pm 0,0019	165,327 \pm 2,666	7,619
0,4	0,1	0,1704 \pm 0,0037	21,559 \pm 0,724	7,395
0,4	0,2	0,2166 \pm 0,0042	45,658 \pm 1,066	7,251
0,4	0,3	0,2146 \pm 0,0019	99,398 \pm 1,565	7,475
0,4	0,4	0,2205 \pm 0,0014	118,357 \pm 1,280	7,323
0,4	0,5	0,2039 \pm 0,0021	191,862 \pm 3,227	7,685
0,3	0,1	0,1614 \pm 0,0035	8,991 \pm 0,236	7,136
0,3	0,2	0,1983 \pm 0,0029	24,592 \pm 0,461	6,854
0,3	0,3	0,2521 \pm 0,0038	55,182 \pm 0,445	7,319
0,3	0,4	0,2365 \pm 0,0014	75,678 \pm 0,742	7,219
0,3	0,5	0,2454 \pm 0,0020	94,917 \pm 1,156	7,219
0,2	0,1	0,1453 \pm 0,0015	6,836 \pm 0,052	5,938
0,2	0,2	0,1644 \pm 0,0025	18,196 \pm 0,249	6,614
0,2	0,3	0,2487 \pm 0,0018	34,460 \pm 0,298	7,020
0,2	0,4	0,2257 \pm 0,0011	38,968 \pm 0,253	6,759
0,2	0,5	0,2741 \pm 0,0027	50,658 \pm 0,662	6,788

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 4.4 – Análise de variância do CSBF sob influência das concentrações de goma Tara e goma Xantana ($\alpha = 0,05$).

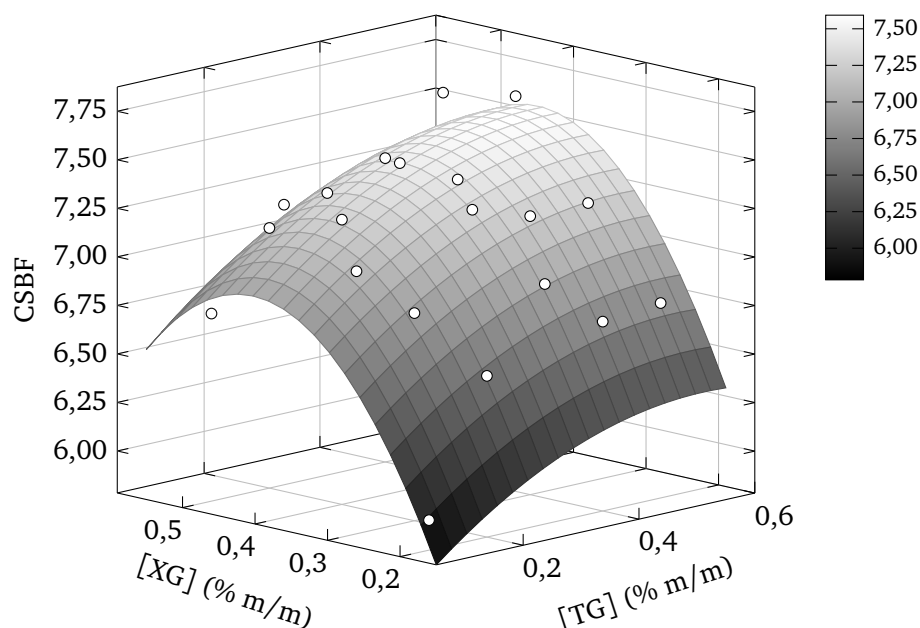
Fator	SQ	GL	QM	F	Valor-p	Sign.
[TG]	0,6227	1	0,6227	13,107	0,0028	*
[TG] ²	0,0419	1	0,0419	0,882	0,3637	n.s.
[XG]	1,0523	1	1,0523	22,150	0,0003	*
[XG] ²	0,6758	1	0,6758	14,224	0,0021	*
[TG]×[XG]	0,0012	1	0,0012	0,024	0,8780	n.s.
Erro	0,6651	14	0,0475			
Total	3,0589	19				

* Efeito significativo para $\alpha = 0,05$.

n.s. Efeito não significativo para $\alpha = 0,05$

Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 4.5 – Superfície de resposta para o comportamento sólido em baixa frequência (CSBF) das misturas de goma Tara e goma Xantana a 25 °C e 1 Hz



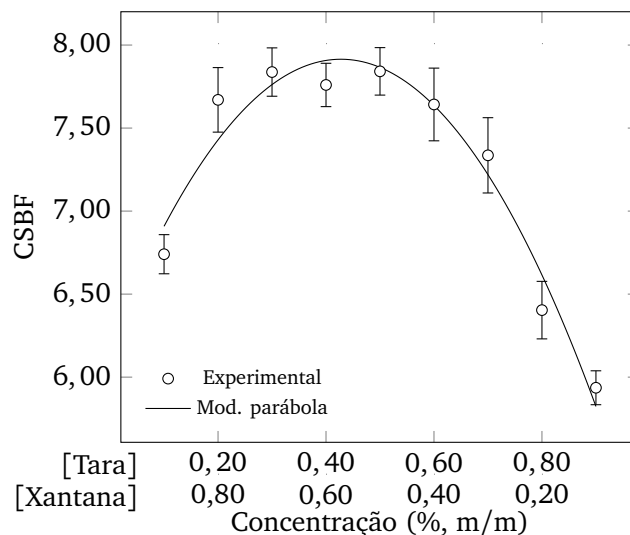
Fonte – Elaborado pelo autor

ente, foram realizados experimentos mantendo constante a concentração de sólidos, como apresentado na Figura 4.6, que mostra valores de CSBF superiores ao reportado para a solução 1% de goma Xantana pura (6,92 mencionado na seção 4.4.1). Somente a mistura contendo 0,1% de goma Xantana resultou num valor inferior. O comportamento das misturas dos polímeros estudados, mantendo-se a concentração de sólidos em 1%, foi correlacionado pelo modelo quadrático (Equação 4.5, $R^2 = 0,9536$). Wu, Ding e He (2018) para uma mistura de gomas Tara e Xantana cujos sólidos totais foram mantidos em 0,5% em ensaios de força do gel com analisador de textura “TA-XPlus texture analyzer”, encontraram que em concentrações extremas de goma Xantana ou Tara, onde a razão de cada um dos polissacarídeos sobre o outro era de 9:1 ou 10:0 (polissacarídeo puro), não houve formação de gel, sendo que somente as misturas intermediárias gelificaram.

$$CSBF = 6,20056 + 8,01606 [TG] - 9,37215 [TG]^2 \quad (4.5)$$

O valor limite da deformação proporciona informação sobre a estrutura tridimensional da solução de gomas e, segundo a Análise de Variância apresentada na Tabela 4.5, todos os fatores em estudo resultaram ter efeito significativo na força do gel, com maior ênfase na concentração de goma Xantana, cujo efeito quadrático proporciona a curvatura na superfície de resposta revelando a existência de uma região de valor máximo, limitada entre as concentrações de goma Tara de 0,4–0,5% e 0,2–0,3% de goma Xantana, na faixa

Figura 4.6 – Comportamento sólido em baixa frequência (CSBF) das misturas de gomas Tara e Xantana, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m) a 25°C.



Fonte – Elaborado pelo autor

de concentrações analisada (Figura 4.7(a)). Wu, Ding e He (2018) determinaram que a maior força do gel acontece para a mistura de gomas de 0,3% de Tara e 0,2% de goma Xantana, para uma concentração total de sólidos de 0,5%.

O fato de que a maior força do gel acontece na maior concentração de goma Tara, pode ser devido ao fato da força do gel estar associada à capacidade de manter a estrutura tridimensional ordenada do gel formado através de zonas de junção ou áreas de interação. No caso das soluções de goma Xantana, as interações resultam ser frágeis, e podem ser rompidas quando é aplicada uma tensão (CLARK; ROSS-MURPHY, 1987), considerando que as moléculas de goma Xantana em repouso estão em estado de equilíbrio de agregação, a qual é reduzida por cisalhamento. Este mesmo efeito também pode ser esperado para a goma Tara, no entanto, pela sua estrutura enovelada, ela consegue suportar melhor as forças de deformação. Consequentemente, pode-se inferir que as duas gomas interagem por meio de zonas de junção formando estruturas tridimensionais de maior resistência elástica que aumentam sua resistência à deformação.

Analisando o comportamento do valor G_0 , pelos resultados da Análise de Variância (Tabela 4.6), observa-se que todos os fatores do modelo apresentaram efeito significativo. Na Figura 4.7(b) também constata-se que as maiores grandezas de G_0 estão nas concentrações máximas das gomas Tara e Xantana. Este comportamento é devido ao aumento na concentração de sólidos totais da solução, decorrente do aumento das concentrações individuais das gomas misturadas.

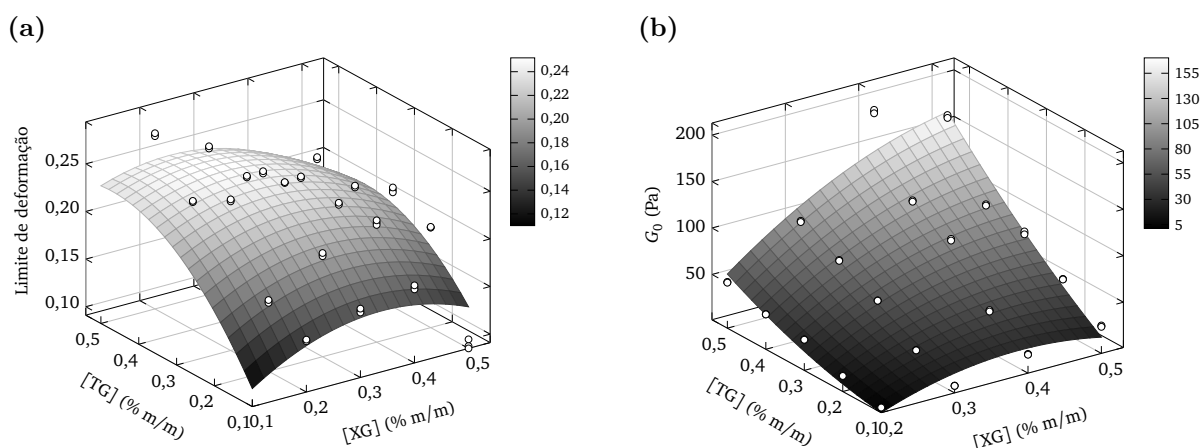
A média dos efeitos, tanto para o valor limite de deformação quanto para a mag-

Tabela 4.5 – Análise de variância do valor limite de deformação sob influência das concentrações de gomas Tara e Xantana ($\alpha = 0,05$).

Fator	SQ	GL	QM	F	Valor-p	Sign.
[XG]	0,0063	1	0,0063	16,399	0,0002	*
[XG] ²	0,0037	1	0,0037	9,673	0,0030	*
[TG]	0,0079	1	0,0079	20,707	0,0000	*
[TG] ²	0,0142	1	0,0142	37,000	0,0000	*
[XG]×[TG]	0,0030	1	0,0030	7,703	0,0076	*
Erro	0,0207	54	0,0004			
Total	0,0994	59				

* Efeito significativo para $\alpha = 0,05$

Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 4.7 – Superfície de resposta em função da concentração de goma Tara e goma Xantana para (a) limite de deformação (b) platô G_0 .

Fonte – Elaborado pelo autor

nitude G_0 , foram plotados em duas dimensões para observar graficamente a influência das concentrações, conforme apresentado na Figura 4.8, confirmando o que foi apontado anteriormente.

