

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

POLIANA MOSER

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GOMAS GUAR E XANTANA NA PRESENÇA DE POLIÓIS

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP

2012

POLIANA MOSER

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GOMAS GUAR E XANTANA NA PRESENÇA DE POLIÓIS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pósgraduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia 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.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

2012

Moser, Poliana.

Comportamento reológico de gomas guar e xantana na presença de polióis / Poliana Moser. – São José do Rio Preto, [s.n.], 2012. 92 f. ; 30 cm.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Reologia. 2. Viscoelasticidade. 3. Goma Guar – Viscosidade. 4. Goma Xantana – Viscosidade. 5. Polióis. I. Telis, Vânia Regina Nicoletti. II. Universidade estadual Paulista, Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU-665.94:531.828

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE Campus de São José do Rio Preto - UNESP

POLIANA MOSER

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GOMAS GUAR E XANTANA NA PRESENÇA DE POLIÓIS

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia 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.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra Vânia Regina Nicoletti Telis Professor doutor UNESP – São José do Rio Preto Orientador

Prof. Dr. Caciano P. Zapata Noreña Professor doutor UFRGS – Porto Alegre

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral Professor doutor UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto, 24 de Fevereiro de 2012.

Dedico este trabalho aos meus pais, Irene e Gervásio, e a minha irmã Pamela, a quem devo tudo o que sou.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Vânia Regina Nicoletti Telis pela excelente orientação, paciência, confiança e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada.

Ao Prof. Dr. Javier Telis Romero pela amizade e principalmente por acreditar no meu potencial, sempre motivando-me na busca de novos desafios. Obrigada.

Ao Prof. Dr. Marinônio Lopes Cornélio e aluno Ícaro Putinhon Caruso do Departamento de Física do Ibilce-UNESP, pelo auxílio na análise de Espectroscopia e pela disponibilidade e boa vontade em ajudar, todas as vezes que precisei.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr Caciano P. Zapata Noreña, Prof. Dr. José Antônio Gomes Vieira e Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral pelas sugestões e correções durante a qualificação e defesa, que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

À Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" e seus professores e funcionários, pela oportunidade de aprendizado e realização deste trabalho.

Aos colegas laboratório, pela disposição em compartilhar informações, pelo incentivo, apoio e também pelos momentos de descontração.

À Juliane, pela amizade, dedicação e pelas inúmeras ajudas durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pelo seu carinho e companhia em todos os momentos.

À Jaqueline, pela confiança e palavras de incentivo, sempre fazendo com que eu acreditasse nos meus ideais. Obrigada por sua amizade e carinho.

Aos colegas Larissa, Natália e Victor, pelo companheirismo durante os trabalhos, por dividirem as dúvidas e os desafios. Obrigada pela amizade de vocês.

Aos colegas Paulo e Kívia, pelos conhecimentos em reologia e pela amizade.

A Capes pela bolsa de mestrado.

À minha família que sempre me apoiou em todos os meus passos. Principalmente a minha mãe, que me ensinou a ter coragem e perseverança. Não tenho palavras para expressar a importância e o amor que sinto por vocês....

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a elaboração desta dissertação.

Cada conquista impulsiona outras buscas e abre novos horizontes". (Lúcia Cristina Vriesmann)

RESUMO

Atualmente, os substitutos de açúcares têm ganhado destaque devido à crescente demanda do mercado mundial por alimentos que possuem baixo teor calórico e que atendam dietas específicas. Considerando que os componentes presentes nas formulações podem modificar as propriedades funcionais dos hidrocolóides, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento reológico das gomas guar e xantana na presença de polióis. Soluções de goma guar (0,1, 0,5 e 1 %) e xantana (0,5 %) na presença de maltitol, sorbitol e xilitol nas concentrações de 10 à 40 % foram investigadas. O comportamento dessas misturas foi avaliado através de cisalhamento estacionário e oscilatório sob duas condições: em temperatura de 25 °C e após o ciclo de congelamento e descongelamento. Em geral a adição dos polióis e o aumento de sua concentração elevaram a viscosidade aparente dos sistemas; somente para as soluções de guar 1 % com 40 % de poliol e xantana com 10 % de poliol a viscosidade foi reduzida. Os modelos Ostwald De Waelle e Herschel-Bulkley representaram satisfatoriamente o comportamento dos sistemas. Todas as soluções se mostraram pseudoplásticas e as soluções de guar 1 % com os polióis apresentaram tixotropia. As soluções de xantana com os polióis apresentaram tensão inicial para o escoamento. Os polióis também aumentaram os módulos dinâmicos (G' e G'') das soluções hidrocolóide/poliol, tornando os sistemas mais elásticos. Somente a solução de 10 % de sorbitol reduziu o valor de G' da goma xantana, tornando o sistema menos consistente. Nas misturas de guar com 40 % de poliol, observou-se que o ângulo de fase apresentou valor ligeiramente inferior à 1 rad, com dependência da frequência, o que é característico de solução concentrada. A xantana pura possui características de solução concentrada e na presença dos polióis o valor do 8 foi próximo a 0,5 rad, com pouca dependência da frequência, o que caracteriza gel fraco. Nas soluções de guar e xantana 0,5 % os polióis ajudaram a preservar a estrutura da goma após o congelamento. Em todos os outros sistemas o ciclo de congelamento e descongelamento não alterou o comportamento viscoelástico das soluções. Estudos de espectroscopia de FTIR mostraram que o modo vibracional dos polióis não foi alterado na presença da guar. Porém, a intensidade do espectro aumentou na presença da goma.

Palavras-chave: viscosidade aparente, viscoelasticidade, congelamento, guar, xantana, polióis.

ABSTRACT

Sugar substitutes have gained prominence because of the growing global market demand for foods that are low in calories and meet specific diets. Since the components present in the formulations may modify the functional properties of hydrocolloids, the aim of the present work was to study the rheological behavior of guar gum and xanthan in the presence of polyols. Solutions of guar gum (0,1, 0,5 and 1%) and xanthan (0,5%) in the presence of maltitol, sorbitol and xylitol at concentrations of 10 to 40% were investigated. The behavior of these mixtures was evaluated by steady and oscillatory shear under two conditions: at the temperature of 25 °C and after freezing and thawing cycle. In general, the addition of polyols and increasing their concentration increased the apparent viscosity of the systems; only for solutions of guar 1% with 40% polyol and xanthan with 10% polyol the viscosity was reduced. The Ostwald Waelle and Herschel-Bulkley models satisfactorily represented the behavior of systems. All solutions showed pseudoplastic behavior and guar solutions 1% with polyols showed thixotropy. Xanthan solutions with polyols showed yield stress to flow. Polyols also increased the dynamic modulus (G 'and G") of hydrocolloid/polyol solutions, making systems more elastic. Only solution of sorbitol 10% reduced the value of G'of xanthan gum, making the system less consistent. For mixtures of guar with 40 % polyol, it was observed that the phase angle showed a value slightly lower than 1, with frequency dependence, which is characteristic of a concentrated solution. The pure xanthan has characterized concentrated solution in the presence of polyols and the value of δ was next to 0,5 rad, with little dependence on frequency, which characterizes weak gel. In solutions of guar and xanthan 0,5% polyols helped to preserve the structure of the gum after freezing. In all the other systems the cycle of freezing and thawing did not change the viscoelastic behavior of the solutions. Spectroscopy FTIR studies showed that the vibrational mode of polyols was not altered in the presence of guar. However, the intensity of the spectrum increased in the presence of gum.

Keywords: apparent viscosity, viscoelasticity, freezing, guar, xanthan, polyols.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Identificação e composição das amostras de goma guar, xantana e polióis	. 43
Tabela 5. 1- Parâmetros reológicos para os polióis puros, ajuste do modelo de Herschel- Bulkley.	. 49
Tabela 5. 2 - Parâmetros reológicos para goma guar pura, ajuste do modelo de Ostwald De Waelle.	. 52
Tabela 5. 3 - Avaliação dos sistemas guar 1 % com polióis 40 % com o tempo decisalhamento (3 rampas de taxa de deformação)	. 57
Tabela 5. 4 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' nos sistemas guar 0,5e 1 % com diferentes concentrações de polióis	. 65
Tabela 5. 5 - Avaliação dos sistemas xantana 0,5 % com 40 % de polióis com o tempode cisalhamento (3 rampas de taxa de deformação).	. 66
Tabela 5. 6 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' nos sistemas Xa05 com diferentes concentrações de polióis.	. 73
Tabela 5.7 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' após ciclos de congelamento e descongelamento.	. 75
Tabela 5. 8 - Comparação entre os parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' antes e depois do congelamento, nos sistemas xantana 0,5 % com diferentes concentrações de polióis.	. 77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Estrutura química da goma guar.	18
Figura 3. 2 - Estrutura química da goma xantana	20
Figura 3. 3 - Estrutura química do maltitol	23
Figura 3. 4 - estrutura química do sorbitol.	24
Figura 3. 5 - Estrutura química do xilitol.	25
Figura 3.6 - Representação esquemática de um líquido em repouso (parte superior) e após a aplicação de uma taxa de cisalhamento (parte inferior)	27
Figura 3.7 - Comportamento reológico dos fluidos	28
Figura 3.8 - Curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo	29
Figura 3.9 - Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo	30
Figura 3.10 - Respostas da tensão e deformação em sólido elástico, líquido e em fluido viscoelástico em testes dinâmicos.	37
Figura 3.11 - Espectro mecânico para "solução diluída" formada por 5 % de dextrina, "solução concentrada" para 5 % carragena lambda e "gel", formado por 1 % Agar	38
Figura 3.12 - Variação do ângulo de fase (δ) com a frequência (ω) para materiais típicos. A linha superior refere-se a um fluido Newtoniano ($\delta = \pi / 2$) e a inferior a um sólido Hookeano ($\delta = 0$)	40
Figura 4.13 - (a) Reômetro AR-2000EX, com geometria (b) cone e placa (c) cilindros concêntricos.	44
Figura 5.1 – Curvas de escoamento xilitol puro 40 % (■ rampa ascendente; ∘ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkey	49
 Figura 5.2 - Curvas de escoamento da goma guar pura, em diferentes concentrações (■, □ 0,1 %; ●, ○ 0,5 %; ▲, Δ 1%). Símbolos fechados representam a rampa ascendente e símbolos abertos a rampa descendente 	51
Figura 5.3 - Viscosidade aparente da guar em diferentes concentrações (■ G01; ● G05; ▲ G1)	51
Figura 5.4 – Curvas de escoamento do sistema G01M40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Ostwald de Waelle.	53
Figura 5.5 - Viscosidade aparente da guar na presença de (a) maltitol. (b) sorbitol; (c) xilitol (★ G01; ■ G01 com10 % de poliol; ▼ G01 com 20 % de poliol; ▲ G01 com 30 % de poliol; ● G01 com 40 % de poliol).	54
Figura 5.6 - Viscosidade aparente das soluções de guar 0,1 % com 40 % de polióis: ■ G01M40; ● G01S40; ▲ G01X40.	55
Figura 5.7 – Curvas de escoamento do sistema G05S40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley	56
Figura 5.8 - Curvas de escoamento do sistema G1M40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley	56