Com o intuito de descrever melhor a influência dos fatores na força do gel, foram realizados ensaios mantendo constante a concentração total de sólidos na solução, obtendo-se o limite de deformação e a grandeza de G_0 nesta condição (Figura 4.9). Em contraste com o apresentado na Figura 4.8, a tendência do limite da deformação segue uma relação linear com a concentração dos polímeros em estudo, o qual mostra aumento do limite de deformação com o incremento na concentração de goma Tara. No entanto, o módulo G_0 segue comportamento de parábola, com a concavidade voltada para baixo, o que indica a existência de valor máximo na faixa. Os maiores valores de G_0 se apresentam em

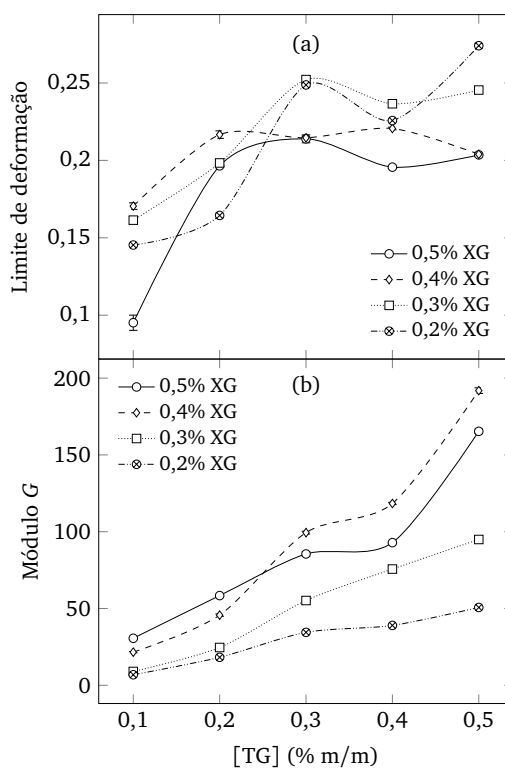
Tabela 4.6 – Resultados da Análise de Variância para G_0 sob influência das concentrações de gomas Tara e Xantana ($\alpha = 0,05$).

Fator	SQ	GL	QM	F	Valor-p	Sign.
[XG]	21 388,0	1	21 388,0	80,758	0,0000	*
[XG] ²	3574,7	1	3574,7	13,498	0,0006	*
[TG]	4212,5	1	4212,5	15,906	0,0002	*
[TG] ²	767,8	1	767,8	2,899	0,0944	n.s.
[XG]×[TG]	9054,0	1	9053,9	34,187	0,0000	*
Erro	14 301,3	54	264,8			
Total	144 395,6	59				

* Efeito significativo para $\alpha = 0,05$.

n.s. Efeito não significativo para $\alpha = 0,05$.

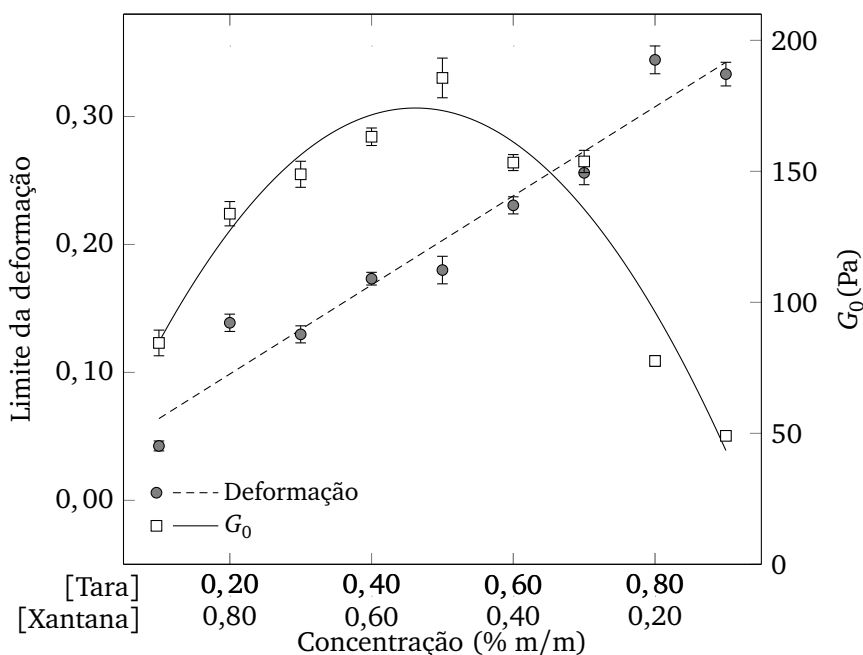
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura 4.8 – Limite de deformação (a) e G_0 (b) em função da concentração das gomas Xantana e Tara.

Fonte – Elaborado pelo autor

misturas com concentrações intermediárias de gomas Tara e Xantana. Resultados similares foram encontrados por Bresolin, Sander *et al.* (1997) nas misturas de goma Xantana e galactomananas de *S. parahybum*, expressado pelo aumento da viscosidade específica.

Figura 4.9 – Limite de deformação e G_0 em função da concentração das gomas Xantana e Tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).



Fonte – Elaborado pelo autor

4.4.3 Conclusões

As soluções aquosas da goma Xantana apresentaram comportamento pseudoplástico, com aumento da tensão inicial de escoamento com o aumento da concentração. A viscosidade à taxa de deformação nula, η_0 , apresentou aumento exponencial com a concentração da goma Xantana, modelado pela equação de Hill. A partir de 0,4% de concentração, apresentou comportamento de gel fraco, aumentando linearmente a força do gel conforme a concentração foi incrementada. As misturas de gomas Xantana e Tara apresentaram sinergismo positivo em todas as variáveis estudadas, considerando que se tem formação de gel nas concentrações baixas, nas quais a goma Xantana pura não forma gel (0,2% m/m de sólidos totais). O comportamento sólido a baixa frequência (CSBF) e a deformação limite apresentaram ajuste ao modelo quadrático, com a concavidade voltada para baixo apresentando valores máximos nas concentrações intermediárias das gomas Xantana e Tara. No entanto, o valor do módulo elástico no platô a baixa deformação, G_0 , apresentou aumento linear com o aumento na concentração de goma Tara, mantida constante a concentração total de sólidos. Este fato confirma o efeito sinérgico, no qual

tanto o caráter sólido como a força do gel são beneficiados pela adição de galactomananas de Tara à solução de goma Xantana.

Pelas características reológicas da mistura das gomas Tara e Xantana, podem ser usados no processamento de molhos com baixo teor de gordura, sobremesas, geleias entre outros.

Referências

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids**. 2. ed. York: Wiley–Interscience, 1987. v. 1. ISBN 9780471802457. Citado na p. 113.

BRESOLIN, T. M. B.; MILAS, M. *et al.* Xanthan–galactomannan interactions as related to xanthan conformations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 4, p. 263–275, 1998. ISSN 0141–8130. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00061-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813098000610>. Citado na p. 119.

BRESOLIN, T. M. B.; SANDER, P. *et al.* Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 2, p. 131–138, 1997. ISSN 0144–8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00051-9). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861797000519>. Citado nas pp. 119, 125.

CHOPPE, E. *et al.* Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1228–1235, 2010. ISSN 0144–8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.056>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710005266>. Citado na p. 116.

CLARK, A. H.; ROSS-MURPHY, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *in*: BIOPOLYMERS. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1987. p. 57–192. ISBN 978-3-540-47827-0. DOI: <https://doi.org/10.1007/BFb0023332>. Citado nas pp. 114, 122.

CLOITRE, M.; BONNECAZE, R. T. A review on wall slip in high solid dispersions. **Rheologica Acta**, v. 56, n. 3, p. 283–305, mar. 2017. ISSN 1435–1528. DOI: [10.1007/s00397-017-1002-7](https://doi.org/10.1007/s00397-017-1002-7). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1002-7>. Citado na p. 113.

DEA, I. C. M.; MCKINNON, A.; REES, D. Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: Reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannans. **Journal of Molecular Biology**, v. 68, n. 1, p. 153–172, 1972. ISSN 0022–2836. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(72\)90270-7](https://doi.org/10.1016/0022-2836(72)90270-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022283672902707>. Citado na p. 111.

DEA, I. C. M.; MORRIS, E. R. *et al.* Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and

related systems. **Carbohydrate Research**, v. 57, p. 249–272, 1977. ISSN 0008-6215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81935-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81935-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621500819357>. Citado nas pp. 111, 112.

GAGNON, D. A.; KEIM, N. C.; ARRATIA, P. E. Undulatory swimming in shear-thinning fluids: experiments with *Caenorhabditis elegans*. **Journal of Fluid Mechanics**, Cambridge University Press, v. 758, r3, 2014. DOI: 10.1017/jfm.2014.539. Citado na p. 116.

HAASE, A. S. *et al.* Inelastic non-Newtonian flow over heterogeneously slippery surfaces. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 95, p. 023105, 2 fev. 2017. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.023105. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.023105>. Citado na p. 116.

MORRIS, E. R.; FOSTER, T. Role of conformation in synergistic interactions of xanthan. **Carbohydrate Polymers**, v. 23, n. 2, p. 133–135, 1994. ISSN 0144–8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90038-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861794900388>. Citado na p. 111.

MORRIS, V. J. Bacterial Polysaccharides. *in*: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (eds.). **Food Polysaccharides and Their Applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, mai. 2006. cap. 12, p. 413–454. ISBN 978-1-4200-1516-4. Citado nas pp. 111, 115.

MORRIS, V. J. Weak and Strong Polysaccharide Gels. *in*: DICKINSON, E. (ed.). **Food Polymers, Gels and Colloids**. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 1991. cap. 25, p. 310–321. ISBN 9781855737877. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845698331.310>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855737877500288>. Citado na p. 112.

RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 4, p. 433–440, 2001. 5th International Hydrocolloids Conference. ISSN 0268–005X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00041-8](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00041-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X01000418>. Citado na p. 111.

SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: A critical review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 587–597, 2010. ISSN 00221155. DOI: 10.1007/s13197-010-0162-6. Citado na p. 112.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. East Lansing, MI: Freeman Press, 1996. ISBN 0-9632036-1-4. Citado na p. 117.

TAKO, M. Synergistic interaction between xanthan and tara-bean gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 16, n. 3, p. 239–252, 1991. ISSN 0144–8617. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90111-0](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90111-0). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861791901110>. Citado nas pp. 111, 112.

WU, Y.; DING, W.; HE, Q. The gelation properties of tara gum blended with κ -carrageenan or xanthan. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 764–771, 2018. ISSN 0268-005X.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.018>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17312304>. Citado nas pp. 119, 121, 122.

ZATZ, J. L.; KNAPP, S. Viscosity of Xanthan Gum Solutions at Low Shear Rates. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 73, n. 4, p. 468–471, 1984. ISSN 0022-3549. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600730410>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022354915460617>. Citado nas pp. 115, 116.

ZHONG, L. *et al.* Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 160–170, 2013. ISSN 0304–3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.028>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412011193>. Citado na p. 115.

Conclusões gerais

A composição monossacárida da goma Tara é influenciada pela sua origem, e o processo de purificação com isopropanol não modifica a estrutura da cadeia da galactomanana, apresentando razões Man/Gal de 1,85–1,54.

A viscosidade intrínseca das soluções aquosas de goma Tara foi influenciada pela origem e temperatura, comportamento correlacionado pelo modelo sigmoidal (equação de Boltzmann), onde as viscosidades intrínsecas mais altas são encontradas em temperaturas mais baixas.

A ação do ácido na viscosidade intrínseca das soluções aquosas de goma Tara foi desprezível na faixa pH 2–7, no entanto, a ação combinada da temperatura–ácido resultou numa hidrólise em $\text{pH} \leq 4$.

Identificaram-se as regiões de concentração diluída, semi-diluída e concentrada ($c^* = 0,112 \text{ dL g}^{-1}$ e $c^{**} = 0,455 \text{ dL g}^{-1}$). Concentrações diluídas apresentam comportamento dilatante, com aumento exponencial no coeficiente de consistência com a concentração. As concentrações semi-diluídas e concentradas foram modeladas pela equação de Cross (comportamento pseudoplástico), em que a viscosidade a taxa de deformação nula, η_0 , aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de goma, apresentando Energia de Ativação dependente do regime (semi-diluído ou concentrado). A adição de sal influenciou na redução de η_0 , sendo que o CaCl_2 apresentou maior diminuição em baixas concentrações, comparado com o NaCl .

As soluções de goma Tara exibem comportamento viscoelástico, com predomínio do componente viscoso em baixas frequências, até o ponto de cruzamento, com o tempo de relaxação aumentando com o aumento da concentração de goma. Não houve gelificação por ação da temperatura, mantendo a predominância do componente viscoso em baixas frequências. No entanto, houve redução do tempo de relaxação com o aumento da temperatura, comportamento que não foi acompanhado pelo módulo G , que permaneceu quase constante com a temperatura.

A mistura de goma Tara e caseinato de sódio em solução aquosa apresentou sedimentação pelo mecanismo de depleção até as concentrações de goma Tara e NaCas de 0,28% e 0,74%, respectivamente, acima das quais foi estabilizada pelo aumento da

viscosidade da solução provocado pelo aumento na concentração de goma.

A mistura de goma Tara e concentrado proteico de soro de leite apresentou precipitação da proteína nas viscosidades inferiores a 4 Pa s e concentração de 0,5% de goma Tara, em toda a faixa de concentrações de WPC (1–5% m/m).

Nas concentrações estudadas, o comportamento reológico do NaCas resultou ser quase Newtoniano, enquanto as soluções de WPC apresentaram comportamento dilatante. As mistura aquosas de goma Tara com as proteínas do leite, não modificaram o comportamento pseudoplástico das soluções de goma Tara, no entanto, houve aumento na viscosidade à taxa de deformação nula, tanto para o NaCas como para o WPC. O tempo de relaxação apresentou comportamento similar, resultando ser maior nas altas concentrações de goma Tara e proteína do leite.

A goma Xantana em solução aquosa apresentou comportamento pseudoplástico, com η_0 apresentando aumento exponencial. A partir de 0,4% de concentração, apresentou comportamento de gel fraco, aumentando a força do gel linearmente com a concentração.

As misturas de gomas Xantana e Tara em solução aquosa, apresentaram sinergismo positivo nas variáveis estudadas, com formação de gel em baixas concentrações de goma Xantana. O comportamento sólido a baixa frequência apresentou valor máximo nas concentrações intermediárias de gomas Xantana e Tara. O módulo elástico no platô à baixa deformação, G_0 , apresentou aumento linear com a concentração de goma Tara, mantendo constante a concentração total de sólidos, confirmando o efeito sinérgico, onde tanto o caráter sólido como a força do gel são beneficiados pela adição de galactomananas de Tara.

De maneira geral, o presente estudo disponibiliza inúmeros dados relacionados à goma Tara, que permitirão ajustar propriedades reológicas a aplicações desejadas, abrindo novas possibilidades à indústria de alimentos e farmacêutica, aproveitando a capacidade de formar soluções de mediana e alta viscosidade, melhorando a palatabilidade e sensação de preenchimento (*mouthfeel*). Pode ser usada em produtos de pH baixo como bebidas à base de fruta, produtos fermentados e cerveja, entre outros. Também tem aplicação como estabilizante em molhos, em sopas e produtos derivados do leite. Em combinação com a goma Xantana, podem-se aproveitar as texturas de gel formadas para desenvolvimento de produtos com baixo teor de gordura.

Sugestões para trabalhos futuros

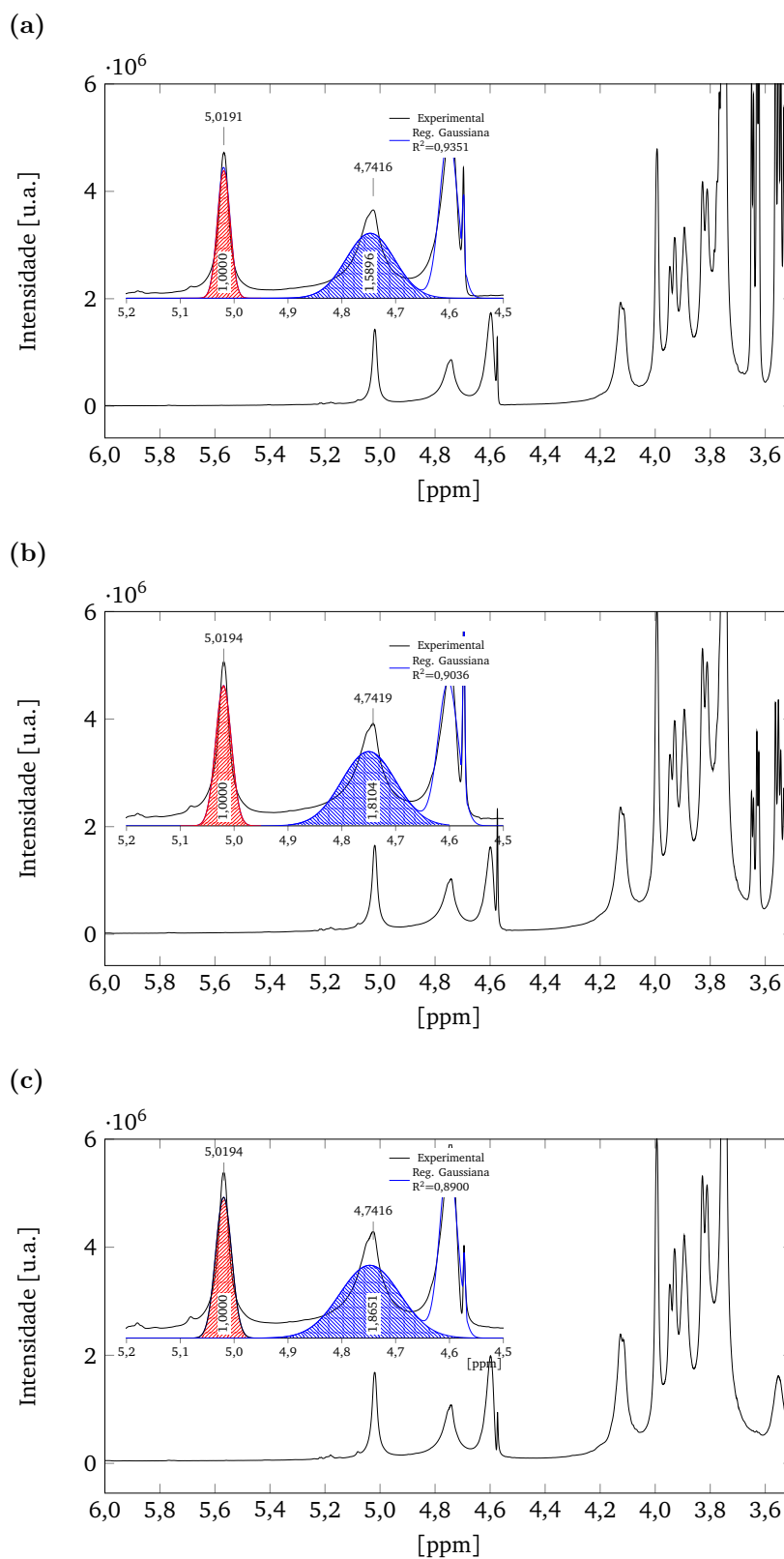
- Determinar a distribuição molecular das galactomananas da goma Tara mediante cromatografia por exclusão molecular, relacionando-a com propriedades como solubilidade, viscosidade intrínseca, grau de polimerização, tamanho e distribuição de partículas em solução aquosa.
- Utilizar técnicas de espalhamento de luz para determinar propriedades como potencial zeta a diferentes condições de pH e força iônica, para explicar interações com outras macromoléculas.
- Estudar as interações da goma Tara com açúcares, investigando as propriedades reológicas influenciadas pela temperatura e pH.
- Estudar a microestrutura e formação de cristais em soluções de goma Tara a temperaturas de congelamento, avaliando o efeito dos processos de congelamento e descongelamento sucessivos.
- Investigar a mistura de gomas otimizando a capacidade de preservar a microestrutura após processo de congelamento e descongelamento, visando aplicação em sorvetes e produtos congelados.

APÊNDICES



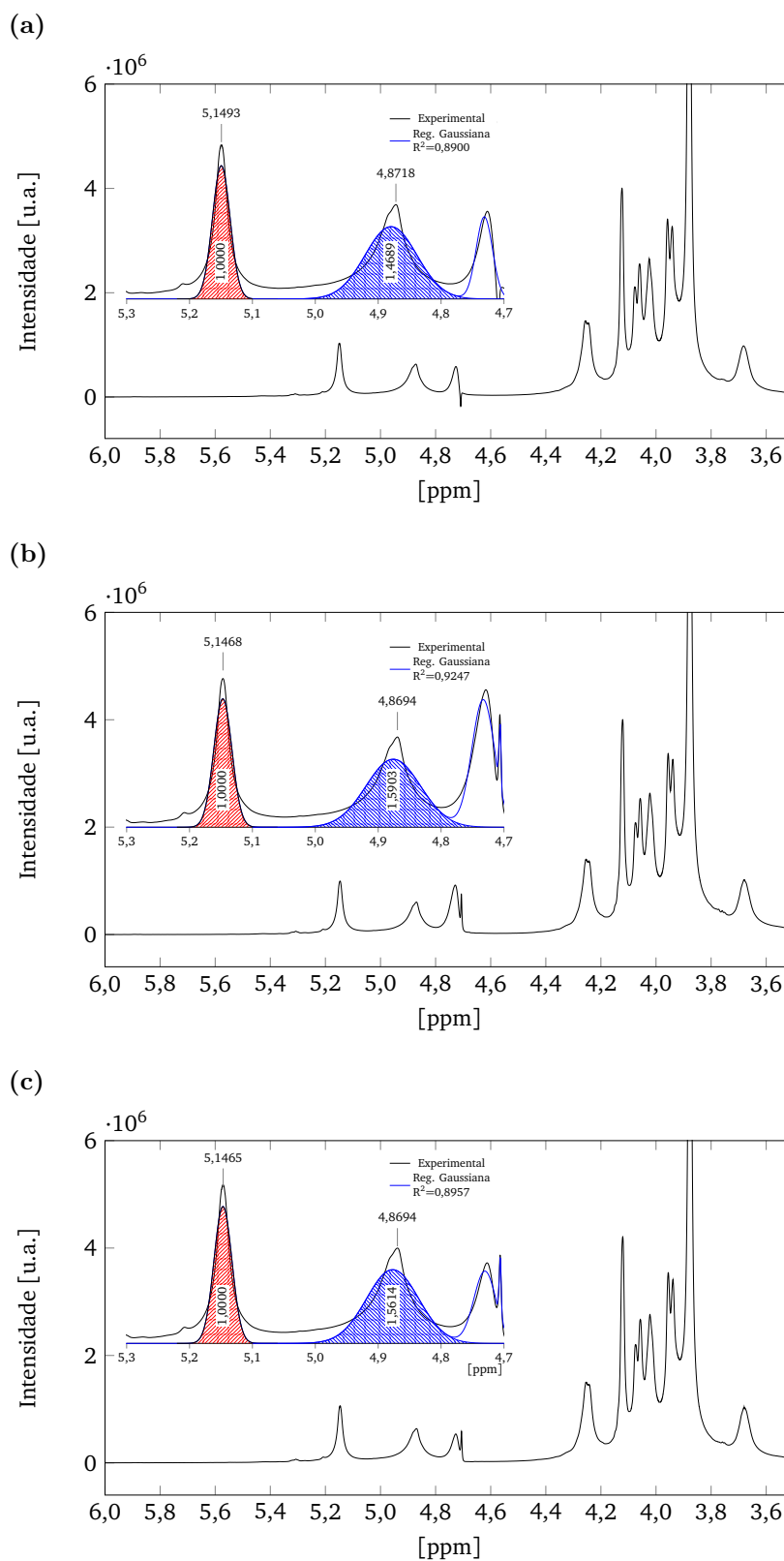
**Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)
para a goma tara**

Figura A.1 – Espectro de RMN da TG-Exandal purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.