Figura 5.9 - Viscosidade aparente dos sistemas guar com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ G05; ▲ G05 com 10 % de poliol; ● G05 com 40 % de poliol; □ G1; △ G1 com 10 % de poliol; ○ G1 com 40 % de poliol)
Figura 5.10 - Viscosidade aparente para os sistemas: □ G05M40; • G05S40; ▲ G05X40
Figura 5.11 – Região de viscoelasticidade linear para solução de guar/poliol, nas frequências de ★ 0,1 Hz e ◊ 1 Hz
 Figura 5.12 - Variação do G' e G''com a frequência angular para soluções de guar com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ G05; ▲ G05 com 10 % de poliol; ● G05 com 40 % de poliol; □ G1; Δ G1 com 10 % de poliol; ○ G1 com 40 % de poliol)
Figura 5.13 - Variação do δ com a frequência angular para soluções de guar com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ G05; ▲ G05 com 10 % de poliol; ● G05 com 40 % de poliol; □ G1; Δ G1 com 10 % de poliol; ○ G1 com 40 % de poliol).
Figura 5.14 - Curvas de escoamento para o sistema X05S40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley
 Figura 5.15 - Viscosidade aparente da xantana na presença de (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol em diferentes concentrações (■ Xa05; ▲ Xa05 com 10 % de poliol; • Xa05 com 40 % de poliol)
Figura 5.16 - Influência do maltitol, sorbitol e xilitol na viscosidade aparente da goma xantana (■ Xa05M40, ∘ Xa05S40; ▲ Xa05X40)
Figura 5.17 - Região de viscoelasticidade linear da solução de xantana/poliol, em diferentes frequências (★ 0,1 Hz; ◊,1 Hz)
 Figura 5.18 – Ensaios oscilatórios da goma xantana 0,5 % com (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ Xa05; ▲, ∆ Xa05 com 10 % de poliol; ●, ○ Xa05 com 40 % de poliol). Símbolo abertos representam G' e os símbolos fechados G''
 Figura 5.19 - Variação do δ com a frequência angular para soluções de xantana com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ Xa05; ▲ Xa05 com 10 % de poliol; ● Xa05 com 40 % de poliol)
 Figura 5.20 - Efeito do congelamento/descongelamento nas soluções de guar com (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ G05; ▲, △ G05 com 10 % poliol; ●, ○ G05 com 40 % de poliol; ▼, ⊽ G1; ★, ☆ G1 com 10 % de poliol; ◆, ◇ G1 com 40 % de poliol). Símbolos fechados – sistemas antes do congelamento; Símbolos abertos – após congelamento/descongelamento
 Figura 5.21 - Ensaio oscilatório xantana com (a) maltitol (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ Xa05; ▲, △ Xa05 com 10 % de poliol; ●, ○ Xa05 com 40 % de poliol). Símbolos fechados – sistemas antes do congelamento; Símbolos abertos – sistemas após congelamento e descongelamento.
Figura 5.22 - Espectro de absorção de infravermelho para polióis puro e em combinação com goma guar (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol

LISTA DE SÍMBOLOS

G'	módulo elástico ou de armazenamento (Pa)
G''	módulo viscoso ou de dissipação (Pa)
k	índice de consistência (Pa.s ⁿ)
k'	constante do módulo de armazenamento (Pa.s ^{n'})
k''	constante do módulo de dissipação (Pa.s ^{n''})
n	índice de comportamento
n'	inclinação do módulo de armazenamento
n''	inclinação do módulo de dissipação
R^2	coeficiente de determinação
RMS	Raiz quadrada da média dos quadrados dos resíduos (%)
N	número de pontos experimentais para cálculo RMS
t	tempo

Letras Gregas

γ̈́	taxa de deformação (1/s)
δ	ângulo de fase (rad)
η	Viscosidade (Pa.s)
η_{ap}	Viscosidade aparente (Pa.s)
σ	tensão de cisalhamento (Pa)
σ_0	tensão de cisalhamento inicial (Pa)
σ_{obs}	viscosidade experimental (Pa)
σ_{est}	viscosidade estimada pelo modelo (Pa)
ω	frequência angular (rad/s)

ÍNDICE

1.	INT	FRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	15
2.	OB	JETIVOS	17
3.	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	GO	0MAS	18
3.1.1.	Go	ma Guar	18
3.1.2.	Go	ma Xantana	19
3.1.3.	Rec	ologia de Gomas	20
3.2.	PO	LIÓIS	22
3.2.1.	Ma	ltitol	23
3.2.2.	Sor	bitol	23
3.2.3.	Xil	itol	24
3.3.	RE	OLOGIA	25
3.3.1.	Rec	ologia dos Fluidos	26
3.3.2.	Tip	os de Ensaios Reológicos	31
3.3.2.1	•	Cisalhamento em Estado Estacionário	31
3.3.2.2	•	Modelos Reológicos	32
3.3.2.2	.1.	Modelo Newtoniano	32
3.3.2.2	.2.	Modelo de Ostwald-De-Walle ou Lei da Potência	32
3.3.2.2	.3.	Modelo de Herschel-Bulkley	33
3.3.2.3	•	Cisalhamento Oscilatório	34
3.3.2.3	.1.	Rampa de Frequência	36
3.3.2.3	.2.	Ângulo de Fase (δ)	38
3.4.	ESI FO	PECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA URIER – FTIR	DE 40
4.	MA	ATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1.	MA	ATERIAL	42
4.1.1.	Ma	téria-Prima	42
4.2.	MÉ	TODOS	42
4.2.1.	Pre	paro das Amostras	42
4.2.2.	Me	didas Reológicas	44
4.2.2.1		Cisalhamento Estacionário	45

4.2.2.2	Cisalhamento Oscilatório	46
4.2.3.	Congelamento e Descongelamento	46
4.2.4.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	46
4.2.5.	Análise Estatística	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.	POLIÓIS	48
5.1.1.	Ensaios Estacionários	48
5.2.	GOMA GUAR	50
5.2.1.	Ensaios Estacionários	50
5.2.1.1	. Influência de polióis nas suspensões de goma guar 0,1 %	52
5.2.1.2	. Influência de polióis nas suspensões de goma guar 0,5 e 1 %	55
5.2.2.	Ensaios Oscilatórios	60
5.2.2.1	. Região de Viscoelasticidade Linear	60
5.2.2.2	Varreduras de Frequência	61
5.3.	GOMA XANTANA	65
5.3.1.	Ensaios Estacionários	65
5.3.2.	Ensaios Oscilatórios	69
5.3.2.1	. Região de Viscoelasticidade Linear	69
5.3.2.2	Varreduras de Frequência	70
5.4.	CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO	73
5.5.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA FOURIER - FTIR	DE 78
6.	CONCLUSÃO	81
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊN	DICE A	90
APÊN	DICE B	92

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, o aumento de consumidores que buscam estabelecer uma relação entre saúde e alimentação impulsiona o desenvolvimento de pesquisas com alimentos que apresentam reduzido valor calórico. Os substitutos de açúcares têm ganhado destaque devido à crescente demanda do mercado mundial por alimentos saudáveis, que possam atender indivíduos na busca de produtos com baixas calorias e/ou que atendam dietas específicas, prevenindo ou controlando doenças como o diabetes e a obesidade. O crescimento na incidência de doenças crônicas no mundo é causado, em grande parte, por fatores modificáveis como os hábitos alimentares. Observa-se, cada vez mais, a crescente tendência do consumo de produtos *diet*, que atendem ao segmento de diabéticos e hipoglicêmicos e os produtos *light*, destinados às pessoas propensas à obesidade e às doenças cardiovasculares, causadas por dietas alimentares com altos valores calóricos, ricas em açúcares e gorduras.

A ausência do açúcar em produtos processados, que normalmente o contêm em quantidades elevadas, altera a retenção de umidade e diversas características como sabor, textura, cor e aroma, dificultando a obtenção de produto similar ao convencional. Nesse caso é necessário utilizar ingredientes que apresentam função de agentes de corpo, ou seja, que tenham a capacidade de proporcionar aumento de volume dos alimentos, substituindo o volume e a textura perdidos pela retirada do açúcar.

Aditivos alimentares são substâncias adicionadas intencionalmente aos alimentos industrializados para conferir características organolépticas ou para melhorar as suas propriedades tecnológicas. As gomas, também chamadas de hidrocolóides, são aditivos alimentares que têm função de espessar, estabilizar, encorpar, conferir viscosidade, elasticidade ou seja, dar a textura desejada ao alimento produzido. Fisiologicamente, os hidrocolóides funcionam como fibras solúveis e, portanto, não contribuem com calorias, ajudando a reduzir o colesterol do sangue e a moderar a resposta à glicose dos diabéticos, sendo frequentemente empregadas em produtos *light* ou *diet* (CÂNDIDO; CAMPOS, 1996; ALEXANDER, 1997; THEBAUDIN, 1997).

Para obter produtos *diet e light* com qualidade, é necessário usar ingredientes capazes de substituir a sacarose, sem causar prejuízo ao sabor e às características físicas quando comparado ao alimento tradicional. Estes ingredientes substitutos estão divididos em edulcorantes de alta intensidade (EAI) e edulcorantes de baixa intensidade, também denominados agentes de corpo. O segundo grupo de compostos deve apresentar características similares às da sacarose: reposição de sólidos; estabilidade; ausência de sabor

residual; e interagir com amidos e proteínas de forma similar aos açúcares. A doçura intermediária dos polióis faz necessária a combinação com edulcorantes de alta intensidade (e baixa caloria) como o aspartame, a sacarina e o acessulfame-k.

Os polióis são agentes de corpo, possuem característica adoçante e são empregados na indústria alimentícia na formulação de produtos sem açúcar. Não provocam cáries e têm absorção lenta ou incompleta pelo organismo, podendo ser consumidos por diabéticos. O xilitol, sorbitol e o maltitol podem ser combinados entre si ou empregados juntamente com edulcorantes intensos, quando há necessidade de restrição de açúcar. Atuam como emulsificantes, estabilizantes, umectantes, crioprotetores e redutores do ponto de congelamento (BENASSI; WATANABE; LOBO, 2001; MICHAEL, 2007). Possuem valor calórico e dulçor inferior ao do açúcar, porém são usados em maiores quantidades dando corpo e textura aos alimentos. Devido às suas propriedades físico-químicas, os polióis são usados na produção de confeitos, gomas de mascar, produtos de panificação, geléias, sorvetes, sobremesas congeladas, chocolates entre outros.

O conhecimento do comportamento reológico de produtos alimentícios é essencial para várias aplicações, entre as quais o projeto e a avaliação de processos, controle de qualidade, correlação com a avaliação sensorial e compreensão de microestrutura (RAO; RIZVI, 1986; RAO; 1977). Existe um grande interesse da indústria de alimentos no estudo da reologia. Ela se torna indispensável na caracterização física dos produtos, além da sua importância no desenvolvimento e formulação de novos produtos.

O comportamento reológico das gomas guar e xantana tem sido objeto de inúmeros trabalhos científicos (GOYCOOLEA et al., 1995; WIENTJES et al., 2000; RENAUD et al., 2005; MARCOTTE et al., 2001; SONG et al., 2006), incluindo suas misturas (KHOURYIEH et al., 2007; RINAUDO e MORONI, 2009). Por outro lado, o efeito de co-solutos sobre o comportamento reológico de hidrocolóides tem sido relativamente pouco abordado na literatura (SUDHAKAR et al., 1995; DOYLE et al., 2006; LAZARIDOU et al., 2008).

Estudos sobre o efeito dessas interações são de fundamental importância, a fim de produzir alimentos saudáveis, como sobremesas congeladas e sorvete, com redução calórica, não cariogênicos e que possam a atender a indivíduos que sofrem restrições alimentares, com manutenção de propriedades sensoriais e tecnológicas.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar as interações entre os componentes dos sistemasmodelo de polióis e gomas através da análise de seu comportamento reológico e avaliar esses sistemas após a aplicação de ciclos de congelamento e descongelamento. Análises de espectroscopia também foram realizadas para avaliar as alterações estruturais sofridas pelas macromoléculas em função da composição dos sistemas.

• Estudar o comportamento reológico de suspensões contendo pares de hidrocolóide/poliol em ensaios reológicos de cisalhamento em estado estacionário, de modo a obter curvas de escoamento e valores de viscosidade aparente em função da taxa de deformação.

• Estudar o comportamento reológico de suspensões contendo pares de hidrocolóide/poliol através de ensaios reológicos de cisalhamento oscilatório em baixas deformações, de modo a obter os espectros mecânicos e parâmetros viscoelásticos das suspensões.

• Avaliar os efeitos do congelamento/descongelamento no comportamento reológico das suspensões de pares de hidrocolóide/poliol.

• Analisar as suspensões contendo pares de hidrocolóide/poliol através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GOMAS

De acordo com a Resolução nº 386 (BRASIL, 1999), as gomas guar e xantana podem ser utilizadas na formulação de alimentos; apresentam funções tecnológicas como agente emulsificante, espessante e estabilizante. Possuem Ingestão Diária Aceitável – IDA - "não especificada". O seu uso está limitado à quantidade suficiente para obter o efeito tecnológico necessário.

3.1.1. Goma Guar

A goma guar é extraída da semente da planta *Cyamopsis tetragonoloba* que cresce em regiões semi-áridas (GUPTA et al., 2009). É composta de moléculas de manose ligadas entre si por ligações glicosídicas β – 1,4 e com unidades de galactose ligadas no carbono 5 a cada duas moléculas de manose, formando a cadeia ramificada. A cadeia de manose sozinha é insolúvel, porém as ramificações de galactose ajudam a ligar água com seus grupos hidroxílicos, isso permite a solubilização do polímero (MISHRA; SEN, 2011). A estrutura molecular da goma guar está representada na Figura 3.1.



Figura 3. 1 - Estrutura química da goma guar.

Fonte: Mishra e Sen, 2011.

Quimicamente, a goma guar apresenta-se como uma galactomanana de alto peso molecular, que possui poder espessante devido a sua capacidade de hidratação. Devido a sua estrutura molecular pouco ramificada, a guar tem a propriedade de formar soluções bastante viscosas, uma vez que a proporção de galactopiranose da molécula ligada à cadeia principal dificulta a aproximação das moléculas de polissacarídeos, evitando que se agreguem e tornando, desse modo, as soluções bastante estáveis (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

A goma guar pode ser hidratada em água fria formando dispersões coloidais, porém não possui a capacidade de formar gel. Possui a habilidade de, em concentrações relativamente baixas, promover a formação de soluções muito viscosas que são pouco afetadas pelo pH (4 – 9), pela presença de íons e processamento térmico (CAVALLIERI, 2007).

Após o amido, a goma guar é o hidrocolóide mais utilizado na indústria de alimentos, principalmente devido ao seu baixo custo e excelentes características, proporcionando melhoria na textura e estabilidade dos alimentos. Dentre as galactomananas é a que possui o maior grau de substituição. Ela interage sinergisticamente com a goma xantana, aumentando consideravelmente a viscosidade do sistema (BOBBIO; BOBBIO, 1992; SANDERSON, 1996). Esta goma também é muito utilizada em aplicações onde é necessário espessamento, estabilização, controle de viscosidade, suspensão e formação de corpo, modificação de textura e consistência e retenção de água.

3.1.2. Goma Xantana

É um polímero classificado como hetero-exopolissacarídeo ramificado, aniônico, produzido por fermentação empregando a bactéria do gênero *Xanthomonas campestris* (CAVALLIERI, 2007). A estrutura primária da molécula de xantana (Figura 3.2) é composta de uma cadeia principal com unidades de D-glucose ligadas em $\beta(1\rightarrow 4)$, contendo cadeias ramificadas com duas unidades de manose e uma de ácido glucurônico (SWORN, 2000).

É completamente solúvel em água fria ou em água quente, estável em ampla faixa de pH (1 a 13) e temperatura (0 e 100 °C). A sua estabilidade depende da concentração (PETTITT, 1982) e a conformação da estrutura secundária da molécula pode explicar a sua resistência à degradação por altas temperaturas, congelamento e descongelamento e por cisalhamento intenso (KATZBAUER, 1998).

Quando em solução aquosa, a xantana mostra uma transição conformacional entre cadeias ordenadas e desordenadas e suas propriedades reológicas derivam de sua conformação

de dupla-hélice. A cadeia lateral trissacarídica alinha-se com a cadeia celulósica principal, estabilizando a conformação por interações não covalentes (MORRIS, 1995).



Figura 3. 2 - Estrutura química da goma xantana Fonte: Sanderson, 1982.

Sua estrutura ramificada, semelhante à de um gel fraco quando em solução, e a alta massa molar conferem à goma propriedades reológicas únicas, como alta viscosidade a baixas concentrações (0,005 % a 1 %) e baixas taxas de deformações, além de possuir forte pseudoplasticidade e tensão de cisalhamento mínima para o início do escoamento (LUVIELMO, 2009; KATZBAUER, 1998; SILVA; RAO, 1992).

Foi aprovada pelo FDA (Food and Drug Administration) em 1969, sendo aplicada em produtos de diferentes segmentos industriais, entre eles alimentos, fármacos, cosméticos, químico e petroquímico (LUVIELMO, 2009; PASQUEL, 2001). O sucesso da goma é função de diversas vantagens como gelificante, agente de suspensão e floculação na indústria alimentícia, levando a uma melhoria das características de textura e estabilidade dos alimentos (SYRBE et al.,1998), garantindo alto grau de mistura em processos de agitação e facilitando os processos de bombeamento e escoamento (KATZBAUER, 1998).

3.1.3. Reologia de Gomas

O comportamento reológico dos sistemas de polissacarídeos pode ser afetado por fatores relacionados às características moleculares e supramoleculares. Em nível molecular, a cadeia polimérica principal e suas características, como comprimento da cadeia em solução,

forma e presença de grupos ionizáveis, representam o papel principal na determinação das propriedades macroscópicas, incluindo a reologia. Muitos desses parâmetros moleculares estão correlacionados, outros devem ser combinados com fatores externos como as características do meio solvente. Essas características irão, posteriormente, exercer influência sobre a conformação adotada pela macromolécula no sistema, possibilitando a formação de estruturas supramoleculares, modificando sua resistência ao escoamento. Se a concentração do polímero for alta, podem ocorrer mudanças estruturais a um nível supramolecular e modificar o comportamento reológico (LAPASIN; PRICL, 1999).

Os polissacarídeos em soluções diluídas encontram-se na forma de espirais desordenadas e aleatórias, que apresentam diferente grau de ocupação do espaço pelo polímero. Sob baixas concentrações, a solução é formada por ilhas de espirais que estão separadas umas das outras e livres para se movimentarem de forma independente. Com o aumento da concentração, entretanto, as espirais começam a se tocar e pode haver a sobreposição ou acomodação de uma espiral na outra. A transição de uma solução diluída de espirais com movimentos independentes para uma rede emaranhada é acompanhada por uma mudança na dependência da viscosidade da solução com a concentração. Sob concentrações mais elevadas, as viscosidades aumentam mais rapidamente, com o aumento da concentração. (MORRIS, 1995).