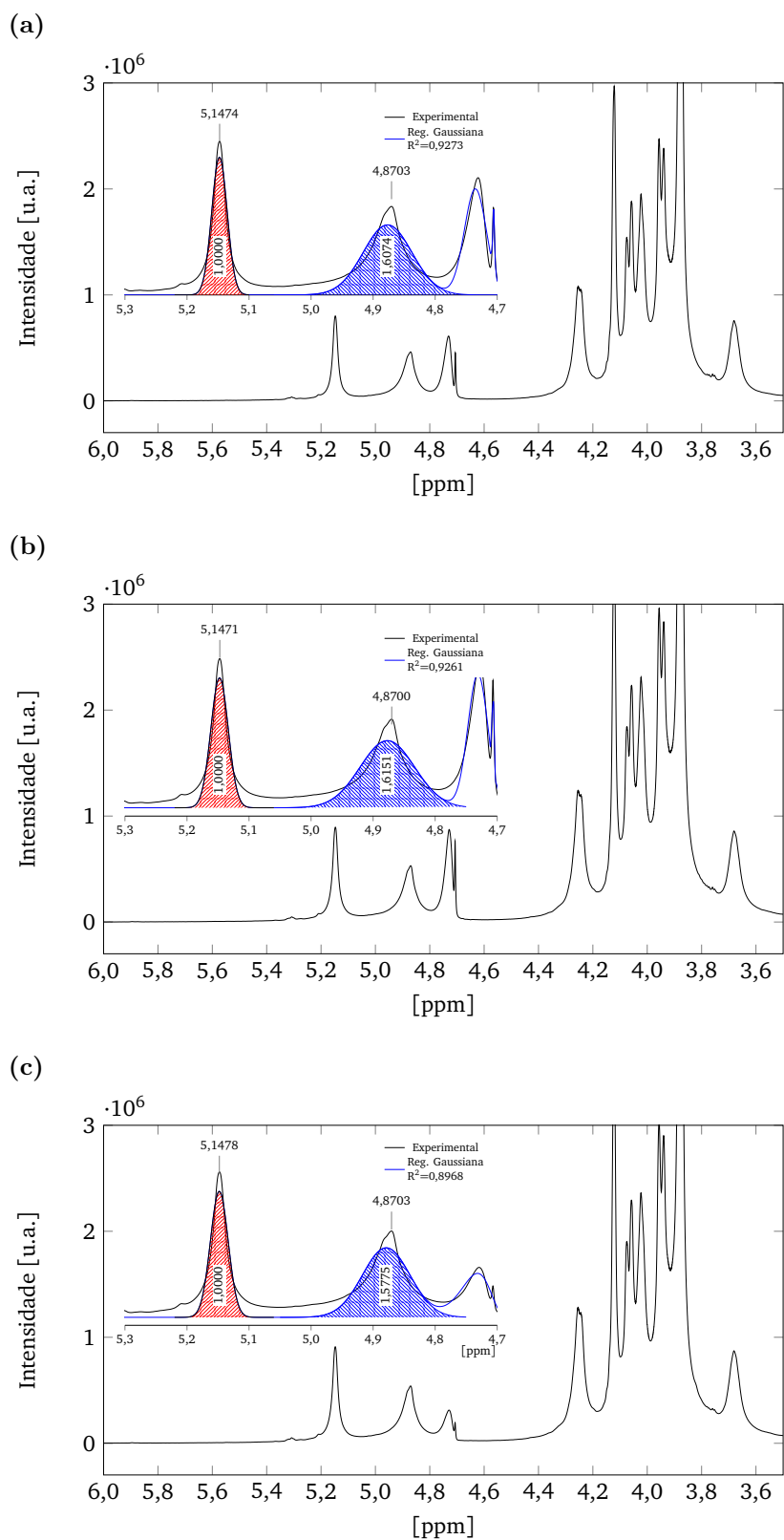
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura A.2 – Espectro de RMN da TG-Huánuco purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.



Fonte – Elaborado pelo autor

Figura A.3 – Espectro de RMN da TG-Ayacucho purificada a: (a) 40 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C.

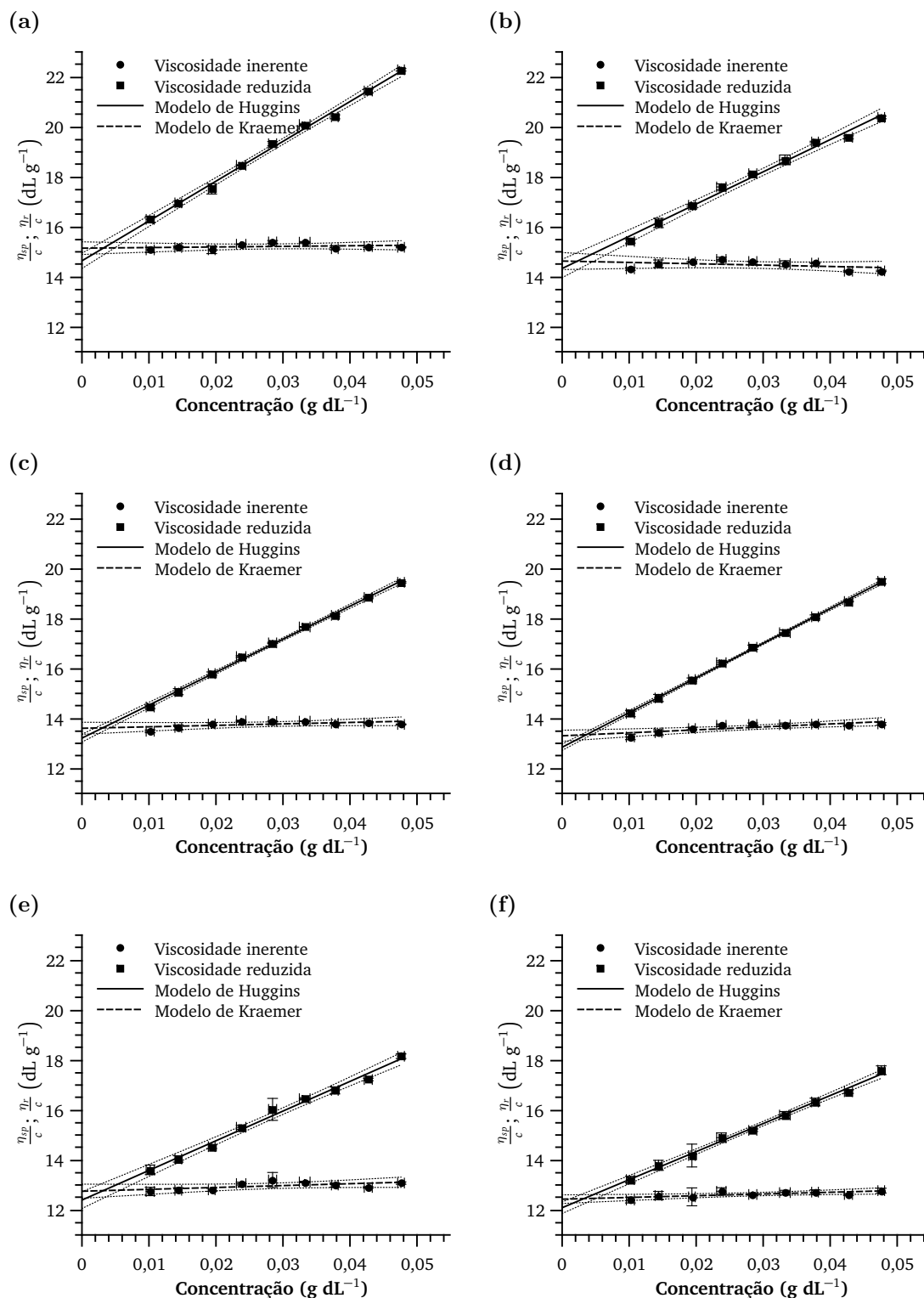


Fonte – Elaborado pelo autor

B

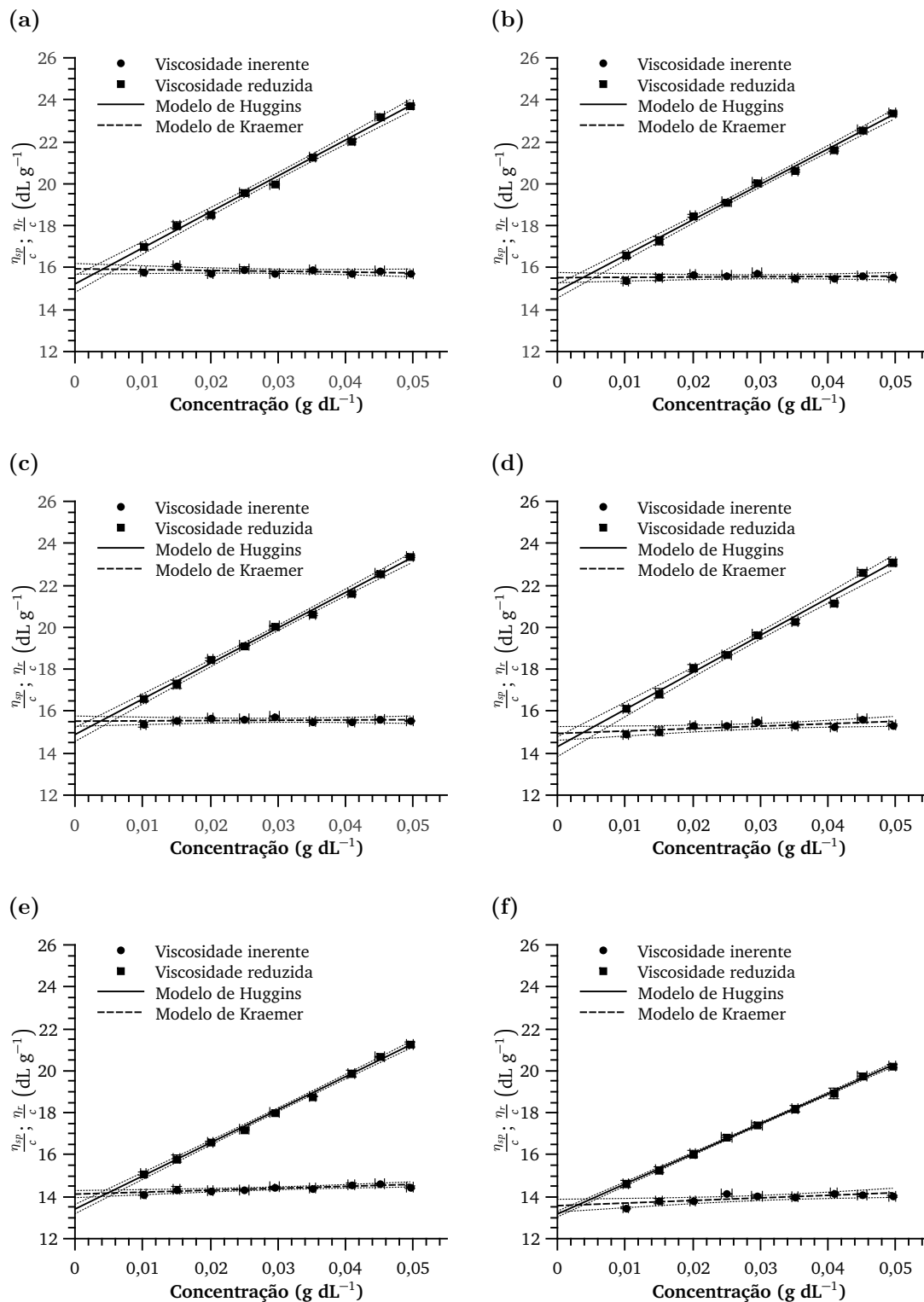
Gráficos de Huggins e Kraemer da goma tara a
diferentes temperaturas

Figura B.1 – Gráfico de Huggins e Kraemer para a TG-Exandal determinados a temperaturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.