Em soluções diluídas, as viscosidades mostram uma pequena dependência com a taxa de deformação, devido ao fato das espirais individuais estarem sendo esticadas pelo escoamento e oferecendo menor resistência ao movimento. Para que a solução de polissacarídeos comece a escoar, os emaranhados intermoleculares devem ser separados. Quando as soluções são cisalhadas por baixas taxas de deformação, há tempo suficiente para que novos emaranhados se formem entre diferentes pares de cadeias. Além da concentração, a viscosidade de soluções de polissacarídeos é afetada pela taxa de deformação, tensão e tempo de cisalhamento (MORRIS, 1995).

As soluções de hidrocolóides, também, podem apresentar propriedades reológicas dependentes do tempo, principalmente a tixotropia. A maior parte dessas suspensões só escoa quando a sua estrutura, que consiste de uma rede que previne o escoamento, tiver sido degradada por uma tensão elevada o suficiente, a qual corresponde à tensão inicial (ZHU et al., 2001).

3.2. POLIÓIS

Os polióis, também chamados de poliálcoois ou açúcares de álcool, são provenientes de monossacarídeos, como sorbitol, manitol, xilitol e eritritol e também de dissacarídeos, como o isomalte e o maltitol. Nos últimos anos os açúcares de álcool têm atraído os consumidores por apresentarem múltiplos benefícios para a saúde. Entre suas principais vantagens está o fato de que os polióis podem ser consumidos por diabéticos, pois se caracterizam pela lenta absorção no organismo e participação das rotas metabólicas independentemente de insulina e possuem baixo teor calórico (SIEFARTH et al., 2011).

São denominados edulcorantes de corpo e na indústria alimentícia são empregados juntamente com os edulcorantes intensos, quando há necessidade de restrição de açúcar. Possuem valor calórico e dulçor um pouco abaixo da sacarose, porém são usados em maiores quantidades dando corpo e textura aos alimentos. A sacarose possui um valor calórico de 4 kcal/g, enquanto os polióis possuem 2,4 kcal/g (GOMES et al., 2007; CÂNDIDO et al., 1996).

A Resolução RDC nº 18, de 24 de março de 2008, dispõe sobre o emprego de edulcorantes em alimentos, estabelecendo seus limites máximos expressos em g/100 g do produto pronto para consumo. O uso de edulcorantes somente é justificável para alimentos que necessitam de redução parcial ou total de açúcares. Essa resolução aprova a utilização de edulcorantes em alimentos para dietas com ingestão controlada de açúcares, restrição de açúcares, para controle de peso. Os limites de uso para o sorbitol, xilitol e maltitol é expresso em quantidade *quantum satis*, não possuindo teor máximo especificado. A quantidade usada não deve ser superior à necessária para a obtenção do resultado pretendido. São considerados aditivos do tipo GRAS (*Generally Regarded as Safe*) e devem ser usados em níveis que não excedam as BPF (boas práticas de fabricação), pois o consumo excessivo pode causar efeitos laxativo, diurético e distúrbios gastrointentinais (Basu et al., 2011).

Apesar de serem compostos naturais de muitas plantas, sua extração se torna economicamente inviável, devido aos baixos teores. Assim, os polióis são obtidos pela conversão do grupo carbonílico (aldeído e cetona) dos açúcares em álcool por hidrogenação catalítica, por isso também conhecidos como álcoois polihídricos ou açúcares de alcoóis (CÂNDIDO et al., 1996).

3.2.1. Maltitol

O maltitol é um dissacarídeo, sua fórmula química é $C_{12}H_{24}O_{11}$ e sua estrutura é mostrada na Figura 3.3. Não ocorre na natureza e é produzido industrialmente com base na hidrogenação catalítica da maltose, produzida pela hidrólise do amido. O poder edulcorante deste poliol é de aproximadamente 80 a 90 % da sacarose (CÂNDIDO et al., 1996).



Figura 3. 3 - Estrutura química do maltitol Fonte: Mathew e Dufresne, 2002.

Em seres humanos, o metabolismo do maltitol fornece 50 % das calorias dos carboidratos, sendo estas calorias obtidas, principalmente, pela fermentação do maltitol por bactérias intestinais produzindo ácidos graxos voláteis, que serão absorvidos e metabolizados. Pela legislação brasileira, o maltitol contribui com 2,4 kcal/g. Ao maltitol foi conferida, pelo JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), "IDA não especificada", sendo que a ingestão de até 50 g/dia não causa transtornos intestinais (MOSKOWITZ, 1991).

A habilidade do maltitol em conferir "corpo", sua solubilidade, seu calor de dissolução, os efeitos de atividade de água e de depressão do ponto de congelamento são semelhantes aos da sacarose. Possui alta higroscopicidade, boa estabilidade química, térmica e enzimática e não deixa sensação refrescante ou sabor residual (CÂNDIDO et al., 1996).

3.2.2. Sorbitol

O sorbitol é o poliol mais amplamente encontrado na natureza, em várias espécies vegetais, principalmente em frutas como pêra, maçã, pêssego e ameixa. Sua fórmula química é $C_6H_{14}O_6$ e sua estrutura está ilustrada na Figura 3.4. É produzido industrialmente a partir da

sacarose (açúcar invertido) ou do amido (xarope de glucose). É comercializado na forma de xarope a 70 % ou na forma pura em pó (MALVESSI, 2008).



Figura 3. 4 - estrutura química do sorbitol.

Fonte: Schilling et al., 2002.

Possui poder adoçante moderado: 0,5 a 0,6 em relação à sacarose e 2,6 kcal/g, sendo isento de odor e sabor residual. Devido a sua baixa taxa de absorção pelo organismo, é empregado como edulcorante em alimentos dietéticos, além de substituir o açúcar em alimentos destinados a diabéticos, por não depender do metabolismo da insulina. Quando doses excessivas de sorbitol são consumidas, ocorre sua quebra por bactérias intestinais que provocam um efeito laxativo (SICARD et al., 1983).

Quando adicionado em uma formulação alimentícia, apresenta característica espessante, edulcorante, inibidor da cristalização de açúcares, estabilizante, umectante e condicionador de umidade. Alimentos elaborados unicamente com sorbitol não podem ser armazenados por longos períodos devido a sua elevada higroscopicidade (MALVESSI, 2008; SICARD et al., 1983).

Além de apresentar inúmeras vantagens na indústria de alimentos também é utilizado em outras áreas, devido as suas propriedades. Na indústria farmacêutica, aumenta a estabilidade de medicamentos, previne a floculação e a coagulação, além de encorpar xaropes. Na indústria de cosméticos é empregado como umectante e plastificante.

3.2.3. Xilitol

É um poliálcool de estrutura aberta e fórmula molecular $C_5H_{12}O_5$ (Figura 3.5). É apresentado na forma de pó branco, cristalino e inodoro. Solúvel em água (aproximadamente 168 g/100 ml de água a 20 °C), e seu calor de dissolução negativo (-34,8 cal/g) promove um prazeroso efeito refrescante. Na mesma concentração da sacarose, o xilitol apresenta menor atividade de água. Sua boa estabilidade física faz do xilitol uma ótima substância para

aplicações em alimentos. É encontrado naturalmente em algumas frutas como uva, morango e em vegetais como alface, cebola e cenoura, entre outros. Dentre os frutos que apresentam maior quantidade de xilitol está a ameixa amarela, com aproximadamente 935 mg/100 g (MICHAEL, 2007; FARIA et al., 2002).



Figura 3. 5 - Estrutura química do xilitol.

Fonte: Schilling et al., 2002.

Apresenta poder adoçante de 0,9 em relação à sacarose e possui valor calórico de 3,2 kcal/g. O uso do xilitol foi liberado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela *Food and Drug Administration* (FDA), mas com recomendações para uma ingestão diária de 50 g/dia (FAO/OMS, 1998). Esse poliol possui a vantagem de ser não-cariogênico, pois inibe a ação bacteriana do *Streptococcus mutans*, que é responsável pela formação de cáries (MICHAEL, 2007).

Devido às suas propriedades físico-químicas, a utilização na indústria de alimentos tem sido ampla e crescente, principalmente em sobremesas e produtos similares de valor energético reduzido e sem adição de açúcar, como balas, confeitos e goma de mascar, produtos de panificação, geléias, chocolates entre outros. A produção de xilitol também é direcionada para a indústria farmacêutica e de higiene oral (TRINDADE, 2005; MICHAEL, 2007).

3.3. REOLOGIA

A reologia, definida como o estudo do escoamento e da deformação dos materiais, é uma ciência fundamental e interdisciplinar que tem se tornado importante na área de alimentos. De acordo com Steffe (1996) e Vélez-Ruiz (2002), existem numerosos tópicos de interesse na indústria de alimentos que se relacionam à reologia:

- aplicações e cálculos da engenharia de processos, envolvendo o projeto de uma grande variedade de equipamentos, tais como tubulações, bombas, extrusores, misturadores, trocadores de calor e outros;

- caracterização física de sólidos, líquidos e semi-sólidos;
- desenvolvimento de novos produtos e reformulação;
- controle de qualidade de produtos finais ou intermediários;
- testes de vida-de-prateleira;
- avaliação da textura por correlação com avaliação sensorial;
- compreensão da estrutura dos materiais.

A relação específica que se desenvolve entre a tensão aplicada e a deformação resultante para determinado material pode ser expressa em termos de suas propriedades reológicas. Assim, esses dois parâmetros mecânicos (a tensão e a deformação) formam a base para a classificação dos materiais em três grupos principais: elásticos, plásticos e viscosos (VÉLEZ-RUIZ, 2002).

3.3.1. Reologia dos Fluidos

Os materiais, do ponto de vista reológico, podem ser classificados em sólidos Hookeanos ou não-Hookeanos, em fluidos Newtonianos ou não-Newtonianos, ou ainda podem apresentar um comportamento híbrido entre fluido e sólido, sendo então classificados como materiais viscoelásticos. A aplicar uma tensão de cisalhamento os sólidos são elasticamente deformados, enquanto os líquidos fluem. Com o aumento da taxa de cisalhamento, partículas rígidas se orientam em direção ao fluxo (Figura 3.6).

Nas moléculas poliméricas, os entrelaçamentos entre elas podem ser desfeitos e as moléculas se orientam em direção ao fluxo. Partículas esféricas podem ser deformadas para uma forma mais alongada e com o cisalhamento, os agregados podem ser quebrados (BRETAS et al., 2005).



Figura 3. 6 - Representação esquemática de um líquido em repouso (parte superior) e após a aplicação de uma taxa de cisalhamento (parte inferior).

Fonte: Schramm, 2006.

A viscosidade é a propriedade reológica que mede a resistência de um material em fluir. Ela se manifesta quando uma camada de fluido move-se em relação à outra camada. Assim, à medida que aumenta a viscosidade do fluido, aumentam as forças de atrito e é necessário mais energia para que haja escoamento. Com isso, fluidos altamente viscosos requerem maior força para se mover do que materiais menos viscosos (BRETAS et al., 2005).

De acordo com Rao e Rizvi (1986), os fluidos pertencem ao grupo dos materiais viscosos, o qual pode ainda ser dividido em duas categorias principais. Na primeira delas estão os materiais que obedecem à lei de Newton, isto é, aqueles fluidos cuja razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação é constante para determinadas condições de temperatura e pressão. Esses são denominados fluidos Newtonianos e incluem líquidos como água, óleo, leite, soluções de compostos de baixa massa molar, como a glucose, sacarose, entre outros, desde que submetidos a situações de taxa de deformação moderada. Na segunda categoria encontram-se os fluidos que exibem desvio da lei de Newton, ou seja, nos quais a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação. Esses são denominados não-Newtonianos e nessa categoria está classificada a maior parte dos alimentos. A Figura 3.7 demonstra, de forma esquemática, a classificação reológica dos fluidos.

Para os **fluidos não-Newtonianos**, a viscosidade é influenciada também pela taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), o que significa que cada taxa de deformação aplicada ao fluido resulta em uma razão diferente entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Assim, a viscosidade Newtoniana é substituída pela viscosidade aparente (η_{ap}), que é válida para uma determinada taxa de

deformação. Para o dimensionamento de equipamentos, o conceito de viscosidade aparente não é muito utilizado, já que a viscosidade varia com a taxa de deformação. Entretanto, este conceito é muito utilizado nas indústrias para controle de qualidade (ADORNO, 1997).



Figura 3. 7 - Comportamento reológico dos fluidos

Fonte: Adaptado de Steffe, 1996

Os fluidos não-Newtonianos são divididos em duas categorias: dependentes do tempo e independentes do tempo. Para fluidos independentes do tempo, com temperatura constante, a viscosidade aparente depende somente da magnitude da taxa de deformação, porém, para os fluidos dependentes do tempo, a viscosidade aparente também depende do tempo de aplicação da taxa de deformação (ADORNO, 1997; TELIS-ROMERO et al., 1999).

São classificados como fluidos não-Newtonianos, independentes do tempo, os materiais pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham, entre outros. Na Figura 3.8 observam-se as curvas de escoamento para os fluidos independentes do tempo.

Nos **fluidos pseudoplásticos** a tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação. Esse comportamento pode ser explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Estas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Assim, quando a tensão de cisalhamento aumenta, ocorre maior ordenação das moléculas, o

que reduz a viscosidade aparente. (HOLDSWORTH, 1971). Essa classe de fluidos é representada por produtos como polpas, sucos concentrados de frutas, gomas, etc.



Figura 3. 8 - Curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo. Fonte: Steffe, 1996.

Os **fluidos dilatantes** exibem um comportamento oposto ao pseudoplástico, ou seja, maiores tensões de cisalhamento ocasionam maior atrito entre as moléculas, levando ao aumento da viscosidade aparente. Na dilatância existe um sistema de partículas densamente empacotado, e quando submetido ao cisalhamento, ocorre uma separação das partículas antes do deslizamento entre elas, ocasionando em um aumento global do volume. Poucos materiais apresentam esse comportamento, e como exemplo temos alguns tipos de mel (HOLDSWORTH, 1971), suspensão de amido, entre outros (ADORNO, 1997).

Os **fluidos de Bingham** são independentes do tempo, apresentando tensão inicial a partir da qual o fluido apresenta um comportamento linear na relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. São geralmente soluções ou suspensões concentradas de polímeros, como o amido, proteínas, purê de batata, chocolate fundido, entre outros (BEZERRA, 2000).

Além dessas classificações, os fluidos pseudoplásticos e dilatantes podem apresentar tensão inicial para começar a escoar. Abaixo dessa tensão o material exibe característica de um sólido e permanece em repouso e só começa escoar quando ultrapassa o valor da tensão inicial (ADORNO, 1997). Soluções concentradas de polímeros e dispersões concentradas de proteínas são exemplos de materiais que exibem tensão inicial.

Os fluidos não-Newtonianos, dependentes do tempo, são classificados em tixotrópicos e reopéticos. Para os **fluidos tixotrópicos**, a viscosidade diminui com o tempo a uma taxa de

deformação fixa, já para os **fluidos reopéticos** ocorre o inverso, pois a viscosidade aumenta com o tempo a uma taxa de deformação fixa.

A tixotropia é um fenômeno reológico de grande importância industrial. Segundo Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas (2005), o comportamento tixotrópico dos fluidos significa a redução da resistência da estrutura dos alimentos durante a fase em que a tensão é aplicada, mas uma completa recuperação da estrutura durante a fase em que não há mais tensão sendo aplicada ao fluido. Além disto, a tixotropia significa que a história do escoamento é importante para a determinação da viscosidade em processos como mistura, escoamento em tubos e centrifugação, onde a viscosidade varia durante um longo período de tempo. Alguns autores classificam como fluidos tixotrópicos maionese, sucos concentrados (RAO, 1986; RAO, 1977), ketchup (STEEFE, 1996), entre outros.

Os **fluidos reopéticos**, ao contrário dos tixotrópicos, possuem um aumento da resistência da estrutura durante a fase em que há tensão aplicada e a consequente recuperação da estrutura e da viscosidade quando deixados em repouso. Fluidos que apresentam essa característica podem permanecer em um ciclo infinito entre o aumento da viscosidade, dependente do tempo de cisalhamento e a diminuição da viscosidade, relacionada com o tempo de repouso. A reopeticidade e a tixotropia são propriedades de fluxo opostas (Figura 3.9). O comportamento reopético não é comum em alimentos, mas pode ser observado no preparo de creme chantilly e de clara em neve, porém nesses casos há evolução, e não um comportamento que pode ser repetido continuamente (BEZERRA, 2000).



Figura 3. 9 - Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo. Fonte: Adaptado de Bezerra, 2000.

Numa classe especial de fluidos não-Newtonianos estão os **fluidos viscoelásticos** que, geralmente, são suspensões coloidais de partículas com flexibilidade e formas diversas que

podem formar entre si ligações temporárias ou estruturas internas complexas em rede na forma de emulsão ou gel.

Os fluidos viscoelásticos apresentam comportamento entre sólidos Hookeanos e fluidos puramente viscosos, isto é, ao mesmo tempo em que parte da energia recebida durante a sua deformação é armazenada, como nos sólidos elásticos, outra parte é dissipada, como ocorre nos fluidos viscosos. As propriedades elásticas se manifestam através da presença de tensões perpendiculares à direção do cisalhamento e que são de magnitude diferente das tensões paralelas à direção do cisalhamento. Quase todas as soluções de polímeros, mesmo diluídas, apresentam comportamento viscoelástico, como misturas para sorvetes, creme de leite, clara de ovo, etc. (RAO, 1977; BEZERRA, 2000).

3.3.2. Tipos de Ensaios Reológicos

3.3.2.1. Cisalhamento em Estado Estacionário

A caracterização reológica em estado estacionário pode ser feita de duas maneiras, aplicando uma taxa de deformação ao fluido e observando a variação de tensão de cisalhamento necessária para deformar o fluido na velocidade aplicada, ou então aplicando uma tensão de cisalhamento e observando a taxa de deformação resultante. Com isso, mede-se a resistência do material ao escoamento através da razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Os testes em regime estacionário são utilizados para determinação da viscosidade aparente, obtenção das curvas de escoamento e comportamento do fluido. A curva resultante é matematicamente modelada utilizando diferentes relações funcionais (RAO, 1999; STEFFE, 1996).

Os dados obtidos em estado estacionário são úteis em cálculos da engenharia, desenvolvimento e otimização de processos e devem ser obtidos durante o intervalo da taxa de deformação de interesse para o processo industrial. O escoamento de alimentos em tubulações ocorre normalmente em uma faixa moderada de taxa de deformação que vai de 10^0 s⁻¹ até 10^3 s⁻¹ (STEFFE, 1996). Além disso, essas informações são úteis na avaliação da influência de fatores como concentração, presença e tamanho de partículas em suspensão, além de fornecerem informações sobre a estrutura de um polímero, avaliando a sua conformação e também suas interações (RAO; RIZVI, 1986).

3.3.2.2. Modelos Reológicos

Os modelos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH, etc. O comportamento dos fluidos pode ser investigado pelo uso de equipamentos cuja geometria produz um escoamento cisalhante simples, em estado estacionário. Pode-se, assim, obter uma relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação, de acordo com a Equação (3.1).

$$\sigma = f \dot{\gamma} \tag{3.1}$$

onde σ é tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação que, por sua vez, é definida como $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, onde γ é a deformação resultante.

3.3.2.2.1. Modelo Newtoniano

Como já foi dito, fluido Newtoniano é o que possui uma relação constante entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento, para determinadas condições de pressão e temperatura. Portanto, essa classe de fluidos é descrita matematicamente pela Equação:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \tag{3.2}$$

onde η é a viscosidade do fluido.

3.3.2.2.2. Modelo de Ostwald-De-Walle ou Lei da Potência

Para fluidos não-Newtonianos a equação de Ostwald-De-Walle, também conhecida como lei da potência, é bastante utilizada. É um dos modelos reológicos mais utilizados para descrever o comportamento desses fluidos em amplas faixas de taxas de deformação. Não havendo tensão inicial, os fluidos seguem uma relação potencial, da forma:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \tag{3.3}$$

onde k e n são os índices de consistência e de comportamento do fluido, respectivamente.

O parâmetro n pode assumir valores menor, igual ou maior que a unidade. Quando o valor de n é igual à unidade, o modelo da lei da potência é similar ao modelo Newtoniano, portanto o valor de k é o valor da viscosidade do fluido.