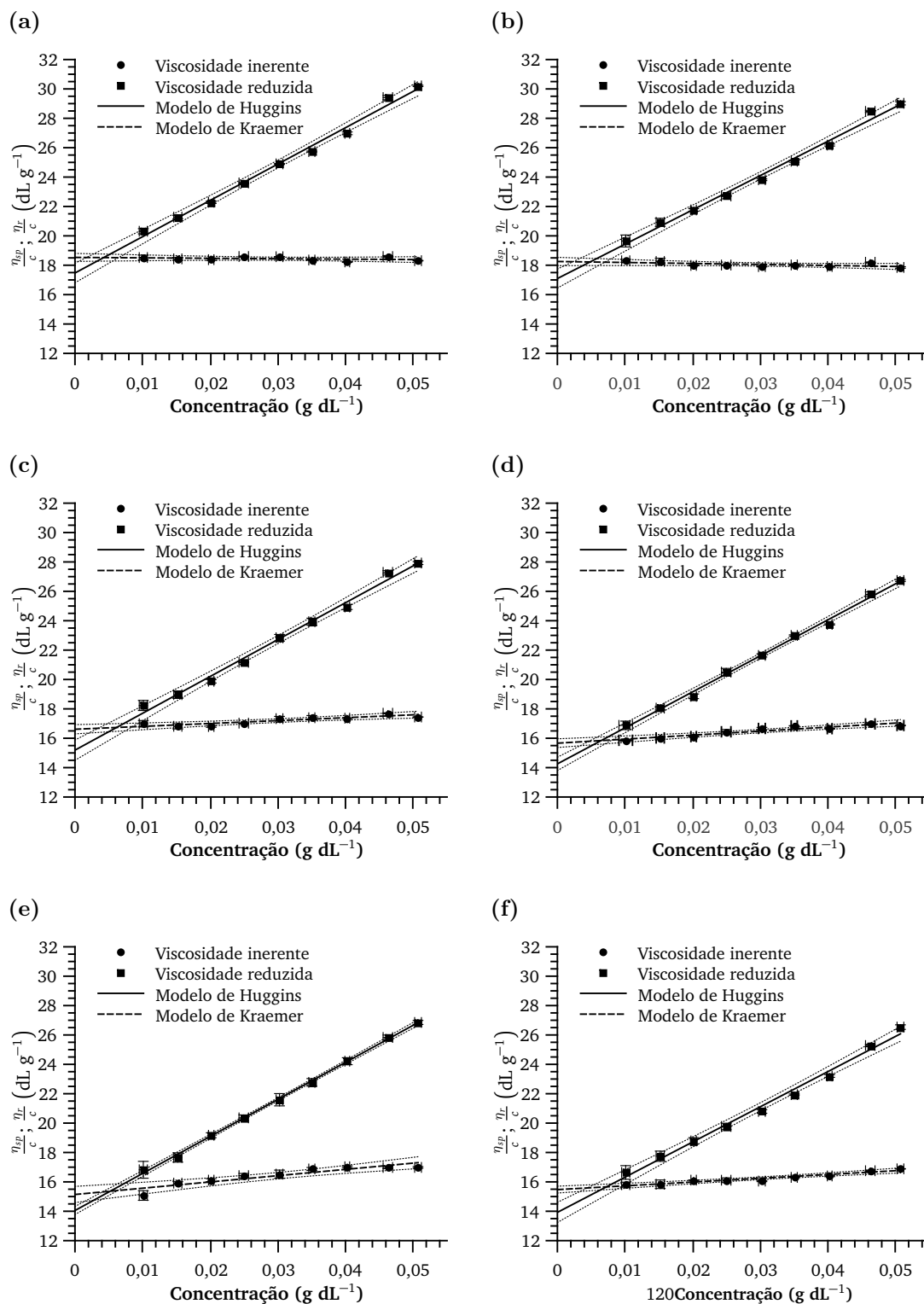
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura B.2 – Gráfico de Huggins e Kraemer para a TG-Huánuco determinados a temperaturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.



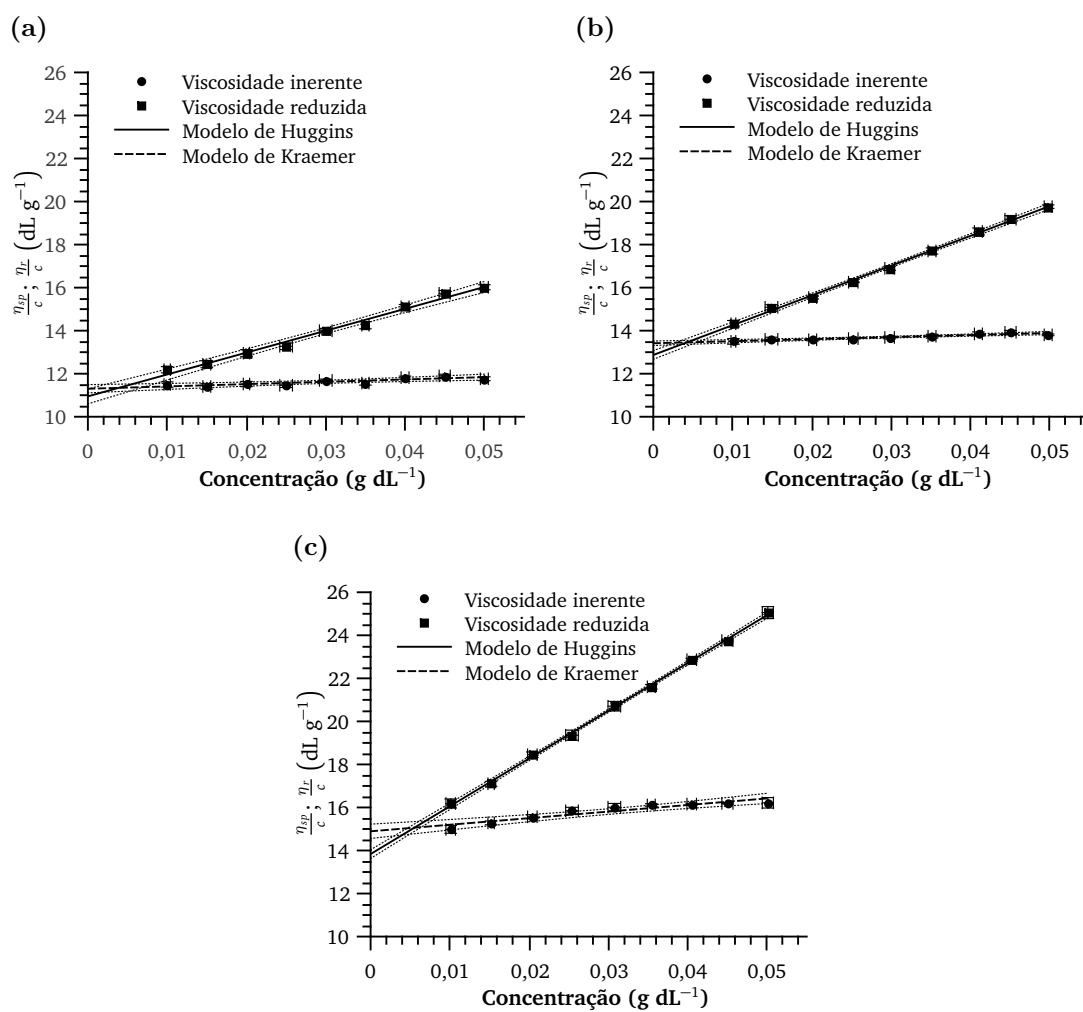
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura B.3 – Gráfico de Huggins e Kraemer para a TG-Ayacucho determinados a temperaturas de: (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C; (e) 25 °C; e, (f) 30 °C.



Fonte – Elaborado pelo autor

Figura B.4 – Grafico de Huggins e Kraemer a 25 °C para a goma tara bruta: (a) TG-Exandal; (b) TG-Huánuco; (c) TG-Ayacucho;



Fonte – Elaborado pelo autor



Parâmetros físico-químicos da goma tara em solução aquosa

Tabela C.1 – Parâmetros físico-químicos da goma tara TG-Exandal, em função à temperatura

Temperatura (°C)	5	10	15	20	25	30
Massa molar viscosimétrica média						
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.8)*	1620	1574	1410	1357	1294	1251
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.9)**	2602	2546	2343	2276	2195	2140
Propriedades hidrodinâmicas						
V_s , cm ³ g ⁻¹ (Eq. 1.10)	586	573	528	514	496	484
$V \times 10^{-15}$, cm ³ (Eq. 1.11)	1,58	1,50	1,24	1,16	1,07	1,00
R_H , nm (Eq. 1.11)	87	86	81	79	77	75
R_G , nm (Eq. 1.14)	83	81	76	75	73	71
$D_0 \times 10^{-12}$, m ² s ⁻¹ (Eq. 1.15)	1,53	1,85	2,30	2,72	3,20	3,70

* Determinado usando as constantes descritas por Picout e Ross-Murphy (2007).

** Determinado usando a relação de Doublier e Launay (1981), com $\kappa = 0,3509$.

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela C.2 – Parâmetros físico-químicos da goma tara TG-Huánuco, em função à temperatura

Temperatura (°C)	5	10	15	20	25	30
Massa molar viscosimétrica média						
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.8)*	1708	1657	1571	1504	1438	1405
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.9)**	2898	2833	2721	2633	2546	2501
Propriedades hidrodinâmicas						
V_s , cm ³ g ⁻¹ (Eq. 1.10)	609	595	572	554	536	527
$V \times 10^{-15}$, cm ³ (Eq. 1.11)	1,73	1,64	1,49	1,38	1,28	1,23
R_H , nm (Eq. 1.11)	90	89	86	84	82	80
R_G , nm (Eq. 1.14)	85	84	81	79	77	76
$D_0 \times 10^{-12}$, m ² s ⁻¹ (Eq. 1.15)	1,49	1,79	2,16	2,56	3,00	3,46

* Determinado usando as constantes descritas por Picout e Ross-Murphy (2007).

** Determinado usando a relação de Doublier e Launay (1981), com $\kappa = 0,3937$.

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela C.3 – Parâmetros físico-químicos da goma tara TG-Ayacucho, em função à temperatura

Temperatura (°C)	5	10	15	20	25	30
Massa molar viscosimétrica média						
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.8)*	2057	1997	1703	1563	1532	1514
\bar{M}_v , kDa (Eq. 1.9)**	3286	3214	2849	2670	2631	2607
Propriedades hidrodinâmicas						
V_s , cm ³ g ⁻¹ (Eq. 1.10)	699	684	608	570	562	557
$V \times 10^{-15}$, cm ³ (Eq. 1.11)	2,39	2,27	1,72	1,48	1,43	1,40
R_H , nm (Eq. 1.11)	100	99	90	86	85	84
R_G , nm (Eq. 1.14)	95	93	85	81	80	79
$D_0 \times 10^{-12}$, m ² s ⁻¹ (Eq. 1.15)	1,34	1,61	2,06	2,50	2,90	3,31

* Determinado usando as constantes descritas por Picout e Ross-Murphy (2007).