Para fluidos pseudoplásticos, n é menor que a unidade, e quanto menor o seu valor, mais intenso é o comportamento pseudoplástico. Segundo Adorno (1997), o valor de n decresce com o aumento do conteúdo de sólidos e é pouco afetado pela temperatura. Para os fluidos dilatantes, n é maior que a unidade, ou seja, a tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação. Diversos cálculos relacionados com fluidos não-Newtonianos baseiam-se no modelo Lei da Potência, em virtude de sua simplicidade no cálculo dos parâmetros reológicos do fluido (TELIS-ROMERO et al., 2006).

3.3.2.2.3. Modelo de Herschel-Bulkley

Este modelo é uma extensão do modelo Lei da Potência, utilizado para fluidos que possuem tensão inicial de escoamento. A representação matemática dos fluidos que apresentam este comportamento é dada pela Equação:

$$\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \tag{3.4}$$

onde σ_0 é a tensão de cisalhamento inicial.

O modelo de Herschel-Bulkley é muito útil porque os comportamentos Newtoniano ($\sigma_0 = 0$ e n = 1) e Lei da Potência ($\sigma_0 = 0$), podem ser considerados casos particulares do modelo de Herschel-Bulckey.

Além destes modelos, acima descritos, outros autores desenvolveram modelos matemáticos para descrever o comportamento reológico de fluidos, como, por exemplo, Casson, que desenvolveu um modelo adotado como oficial para descrever o escoamento de chocolate (GOMES et al., 2007; STEFFE, 1996). Essa classe de fluidos é descrita matematicamente pela Equação:

$$\sigma^{0,5} = \sigma_0^{0,5} + k \dot{\gamma}^{0,5}$$
(3.5)

3.3.2.3. Cisalhamento Oscilatório

Segundo Steffe (1996) uma varredura de tensão ou deformação, realizada através da variação da amplitude da deformação a uma frequência constante, é usada para determinar os limites do comportamento viscoelástico linear, identificando um valor crítico do parâmetro de varredura. Na região linear as propriedades reológicas não são dependentes da tensão ou da deformação. A viscoelasticidade é a existência simultânea de propriedades viscosas e elásticas em um material. A determinação da viscoelasticidade linear possibilita a elucidação da estrutura molecular de materiais e, em alguns casos, os parâmetros obtidos são úteis no controle de qualidade de produtos industriais.

As medidas reológicas dinâmicas apresentam a vantagem de permitir a utilização de amplitudes de tensão ou deformação muito pequenas, minimizando os efeitos de ruptura sobre a estrutura do material. Na região de viscoelasticidade linear, não há perturbação significativa do sistema durante a realização dos experimentos (SCHARAMM, 2006; STEFFE, 1996).

Em um experimento dinâmico, uma tensão ou deformação oscilatória, senoidal a uma frequência (ω) é aplicada no material, a diferença de fase entre a tensão e deformação oscilatória, bem como a taxa de amplitude são medidas.

Nos ensaios oscilatórios também chamados de testes dinâmicos, o material é deformado periodicamente por uma tensão que varia senoidalmente com o tempo. Os testes dinâmicos permitem calcular o módulo de armazenamento, G', e módulo de dissipação mecânica G'', sobre uma ampla faixa de frequências. A dissipação mecânica está associada com a perda de energia e o aquecimento devido ao atrito entre as moléculas. A análise oscilatória consiste em testar a amostra de uma forma não destrutiva, sendo este o método mais comum para estudar o comportamento viscoelástico dos alimentos (STEFFE, 1996; RAO, 1999).

Para que a amostra não seja destruída, os ensaios são realizados na região da viscoelasticidade linear. Inicialmente se realiza uma varredura em deformação crescente, mantendo a frequência de oscilação constante. Todas as subsequentes varreduras de frequência são realizadas na faixa de viscoelasticidade linear, mantendo a deformação constante. Quando os materiais são testados na região de viscoelasticidade linear, suas funções são independentes da magnitude da tensão, da intensidade da deformação ou da taxa de deformação (STEFFE, 1996). Na maioria dos materiais viscoelásticos, a linearidade é observada quando se trabalha com deformações muito pequenas. Pode-se dizer, nesse caso,

que os efeitos elásticos seguem a lei de Hooke e os efeitos viscosos obedecem à lei de Newton (SASAKI, 2000).

De acordo com Rao (1999), em um teste oscilatório a amostra é submetida a uma pequena força oscilatória ou deformação $\gamma(t)$ que varia senoidalmente com o tempo t, de acordo com a Equação (3.6).

$$\gamma t = \gamma_0 \sin \omega t$$

(3.6)

onde, γ_0 é a amplitude máxima da deformação e ω é a frequência angular.

A deformação aplicada resulta em duas componentes de tensão na viscoelasticidade do material: uma componente elástica alinhada com a deformação e outra defasada em 90° referente à componente viscosa. A diferenciação da Equação (3.6) resulta na Equação (3.7), a qual mostra a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (t) que é relacionada com a componente viscosa e é $\pi/2$ radianos defasada em relação à deformação.

$$\dot{\gamma} t = \gamma_0 \ \omega \ \cos \ \omega t \tag{3.7}$$

Para deformação dentro da faixa de viscoelasticidade linear, a Equação (3.8) expressa a tensão produzida σ_{θ} em termos de um módulo elástico ou de armazenamento (G') e um módulo viscoso ou de dissipação (G'').

$$\sigma_0 = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t \tag{3.8}$$

Para um material viscoelástico, a tensão resultante mostra um ângulo de fase atrasado de δ radianos quando comparado com a deformação. O ângulo de fase, δ , varia numa faixa de 0 a $\pi/2$ a medida em que o componente viscoso aumenta. A Equação (3.9) também expressa a variação senoidal da tensão resultante.

$$\sigma \ t = \sigma_0 \ \sin \omega t + \delta \tag{3.9}$$
As expressões seguintes, derivadas das Equações (3.8) e (3.9), definem o comportamento viscoelástico:

$$G' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right] \cos\delta \tag{3.10}$$

$$G'' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right] sen\delta \tag{3.11}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \tag{3.12}$$

onde tan δ é a tangente da razão entre o módulo de dissipação G'' e o módulo de armazenamento G'.

O módulo de armazenamento, expressa a magnitude da energia que é armazenada no material ou recuperada por ciclo de deformação. Portanto, para um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é armazenada, ou seja, G" é zero e a deformação e a tensão estarão em fase. Por outro lado, para um fluido com propriedades não elásticas, toda a energia é dissipada na forma de calor, ou seja, neste caso, G' é zero e a tensão e a deformação estarão defasadas em 90°.

3.3.2.3.1. Rampa de Frequência

É o método mais comum de teste oscilatório, porque mostra como o comportamento da viscosidade e da elasticidade dos materiais muda com a taxa da deformação ou da tensão. Neste teste, a frequência é aumentada enquanto a amplitude (tensão ou deformação) é mantida constante. Rampas de frequência são usualmente utilizadas para comparação de diferentes produtos ou para comparação do efeito da adição de ingredientes e/ou processos de tratamento na viscoelasticidade dos alimentos (STEFFE, 1996). Na Figura 3.10 é possível verificar uma rampa de frequência em materiais sólidos elásticos, líquidos e fluidos viscoelásticos.



Figura 3. 10 - Respostas da tensão e deformação em sólido elástico, líquido e em fluido viscoelástico em testes dinâmicos.

Fonte: Rao, 1992.

Ao realizar uma varredura de frequência, mantendo a temperatura constante, é possível avaliar a estrutura do sistema com base nas curvas dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G") (TELIS; KIECKBUSCH, 1997; TELIS et al., 2005). Quando se trabalha com soluções diluídas (Figura 3.11-a), os valores de G" são maiores que G' por toda a faixa de frequência, sendo que nas maiores concentrações a diferença entre os módulos tende a diminuir. Para soluções concentradas (Figura 3.11-b), as curvas de G' e G" se interceptam durante a varredura de frequência mostrando comportamento parecido ao dos sólidos nas frequências mais altas. Segundo Steffe (1996), o ponto em que as curvas se interceptam ocorre quando G'= G" e este ponto corresponde a um ângulo de fase igual a $\pi/4$. Quando se trata de um gel (Figura 3.11-c), os valores de G' serão significativamente maiores que G" por toda a faixa de frequência estudada.



Figura 3. 11 - Espectro mecânico para "solução diluída" formada por 5 % de dextrina, "solução concentrada" para 5 % carragena lambda e "gel", formado por 1 % Agar.

Fonte: Steffe, 1996.

3.3.2.3.2. Ângulo de Fase (δ)

De acordo com Steffe (1996), a tendência de uma solução diluída ou concentrada apresentar um comportamento mais parecido com um fluido ou com um sólido ao longo de uma rampa de frequência crescente pode ser examinando com mais detalhes considerando-se a dependência do ângulo de fase (δ) em função da frequência (ω) (rad.s⁻¹).

A dependência de G' e G'' com a frequência pode ser descrita por uma equação do tipo lei da potência (RAO, 1999; WANG et al., 2008; KIM et al., 2006). O módulo de armazenamento pode ser representado pela Equação (3.13), enquanto o módulo de dissipação pode ser descrito pela Equação (3.14).

$$G' = k' \omega^{n'} \tag{3.13}$$

$$G'' = k'' \omega^{n''} \tag{3.14}$$

onde k', e k''são constantes, n' e n'' são os expoentes da frequência e ω é a frequência angular.

Assim, o ângulo de fase pode ser calculado através dos módulos de dissipação e de armazenamento, de acordo com a Equação (3.15).

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) \tag{3.15}$$

O comportamento das soluções é confirmado pelo ângulo de fase (Figura 3.12), que é a razão dos módulos de dissipação e armazenamento ($tan \delta = G''/G'$). De acordo com Steffe (1996), o máximo do ângulo de fase é $\pi/2$, para fluidos Newtonianos e zero, para sólidos Hookeanos. Altos valores de δ em baixas frequências indicam tendência ao comportamento de fluido correspondente às soluções diluídas e concentradas. Um comportamento com mais características de sólido é observado para essas soluções em altas frequências. O ângulo de fase para o gel é praticamente constante, indicando comportamento consistente de sólido para toda a faixa de frequência.



Figura 3. 12 - Variação do ângulo de fase (δ) com a frequência (ω) para materiais típicos. A linha superior refere-se a um fluido Newtoniano ($\delta = \pi / 2$) e a inferior a um sólido Hookeano ($\delta = 0$).

Fonte: Steffe, 1996.

Assim, em um ensaio de varredura de frequência num material real, a resposta observada para o ângulo de fase estará entre os extremos elásticos (sólido Hookeano) e viscosos (fluido Newtoniano).

3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

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

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias o campo elétrico da radiação incidente interage com a molécula. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia compatível com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (FERREIRA, 2008).

As mudanças químicas e estruturais são representadas através de bandas, que estão associadas a um modo vibracional que caracteriza especificamente alguns grupos químicos. A intensidade das bandas é expressa em transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, A = log10(1/T). Um espectro de ultravioleta obtido diretamente do equipamento é um gráfico com o número de onda versus a intensidade da absorção. Isso permite a identificação de bandas específicas para determinadas estruturas eletrônicas presentes na molécula (SILVERTEIN, 1994).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica analítica que tem substituído a espectroscopia convencional (dispersiva), devido a sua velocidade e sensibilidade serem superiores. Ao invés de coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. A realização de uma transformada de Fourier no sinal resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia dispersiva (STUART, 1997; FERREIRA, 2008).

Os espectrofotômetros FT-IR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Além disso, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são coletadas simultaneamente. Isso permite realizar múltiplas leituras de uma mesma amostra, aumentando a sensibilidade da análise (STUART, 1997).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental do projeto foi realizado no Laboratório de Medidas Físicas, do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos – DETA, da Universidade Estadual Paulista, campus de São José do Rio Preto.

4.1. MATERIAL

4.1.1. Matéria-Prima

Os sistemas goma/poliol foram preparados com as gomas guar e xantana (Plury Química Ltda, Diadema), sorbitol (RD 750, Corn Products Brasil, Mogi Guaçu), maltitol e xilitol (Tovani Benzaquen, São Paulo) em diferentes concentrações. Para evitar a proliferação microbiana foi utilizado azida de sódio (NaN₃), na concentração de 0,04 % (p/p), em todas as amostras (PONGSAWATMANIT et al., 2008).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparo das Amostras

Os pares de goma/poliol foram preparados baseando-se no procedimento descrito por Filiz Altay et al. (2006). Inicialmente foram preparadas dispersões contendo o dobro da concentração requerida de cada um dos solutos puros. Essas dispersões dos solutos individuais foram então misturadas em quantidades iguais para obtenção das concentrações finais desejadas de cada par goma/poliol.

A goma em pó foi pesada em balança analítica marca Chyo, modelo JK – 200, com precisão de 0,0001 g, e dissolvida em água deionizada à temperatura ambiente. A solução de goma permaneceu em um agitador magnético de marca Fizatom, modelo 752A, com rotação de 400 rpm, temperatura de 60 °C, por um período de 4 horas. De acordo com Khouryieh et al. (2007), para completa hidratação, o sistema permaneceu por 30 minutos em um banho termostático, na temperatura de 90 °C.

O poliol em pó foi pesado, dissolvido em água deionizada à temperatura ambiente. A solução foi agitada a 400 rpm, por 30 minutos.

As soluções de goma e poliol foram misturadas, e permaneceram em um agitador magnético, a 90 °C, durante 60 minutos. Segundo Song et al. (2006), para completar a hidratação do polímero a amostra deve descansar, então a solução ficou em repouso, em temperatura de 4 °C, por um período de no mínimo 12 horas. As concentrações de guar e poliol nas soluções finais estão resumidas na tabela 4.1.

Grupo de Amostras	Código das Amostras	Composição		
	G01, G05, G1	Amostras de goma guar/água: $G01 = 0,1 \%$ de guar, $G05 = 0,5 \%$ de guar e $G1 = 1 \%$ de guar		
Amostras contendo solutos	Xa05	Amostra de goma xantana/água: Xa05 = 0,5 % de goma xantana		
puros	M10, M20, M30, M40	Amostras de poliol/água, com 10, 20, 30 c		
	S10, S20, S30, S40	40 % de poliol. M = maltitol, S = sorbitol, e X = xilitol, enquanto os números referem-se		
	X10, X20, X30, X40	à concentração do poliol		
Amostras	G01M10, G01M20, G01M30 G01M40	Amostras de guar/maltitol/água com 0.1		
	G05M10_G05M40	0,5 ou 1 % de guar e 10, 20, 30 ou 40 % de		
	G1M10, G1M40	maltitol		
	G01S10, G01S20, G01S30,G01S40	Amostras de guar/sorbitol/água, com 0,1		
de goma	G05S10, G05S40	0,5 ou 1 % de guar e 10, 20, 30 ou 40 % de sorbitol		
guar/poliol	G1S10, G1S40			
	G01X10, G01X20, G01X30,G01X40	Amostras de guar/xilitol/água, com 0,1, 0,5		
	G05X10, G05X40	ou 1 % de guar e 10, 20, 30 ou 40 % de vilitol		
	G1X10, G1X40			
Amostras contendo pares de goma xantana/poliol	Xa05M10, Xa05M40	Amostras de xantana/maltitol/água, com 0,5 % de xantana e 10 ou 40 % de maltitol		
	Xa05S10, Xa05S40	Amostras de xantana/sorbitol/água, com 0,5 % de xantana e 10 ou 40 % de sorbitol		
	Xa05X10, Xa05X40	Amostras de xantana/xilitol/água, com 0,5 % de xantana e 10 ou 40 % de xilitol		

Tabela 4.1: Identificação e composição das amostras de goma guar, xantana e polióis.

Para retirar as bolhas provenientes da agitação, a amostra foi introduzida em um kitassato, que apresentava a saída superior vedada com auxílio de uma rolha. Através de uma mangueira, foi aplicado vácuo na saída lateral, até a completa eliminação das bolhas.

4.2.2. Medidas Reológicas

As medidas reológicas em cisalhamento estacionário e oscilatório foram realizadas em um reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) (Figura 4.1). Os resultados foram apresentados pelo software Rheology Advantage Instrument Control AR em computador acoplado ao equipamento.



Figura 4. 13 - (a) Reômetro AR-2000EX, com geometria (b) cone e placa (c) cilindros concêntricos.

Foram usados dois tipos de geometrias, dependendo da concentração do sistema. Para os sistemas menos concentrado, com 0,1 % de gomas, utilizou-se cilindros concêntricos, com *gap* de 5920 μ m. Amostras de 19,6 mL foram colocadas vagarosamente no cilindro inferior, com auxílio de uma pipeta automática. Para os sistemas mais concentrados, com 0,5 e 1,0 % de goma, utilizou-se a geometria de cone e placa, com *gap* de 52 μ m. Amostras de aproximadamente 2 g foram colocadas na placa, com o auxílio de uma espátula, tomando cuidado para que a amostra preenchesse todo o espaço entre a geometria e a placa, de modo que não faltasse amostra, mas também não transbordasse.

Em todos os ensaios, a temperatura manteve-se fixa em 25 °C, através do sistema "Peltier" na placa. O equipamento ficou em repouso até atingir a temperatura de medição, em seguida o sistema ficou em equilíbrio por 5 minutos para a amostra atingir a temperatura desejada.

A dependência dos sistemas com o tempo foi avaliada integrando a área sob as curvas (rampas ascendentes e descendente). Para esses cálculos, assim como para os ajustes dos modelos reológicos, foi utilizado o software origin 8. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Quando necessário foi realizado repetição.

4.2.2.1. Cisalhamento Estacionário

O comportamento reológico das amostras nas diferentes concentrações foi avaliado obtendo-se curvas de escoamento, de tensão *versus* deformação.

Para investigar dependência com o tempo a uma taxa de deformação fixa, tixotropia ou reopeticidade, foram analisados os sistemas com maior concentração de poliól (40 %), em três rampas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (STEFFE, 1996). A primeira rampa ascendente (1 a 500 s⁻¹), a segunda descendente (500 a 1 s⁻¹) e a terceira ascendente (1 a 500 s⁻¹). O comportamento reológico dos sistemas menos concentrados foi avaliado obtendo-se curvas de escoamento a partir de uma rampa descendente.

Os modelos Ostwald-De-Waelle e Herschel-Bulkley foram ajustados às curvas de escoamento. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²) e pela raiz quadrada da média dos quadrados dos resíduos (RMS) (TELIS et al., 2006), conforme a Equação (4.1). O cálculo da RMS permite quantificar a diferença entre os dados calculados pelo modelo com dados medidos experimentalmente, para assim verificar a efetividade das equações.

$$RMS = 100 \sqrt{\frac{\sum \left[\sigma_{obs} - \sigma_{est} / \sigma_{obs}\right]^2}{N}}$$
(4.1)

onde σ_{obs} e σ_{est} são, respectivamente, os valores de tensão observados e estimados pelos modelos, e N é o número de pontos experimentais usados na regressão.

Os modelos foram ajustados às curvas de escoamento experimentais e posteriormente foi escolhido o modelo mais satisfatório para cada sistema, considerando o valor do R^2 e também o RMS.

4.2.2.2. Cisalhamento Oscilatório

As análises oscilatórias foram realizadas para os sistemas que possuíam concentrações da goma de 0,5 e 1 %. Antes de realizar as análises dos módulos G'e G'' em função da frequência, foi realizada uma varredura crescente de deformação, na faixa de 0,0001 à 100 nas frequências de 0,1 e 1 Hz, com o objetivo de determinar a região de viscoelasticidade linear. Esse teste define a região onde a estrutura do material é preservada, ou seja, os módulos de armazenamento (G') e de dissipação de energia (G'') são independentes da deformação. Todas as subsequentes varreduras de frequência foram realizadas entre 0,01 e 100 Hz, mantendo a deformação constante (0,05), na faixa de viscoelasticidade linear encontrada.

Foram realizadas varreduras de frequência, mantendo-se a temperatura fixa em 25 °C, buscando avaliar a estrutura do sistema com base nas curvas dos módulos de G' e G".

4.2.3. Congelamento e Descongelamento

As amostras, acondicionadas em Tubos Falcon de 15 mL, foram congeladas em freezer vertical, marca Liobras, modelo Biofreezer FV 500, na temperatura de - 38 °C, por um período de 20 horas. Em seguida, os sistemas foram descongelados à temperatura ambiente. Para verificar o efeito do congelamento foram realizados ensaios reológicos em cisalhamento oscilatório nas amostras após o congelamento/descongelamento.