** Determinado usando a relação de Doublier e Launay (1981), com $\kappa = 0,3846$.

Fonte – Elaborado pelo autor

D

Dados para a construção do diagrama de fases
TG–NaCas

Tabela D.1 – Misturas nas diferentes concentrações de TG e NaCas

[NaCas] ⁰	[TG] ⁰	x_{NaCas}		x_{TG}		x_{retido}	
		média	DP	média	DP	média	DP
2% NaCas-0,1% TG							
0,1	0,9	2,13·10 ⁻³	9,15·10 ⁻²	8,94·10 ⁻⁴	1,21·10 ⁻²	1,65·10 ⁻²	3,43·10 ⁻⁴
0,2	0,8	4,11·10 ⁻³	8,09·10 ⁻²	7,94·10 ⁻⁴	1,08·10 ⁻²	2,04·10 ⁻²	2,86·10 ⁻⁴
0,3	0,7	5,98·10 ⁻³	1,50·10 ⁻²	7,01·10 ⁻⁴	9,40·10 ⁻³	2,25·10 ⁻²	1,65·10 ⁻³
0,4	0,6	7,72·10 ⁻³	1,96·10 ⁻⁴	6,14·10 ⁻⁴	8,05·10 ⁻³	8,40·10 ⁻²	4,35·10 ⁻³
0,5	0,5	9,76·10 ⁻³	1,68·10 ⁻⁴	5,12·10 ⁻⁴	6,71·10 ⁻³	1,02·10 ⁻¹	9,36·10 ⁻³
0,6	0,4	1,21·10 ⁻²	5,83·10 ⁻²	3,96·10 ⁻⁴	5,38·10 ⁻³	1,00·10 ⁻¹	9,76·10 ⁻²
0,7	0,3	1,41·10 ⁻²	4,89·10 ⁻²	2,97·10 ⁻⁴	4,03·10 ⁻³	4,18·10 ⁻²	2,08·10 ⁻⁴
0,8	0,2	1,60·10 ⁻²	3,25·10 ⁻²	2,00·10 ⁻⁴	2,69·10 ⁻³	9,26·10 ⁻⁴	7,89·10 ⁻⁴
0,9	0,1	1,80·10 ⁻²	8,64·10 ⁻²	1,01·10 ⁻⁴	1,34·10 ⁻³	2,76·10 ⁻³	1,01·10 ⁻⁴
4% NaCas-0,2% TG							
0,1	0,9	3,95·10 ⁻³	3,26·10 ⁻²	9,01·10 ⁻⁴	2,48·10 ⁻²	2,06·10 ⁻²	2,20·10 ⁻⁴
0,2	0,8	7,85·10 ⁻³	1,08·10 ⁻⁴	8,04·10 ⁻⁴	2,21·10 ⁻²	2,89·10 ⁻²	4,73·10 ⁻⁴
0,3	0,7	1,21·10 ⁻²	8,18·10 ⁻²	6,97·10 ⁻⁴	1,93·10 ⁻²	1,48·10 ⁻¹	8,33·10 ⁻³
0,4	0,6	1,60·10 ⁻²	2,03·10 ⁻²	5,99·10 ⁻⁴	1,65·10 ⁻²	2,98·10 ⁻¹	7,96·10 ⁻³
0,5	0,5	2,01·10 ⁻²	3,95·10 ⁻²	4,99·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻²	4,31·10 ⁻¹	2,46·10 ⁻²
0,6	0,4	2,42·10 ⁻²	1,74·10 ⁻⁴	3,94·10 ⁻⁴	1,10·10 ⁻²	4,26·10 ⁻¹	3,38·10 ⁻²
0,7	0,3	2,80·10 ⁻²	1,92·10 ⁻²	2,99·10 ⁻⁴	8,27·10 ⁻³	2,15·10 ⁻¹	6,91·10 ⁻³
0,8	0,2	3,21·10 ⁻²	9,38·10 ⁻²	1,97·10 ⁻⁴	5,52·10 ⁻³	1,70·10 ⁻²	1,51·10 ⁻³
0,9	0,1	3,52·10 ⁻²	5,47·10 ⁻⁴	1,19·10 ⁻⁴	2,74·10 ⁻³	4,24·10 ⁻³	4,20·10 ⁻⁴
6% NaCas-0,3% TG							
0,1	0,9	6,03·10 ⁻³	7,25·10 ⁻⁴	9,00·10 ⁻⁴	3,12·10 ⁻²	2,89·10 ⁻²	7,59·10 ⁻⁴
0,2	0,8	1,23·10 ⁻²	1,63·10 ⁻³	7,95·10 ⁻⁴	2,77·10 ⁻²	1,18·10 ⁻¹	3,94·10 ⁻³
0,3	0,7	1,78·10 ⁻²	1,96·10 ⁻³	7,04·10 ⁻⁴	2,43·10 ⁻²	2,68·10 ⁻¹	1,18·10 ⁻³
0,4	0,6	2,40·10 ⁻²	2,86·10 ⁻³	5,99·10 ⁻⁴	2,08·10 ⁻²	3,82·10 ⁻¹	3,59·10 ⁻²
0,5	0,5	3,02·10 ⁻²	3,68·10 ⁻³	4,97·10 ⁻⁴	1,73·10 ⁻²	4,07·10 ⁻¹	1,39·10 ⁻²
0,6	0,4	3,61·10 ⁻²	4,32·10 ⁻³	3,98·10 ⁻⁴	1,39·10 ⁻²	3,93·10 ⁻¹	6,23·10 ⁻³
0,7	0,3	4,20·10 ⁻²	4,97·10 ⁻³	2,99·10 ⁻⁴	1,04·10 ⁻²	3,40·10 ⁻¹	1,05·10 ⁻²
0,8	0,2	4,69·10 ⁻²	4,89·10 ⁻³	2,18·10 ⁻⁴	6,92·10 ⁻³	2,45·10 ⁻¹	1,17·10 ⁻²
0,9	0,1	5,35·10 ⁻²	6,02·10 ⁻³	1,08·10 ⁻⁴	3,46·10 ⁻³	1,17·10 ⁻¹	1,43·10 ⁻⁴
8% NaCas-0,4% TG							
0,1	0,9	7,87·10 ⁻³	9,02·10 ⁻²	9,02·10 ⁻⁴	5,03·10 ⁻²	5,13·10 ⁻²	4,87·10 ⁻³
0,2	0,8	1,61·10 ⁻²	4,64·10 ⁻²	7,99·10 ⁻⁴	4,47·10 ⁻²	1,01·10 ⁻¹	1,78·10 ⁻³
0,3	0,7	2,39·10 ⁻²	6,70·10 ⁻²	7,01·10 ⁻⁴	3,91·10 ⁻²	2,24·10 ⁻¹	1,39·10 ⁻²
0,4	0,6	3,22·10 ⁻²	1,25·10 ⁻⁴	5,98·10 ⁻⁴	3,35·10 ⁻²	3,08·10 ⁻¹	3,06·10 ⁻³
0,5	0,5	4,04·10 ⁻²	3,08·10 ⁻⁴	4,95·10 ⁻⁴	2,79·10 ⁻²	3,31·10 ⁻¹	2,35·10 ⁻²
0,6	0,4	4,81·10 ⁻²	1,01·10 ⁻⁴	3,98·10 ⁻⁴	2,23·10 ⁻²	3,08·10 ⁻¹	1,31·10 ⁻²
0,7	0,3	5,64·10 ⁻²	2,51·10 ⁻⁴	2,96·10 ⁻⁴	1,68·10 ⁻²	2,69·10 ⁻¹	1,72·10 ⁻³
0,8	0,2	6,38·10 ⁻²	1,24·10 ⁻⁴	2,02·10 ⁻⁴	1,12·10 ⁻²	2,05·10 ⁻¹	1,62·10 ⁻²
0,9	0,1	7,15·10 ⁻²	3,87·10 ⁻⁴	1,07·10 ⁻⁴	5,58·10 ⁻³	8,87·10 ⁻²	6,94·10 ⁻³
10% NaCas-0,5% TG							
0,1	0,9	9,90·10 ⁻³	7,06·10 ⁻²	9,01·10 ⁻⁴	6,30·10 ⁻²	4,17·10 ⁻²	1,59·10 ⁻³
0,2	0,8	1,99·10 ⁻²	9,78·10 ⁻²	8,01·10 ⁻⁴	5,60·10 ⁻²	8,23·10 ⁻²	5,62·10 ⁻³
0,3	0,7	2,98·10 ⁻²	1,10·10 ⁻⁴	7,02·10 ⁻⁴	4,90·10 ⁻²	1,52·10 ⁻¹	7,07·10 ⁻³
0,4	0,6	4,03·10 ⁻²	2,46·10 ⁻⁴	5,97·10 ⁻⁴	4,20·10 ⁻²	2,21·10 ⁻¹	8,89·10 ⁻⁴
0,5	0,5	5,00·10 ⁻²	2,83·10 ⁻²	5,00·10 ⁻⁴	3,50·10 ⁻²	2,37·10 ⁻¹	8,93·10 ⁻³
0,6	0,4	6,01·10 ⁻²	9,31·10 ⁻²	3,99·10 ⁻⁴	2,80·10 ⁻²	2,14·10 ⁻¹	1,81·10 ⁻²
0,7	0,3	7,04·10 ⁻²	2,58·10 ⁻⁴	2,96·10 ⁻⁴	2,10·10 ⁻²	1,95·10 ⁻¹	3,52·10 ⁻³
0,8	0,2	8,00·10 ⁻²	4,93·10 ⁻²	2,00·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻²	1,49·10 ⁻¹	1,19·10 ⁻²
0,9	0,1	9,03·10 ⁻²	2,17·10 ⁻⁴	9,69·10 ⁻²	7,00·10 ⁻³	7,96·10 ⁻²	5,10·10 ⁻³
10% NaCas-0,6% TG							
0,1	0,9	9,83·10 ⁻³	1,19·10 ⁻⁴	9,02·10 ⁻⁴	6,30·10 ⁻²	2,79·10 ⁻²	9,60·10 ⁻⁴
0,2	0,8	2,01·10 ⁻²	8,16·10 ⁻²	7,99·10 ⁻⁴	5,60·10 ⁻²	5,02·10 ⁻²	4,06·10 ⁻⁴
0,3	0,7	3,02·10 ⁻²	1,74·10 ⁻⁴	6,98·10 ⁻⁴	4,90·10 ⁻²	1,02·10 ⁻¹	2,21·10 ⁻³
0,4	0,6	3,97·10 ⁻²	2,40·10 ⁻⁴	6,03·10 ⁻⁴	4,20·10 ⁻²	1,42·10 ⁻¹	2,21·10 ⁻³
0,5	0,5	5,05·10 ⁻²	3,50·10 ⁻⁴	4,95·10 ⁻⁴	3,50·10 ⁻²	1,86·10 ⁻¹	1,69·10 ⁻⁴
0,6	0,4	5,98·10 ⁻²	1,28·10 ⁻⁴	4,02·10 ⁻⁴	2,80·10 ⁻²	1,82·10 ⁻¹	9,95·10 ⁻³
0,7	0,3	7,06·10 ⁻²	4,19·10 ⁻⁴	2,94·10 ⁻⁴	2,10·10 ⁻²	1,62·10 ⁻¹	1,29·10 ⁻²
0,8	0,2	8,04·10 ⁻²	3,12·10 ⁻⁴	1,96·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻²	1,22·10 ⁻¹	3,75·10 ⁻³
0,9	0,1	9,00·10 ⁻²	2,45·10 ⁻²	9,97·10 ⁻²	7,00·10 ⁻³	7,54·10 ⁻²	7,25·10 ⁻³
10% NaCas-1% TG							
0,1	0,9	9,80·10 ⁻³	1,41·10 ⁻⁴	9,02·10 ⁻³	5,73·10 ⁻²	4,25·10 ⁻²	2,65·10 ⁻³
0,2	0,8	2,01·10 ⁻²	4,30·10 ⁻²	7,99·10 ⁻³	5,09·10 ⁻²	4,28·10 ⁻²	1,65·10 ⁻³
0,3	0,7	3,01·10 ⁻²	3,55·10 ⁻²	6,99·10 ⁻³	4,46·10 ⁻²	4,72·10 ⁻²	2,02·10 ⁻³
0,4	0,6	4,02·10 ⁻²	1,22·10 ⁻⁴	5,98·10 ⁻³	3,82·10 ⁻²	5,31·10 ⁻²	4,47·10 ⁻³
0,5	0,5	5,03·10 ⁻²	2,37·10 ⁻⁴	4,97·10 ⁻³	3,18·10 ⁻²	7,69·10 ⁻²	3,09·10 ⁻³
0,6	0,4	6,02·10 ⁻²	1,45·10 ⁻⁴	3,98·10 ⁻³	2,55·10 ⁻²	1,08·10 ⁻¹	5,97·10 ⁻³
0,7	0,3	7,05·10 ⁻²	3,27·10 ⁻⁴	2,95·10 ⁻³	1,91·10 ⁻²	1,14·10 ⁻¹	1,06·10 ⁻²
0,8	0,2	8,01·10 ⁻²	6,00·10 ⁻²	1,99·10 ⁻³	1,27·10 ⁻²	8,96·10 ⁻²	3,96·10 ⁻⁴
0,9	0,1	9,01·10 ⁻²	4,08·10 ⁻²	9,94·10 ⁻⁴	6,37·10 ⁻³	6,48·10 ⁻²	4,78·10 ⁻⁴



Compilação de dados reológicos da mistura de goma tara com as proteínas do leite

Tabela E.1 – Parâmetros do modelo de Cross para a mistura aquosa de TG-NaCas medido a 25 °C

NaCas (%)	TG (%)	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	α (s)	m	R^2
1	0,5	1,55486±0,01418	~0±0,01286	0,38071±0,01758	0,56112±0,01673	0,9993
2	0,5	1,86457±0,04249	~0±0,04118	0,33523±0,03914	0,50431±0,03649	0,9966
3	0,5	1,93790±0,00947	0,01184±0,00920	0,33308±0,00868	0,64355±0,01161	0,9997
4	0,5	2,21539±0,01372	0,00606±0,01526	0,25637±0,00906	0,63863±0,01550	0,9995
5	0,5	3,17994±0,04579	0,00444±0,02541	0,95837±0,06046	0,57958±0,02166	0,9989
1	0,75	2,38292±0,03852	~0±0,04049	0,28755±0,02546	0,59003±0,03458	0,9971
2	0,75	3,63437±0,02226	~0±0,02279	0,30154±0,01009	0,67779±0,01613	0,9994
3	0,75	4,14711±0,02584	0,0018±0,02092	0,48169±0,01471	0,66016±0,01398	0,9996
4	0,75	6,26631±0,06507	~0±0,03797	0,87949±0,04031	0,5954±0,01671	0,9993
5	0,75	6,11153±0,06193	~0±0,04960	0,48828±0,02410	0,63212±0,0211	0,9990
1	1	14,49531±0,22609	~0±0,11619	0,62103±0,02510	0,62103±0,02510	0,9986
2	1	15,43070±0,21123	~0±0,12250	0,67674±0,02688	0,67674±0,02688	0,9985
3	1	22,46582±0,29125	~0±0,14388	0,66527±0,02277	0,66527±0,02277	0,9989
4	1	30,54152±0,46874	~0±0,22679	0,65780±0,02619	0,6578±0,02619	0,9986
5	1	43,29504±0,64588	~0±0,20537	0,65343±0,02055	0,65343±0,02055	0,9991

Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela E.2 – Parâmetros do modelo de Cross para a mistura aquosa de TG-WPC medido a 25 °C

NaCas (%)	TG (%)	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	α (s)	m	R^2
1	0,5	1,59214±0,02164	~0±0,02117	0,33542±0,04085	0,58766±0,02324	0,99432
2	0,5	1,58289±0,01583	~0±0,01978	0,20693±0,01251	0,58219±0,02281	0,99875
3	0,5	1,61281±0,00320	~0±0,00541	0,11177±0,00165	0,66536±0,00648	0,99991
4	0,5	1,67195±0,01184	~0±0,01355	0,24467±0,00994	0,58410±0,01555	0,99942
5	0,5	2,24955±0,02604	~0±0,02145	0,45676±0,02583	0,57661±0,02112	0,99890
1	0,75	5,16801±0,05083	~0±0,03868	0,53502±0,02508	0,60626±0,01867	0,99919
2	0,75	5,82323±0,04527	~0±0,03565	0,50567±0,01903	0,63986±0,01636	0,99941
3	0,75	7,45944±0,11233	~0±0,07107	0,75578±0,05124	0,59424±0,02519	0,99851
4	0,75	8,00327±0,12244	~0±0,06007	1,19205±0,07841	0,56419±0,02066	0,99897
5	0,75	9,22342±0,11822	~0±0,05888	1,16831±0,06427	0,58024±0,01824	0,99921
1	1	16,29367±0,13517	~0±0,08885	0,61911±0,02402	0,67050±0,01753	0,99933
2	1	17,91769±0,18597	~0±0,10688	0,81757±0,03799	0,67871±0,02083	0,99906
3	1	19,70489±0,19512	~0±0,09815	1,04050±0,04474	0,65163±0,01737	0,99932
4	1	22,58854±0,23671	~0±0,10732	1,26698±0,05636	0,64888±0,01728	0,99933
5	1	29,27214±0,38344	~0±0,13519	1,97707±0,10617	0,62763±0,01793	0,99926

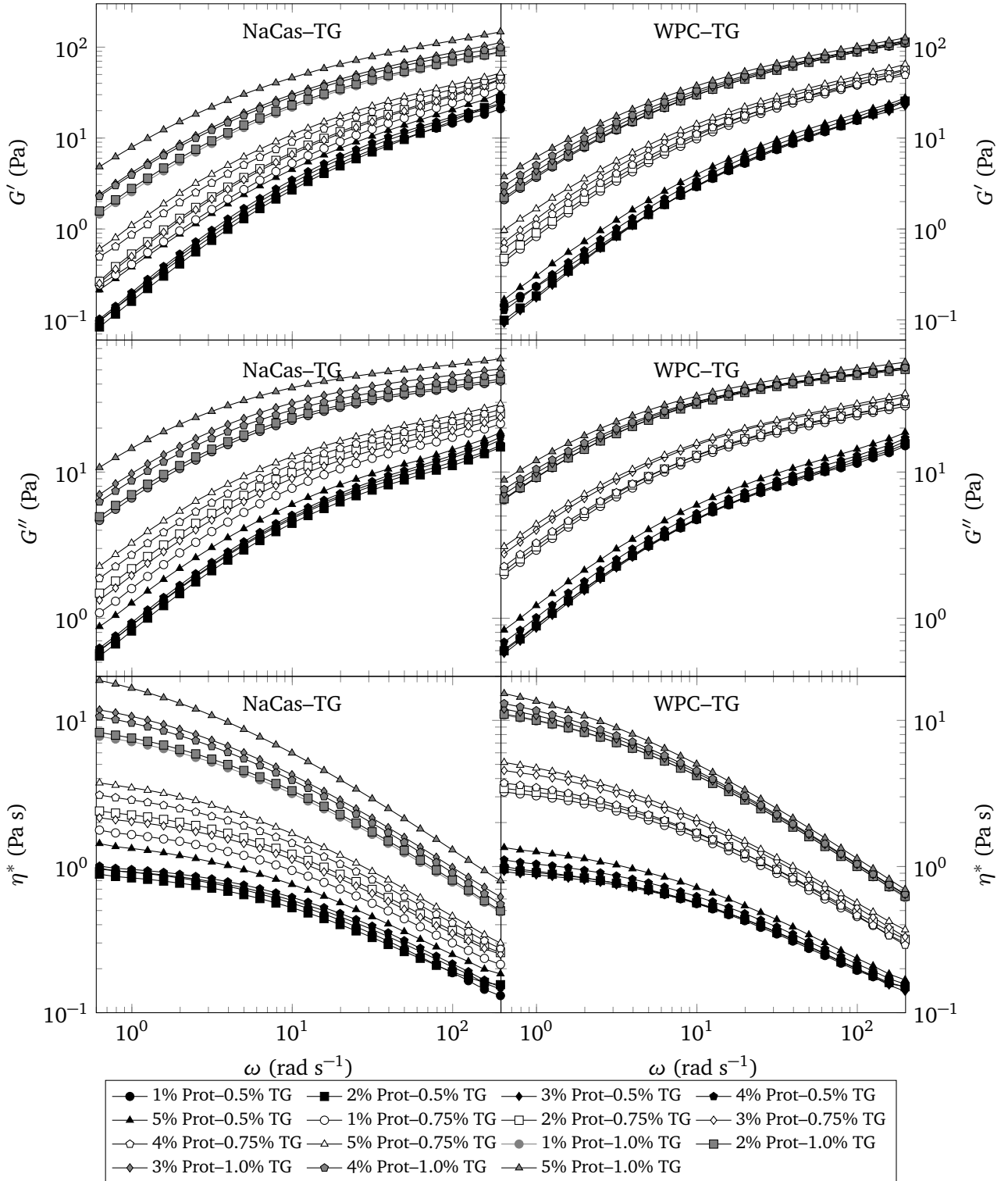
Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela E.3 – Tempo de relaxação e o módulo G da mistura aquosa da TG e NaCas determinados a 25 °C

NaCas (%)	TG (%)	ω (s ⁻¹)	λ (s)	Módulo G (Pa)
1	0,5	41,0042	0,02439	8,79093
2	0,5	38,76979	0,02579	8,11342
3	0,5	33,58655	0,02977	8,53233
4	0,5	29,49603	0,03390	8,40352
5	0,5	24,08063	0,04153	8,80268
1	0,75	30,33555	0,03296	12,25081
2	0,75	28,32077	0,03531	14,76727
3	0,75	24,71267	0,04046	12,94490
4	0,75	19,02943	0,05255	14,31904
5	0,75	15,99349	0,06252	15,14531
1	1	11,00303	0,09088	23,32736
2	1	10,59758	0,09436	23,96532
3	1	9,44687	0,10586	29,15442
4	1	8,09896	0,12347	24,79933
5	1	5,23447	0,19104	31,30801

Fonte – Elaborado pelo autor

Figura E.1 – Espectro mecânico das misturas de goma tara com proteínas do leite



Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela E.4 – Tempo de relaxação e o módulo G determinados a 25 °C para a mistura TG-WPC.

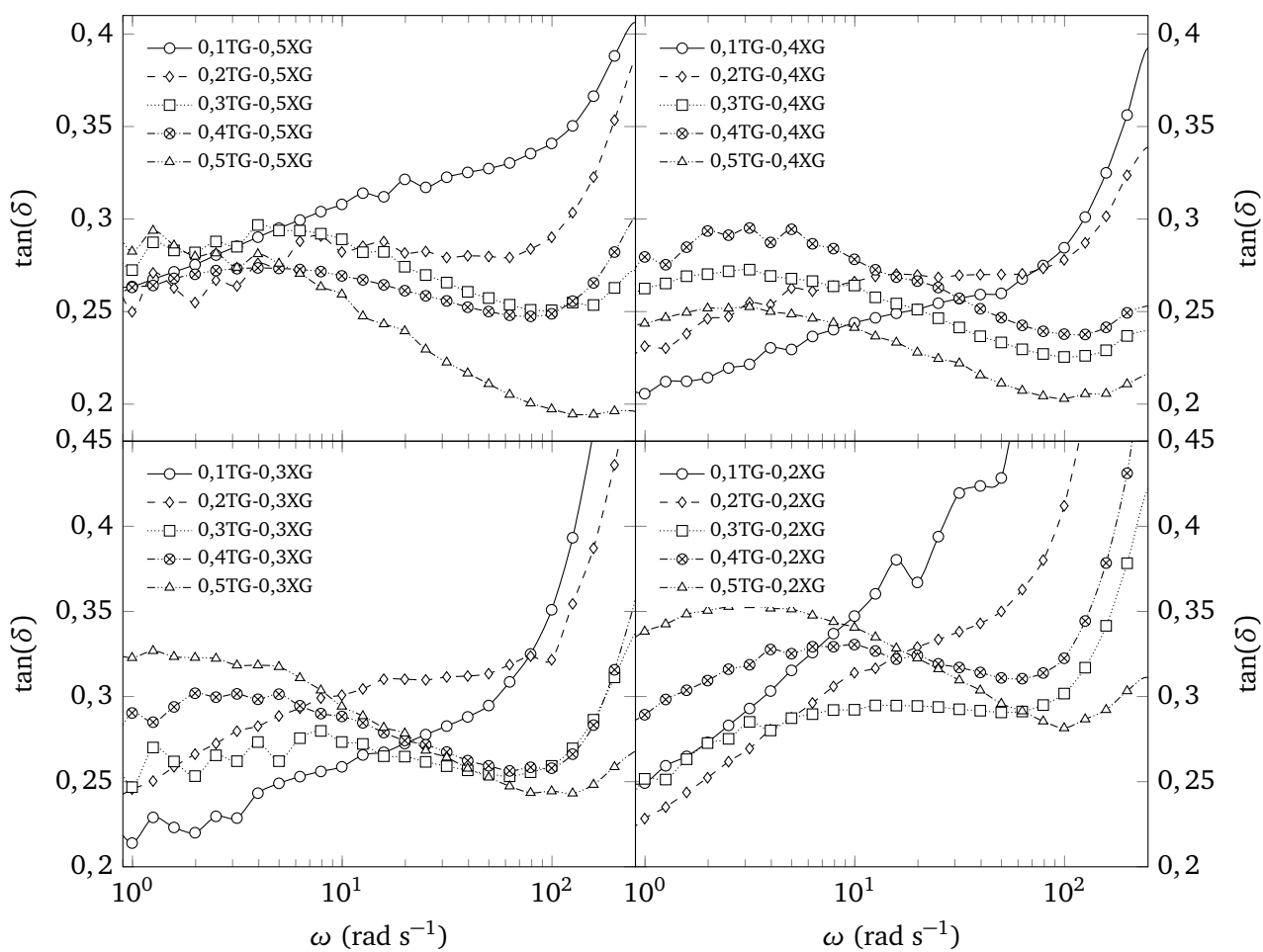
NaCas (%)	TG (%)	ω (s ⁻¹)	λ (s)	Módulo G (Pa)
1	0,5	37,91453	0,02638	8,46315
2	0,5	37,20359	0,02688	8,57294
3	0,5	36,71365	0,02724	8,59746
4	0,5	35,21345	0,02840	9,09925
5	0,5	34,66014	0,02885	10,12071
1	0,75	19,72039	0,05071	16,04845
2	0,75	18,08219	0,05530	16,32411
3	0,75	17,25546	0,05795	18,57207
4	0,75	16,22688	0,06163	15,50631
5	0,75	14,01220	0,07137	17,77857
1	1	9,71871	0,10289	29,18056
2	1	9,19680	0,10873	28,38327
3	1	8,43888	0,11850	28,38826
4	1	7,38696	0,13537	27,64227
5	1	6,54008	0,15290	29,09826

Fonte – Elaborado pelo autor



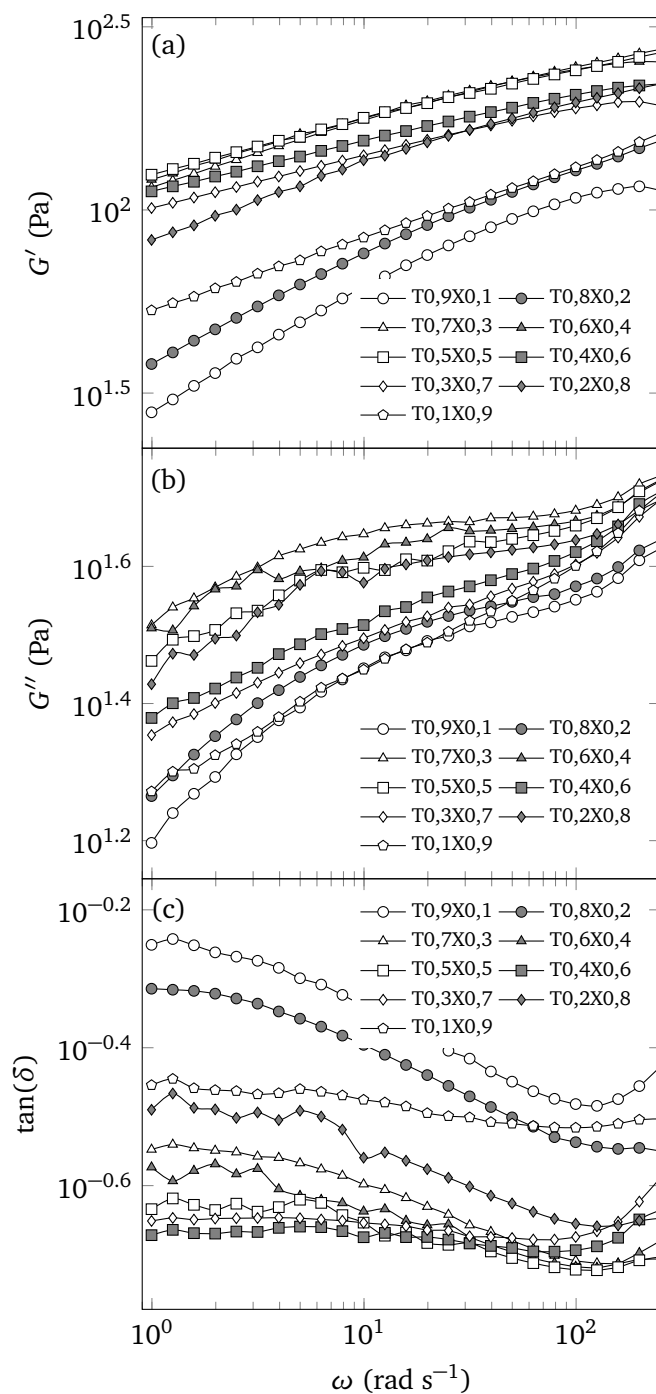
Gráficos de comportamento reológico das misturas de gomas tara e xantana

Figura F.1 – Dependência do $\tan(\delta)$ da mistura de gomas xantana e tara, segundo planejamento experimental



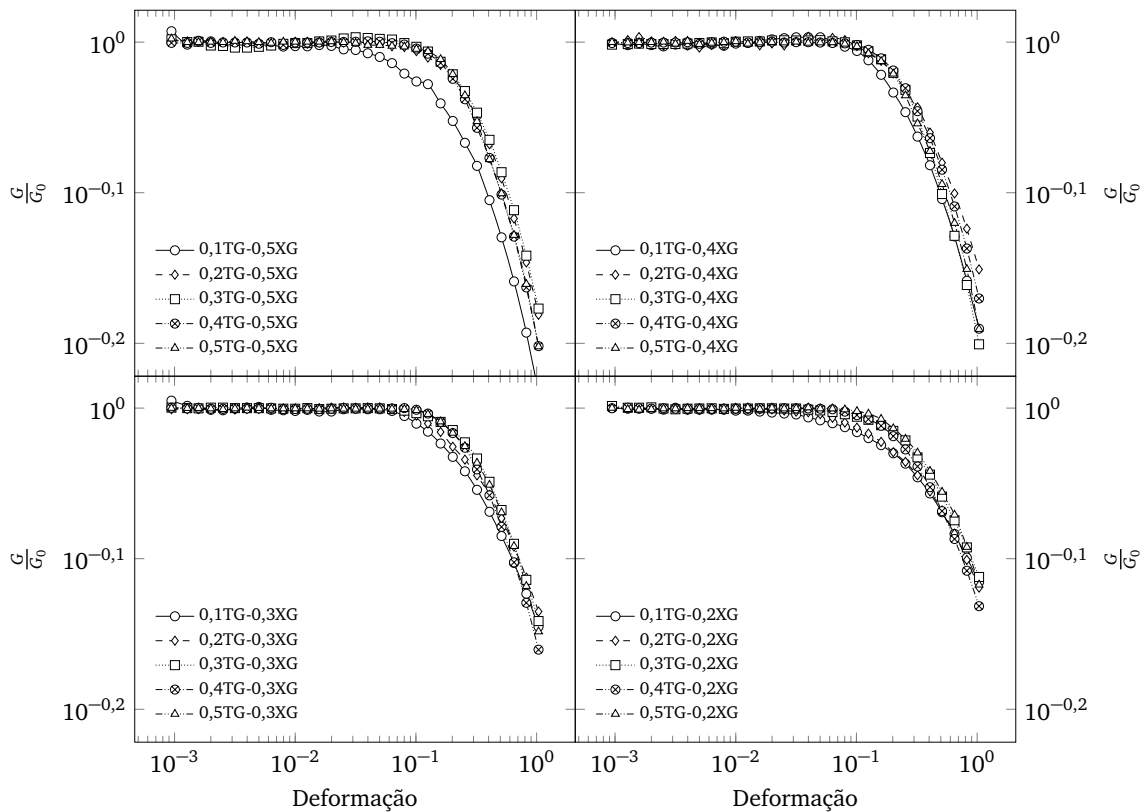
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura F.2 – Espectro mecânico para as soluções com mistura de gomas xantana e tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).



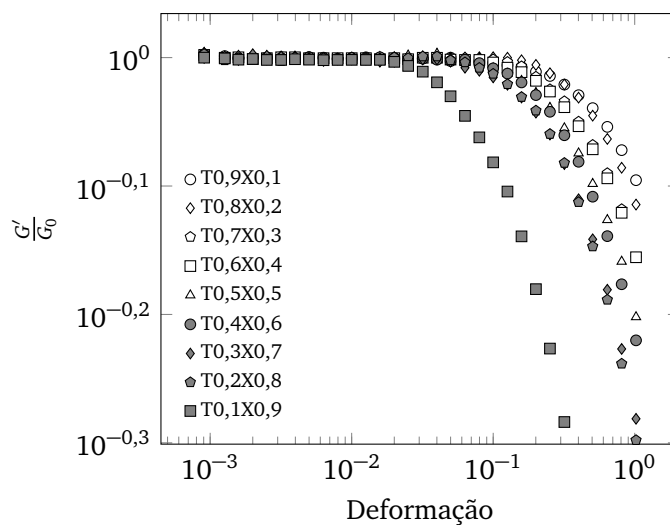
Fonte – Elaborado pelo autor

Figura F.3 – Gráfico do módulo reduzido em função da deformação para solução com mistura de gomas xantana e tara, segundo planejamento experimental



Fonte – Elaborado pelo autor

Figura F.4 – Gráfico do módulo reduzido em função da deformação para solução com mistura de gomas xantana e tara, mantendo a concentração de sólidos totais em 1% (m/m).



Fonte – Elaborado pelo autor