4.2.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

As análises FTIR das soluções de goma guar com maltitol, sorbitol e xilitol foram realizadas no Departamento de Física da UNESP, campus de São José do Rio Preto. As soluções foram colocadas entre duas janelas de CaF₂ (Harrick model WFD-U25, U.S.A.), separadas por um espaçador de 6 μ m (Harrick model MSP-6-M25, U.S.A.). Espectros foram medidos com um espectrofotômetro NEXUS 670 FT-IR (Nicolet, U.S.A.), purgado com nitrogênio (5 L/min). Cada espectro foi obtido utilizando 256 "scans", com resolução de 4 cm⁻¹ na região de 3000 a 1200 cm⁻¹.

4.2.5. Análise Estatística

Os resultados da dependência de G' e G'' em função da frequência (ajuste da lei da potência) antes e após o congelamento foram comparados pelo teste de Tukey em nível de significância de 5 %, usando o software estatístico Minitab 15 (MINITAB, State College – PA, USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Processamentos de alimentos geralmente envolvem significantes mudanças reológicas dos produtos que estão relacionadas com a estrutura e qualidade. As indústrias e os pesquisadores buscam constantemente melhores condições de operação para obter produtos de melhor qualidade (CHOPLIN et al., 2002). Estudos reológicos em cisalhamento estacionário e oscilatório foram realizados para verificar a influência do maltitol, sorbitol e xilitol nas gomas guar e xantana.

5.1. POLIÓIS

O comportamento reológico do maltitol, sorbitol e xilitol, em diferentes concentrações, (10, 20, 30 e 40 %) foi investigado por meio de ensaios em cisalhamento estacionário e oscilatório. Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1.1. Ensaios Estacionários

Os sistemas de polióis puros, na concentração de 40 %, foram testados para avaliar a sua dependência em função do tempo. Para isso, foram realizadas três rampas de taxa de deformação, na seguinte ordem: taxa de deformação ascendente-descendente-ascendente, na faixa de 1 a 500 s⁻¹. Para as soluções de M 40, S40 e X40, a área sob as curvas de escoamento ascendente (rampa 1), descendente (rampa 2) e ascendente (rampa 3) coincidiram (Figura 5.1), demonstrando que não há tixotropia no sistema.

Os modelos de Herschel-Bulkley e Ostwald De Waelle se mostraram adequados ($R^2 > 0,99$) para descrever o comportamento dos polióis puros. O índice de consistência foi pequeno e aumentou com a elevação da concentração de poliol, com exceção do xilitol que apresentou redução para a concentração de 40 % (Tabela 5.1). Os sistemas apresentaram tensão inicial para o escoamento.



Figura 5. 1 – Curvas de escoamento xilitol puro 40 % (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkey.

Código	σ_0	k	n	R ²	RMS
	(Pa)	$(Pa.s^n)$	(-)		(%)
M10	0,0005	0,001	1,02	0,99	22,53
M20	0,0011	0,0015	1,07	0,99	9,79
M30	0,0017	0,0025	1,05	0,99	6,07
M40	0,0007	0,0027	0,99	0,99	7,94
S10	0,0004	0,001	1,02	0,99	24,67
S20	0,0011	0,0013	1,08	0,99	19,20
S30	0,0019	0,0021	1,06	0,99	3,87
S40	0,0002	0,0024	1,00	0,99	15,47
X10	0,0011	0,0012	1,08	0,99	9,62
X20	0,0012	0,0019	1,06	0,99	14,26
X30	0,0007	0,0026	1,00	0,99	8,43
X40	0,0012	0,001	1,02	0,99	7,05

Tabela 5. 1- Parâmetros reológicos para os polióis puros, ajuste do modelo de Herschel-Bulkley.

Considerando o índice de comportamento, n, as soluções de maltitol, sorbitol e xilitol apresentam comportamento Newtoniano (Figura 5.1), o que está de acordo com estudos anteriores. Siefarth et al. (2011) obtiveram índice de comportamento igual a 1 para o maltitol na concentração de 20 %.

5.2. GOMA GUAR

Foram analisadas suspensões de goma guar nas concentrações de 0,1 %, adicionadas dos polióis maltitol, sorbitol e xilitol, nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 %. Sistemas contendo guar nas concentrações de 0,5 e 1 %, adicionadas dos polióis nas concentrações de 10 e 40 %, também foram investigados. De acordo com Ribeiro et al. (2004), a goma guar é normalmente utilizada em concentrações menores que 1 grama em 100 gramas (1 %) devido a sua capacidade de fornecer dispersões de alta viscosidade.

Todos os ensaios, em cisalhamento estacionário e oscilatório, foram realizados à temperatura fixa de 25 °C, em duplicata. Tais ensaios tiveram como objetivo entender o comportamento reológico da goma guar que é usada industrialmente, em diferentes concentrações, como aditivos em alguns alimentos. Essas formulações podem conter entre outros componentes os polióis, os quais certamente afetarão o comportamento do sistema durante o seu escoamento (a determinada temperatura) dentro de uma tubulação, durante as aplicações industriais. Além disso, as propriedades reológicas estão diretamente relacionadas à textura das diferentes formulações.

5.2.1. Ensaios Estacionários

Para verificar o efeito dos polióis nas propriedades reológicas do sistema hidrocolóide/poliol, é necessário conhecer as características reológicas da goma guar pura.

Os sistemas contendo goma guar foram testados para avaliar a sua dependência em função do tempo. Para isso, foram realizadas três rampas de taxa de deformação, na seguinte ordem: taxa de deformação ascendente-descendente-ascendente, na faixa de 1 a 500 s⁻¹.

Para as soluções de G01, G05 e G1, a área sob as curvas de escoamento ascendente (rampa 1), descendente (rampa 2) e ascendente (rampa 3) coincidiram, demonstrando que não há tixotropia no sistema. Na curva de escoamento da Figura 5.2 é possível verificar a dependência das soluções de guar em função do tempo.



Figura 5. 2 - Curvas de escoamento da goma guar pura, em diferentes concentrações (■, □ 0,1 %; •, ∘ 0,5 %; ▲, Δ 1%). Símbolos fechados representam a rampa ascendente e símbolos abertos a rampa descendente.

A viscosidade aparente das soluções de guar apresentou um aumento considerável em função da concentração de goma (Figura 5.3). Este comportamento pode ser atribuído à intensificação das interações intermoleculares e dos entrelaçamentos físicos, que provocam um acréscimo efetivo tanto nas dimensões da macromolécula como na massa molar do sistema (DIAZ et al., 2004).



Figura 5. 3 - Viscosidade aparente da guar em diferentes concentrações (■ G01; ● G05; ▲ G1)

O sistema G01 não apresentou mudanças com a taxa de deformação. Já os sistemas G05 e G1 apresentaram dependência da viscosidade com a taxa de deformação, demonstrando pseudoplasticidade. O aumento do conteúdo de sólidos geralmente causa um aumento na viscosidade, resultado principalmente do movimento molecular e formação de filme interfacial (BHATTACHARYA et al., 1992; MASKAN et al., 2000).

Para G01 os modelos de Ostwald De Waelle e Herschel-Bulkley apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, com R² superior à 0,999. Para G05 e G1 somente o modelo de Ostwald De Waelle se mostrou adequado ($R^2 > 0,98$) para descrever o comportamento da goma. Os parâmetros do modelo Lei da Potência, determinados a partir da curva de escoamento descendente (rampa 2), são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 - Parâmetros reológicos para goma guar pura, ajuste do modelo de Ostwald De Waelle.

	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)
G01	0,0058	0,96	0,999	2,70
G05	6,124	0,37	0,993	22,22
G1	59,741	0,20	0,984	8,71

Maiores concentrações de guar aumentaram consideravelmente os valores do índice de consistência, e reduziram o valor do índice de comportamento. As suspensões G01 apresentam comportamento próximo ao Newtoniano, enquanto suspensões G05 e G1 possuem comportamento pseudoplástico. Tais observações estão de acordo com os dados reportados por Tatham et al. (1995), que afirmaram que soluções de hidroxipropil guar possuem comportamento pseudoplástico em altas concentrações e comportamento Newtoniano em baixas concentrações. Davidson et al. (1995), ao investigarem a influência da guar em misturas de sorvetes, encontraram comportamento pseudoplástico e concluíram que em maiores concentrações de guar, o sorvete se afasta do comportamento Newtoniano (SANTIAGO et al., 2001).

5.2.1.1. Influência de polióis nas suspensões de goma guar 0,1 %

Investigou-se a influência da concentração de maltitol, sorbitol e xilitol (10, 20, 30 e 40 %) em um sistema contendo goma guar 0,1 %. Inicialmente, os sistemas com maior concentração de poliol (40 %) foram testados para avaliar se há dependência em função do

tempo. Para isso, foram realizadas três rampas de taxa de deformação, na seguinte ordem: taxa de deformação ascendente-descendente-ascendente, na faixa de 1 a 500 s⁻¹.

Para as soluções de G01 com 40 % de polióis, a área sob as curvas de escoamento ascendente (rampa 1), descendente (rampa 2) e ascendente (rampa 3) coincidiram, demonstrando que não há tixotropia no sistema. Na curva de escoamento apresentada na Figura 5.4 é possível verificar a dependência do sistema G01M40 em função do tempo.



Figura 5. 4 – Curvas de escoamento do sistema G01M40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Ostwald de Waelle.

A partir dos resultados correspondentes ao efeito do tempo de cisalhamento sobre o comportamento das amostras, foram realizados todos os outros ensaios de cisalhamento constante, seguindo uma rampa de taxa de deformação decrescente, na faixa de 500 a 1 s^{-1} .

Baixas concentrações de poliol (10 e 20 %) apresentaram comportamento próximo ao Newtoniano. Com o aumento da concentração dos polióis (30 e 40 %), os sistemas apresentam um leve grau de pseudoplasticidade.

O efeito dos polióis sobre a viscosidade aparente das soluções variou em função da concentração de maltitol, sorbitol e xilitol. A viscosidade aparente da solução G01 aumentou com a concentração dos polióis. Em todos os casos, a dependência da viscosidade com a taxa de deformação foi pequena.



Figura 5. 5 - Viscosidade aparente da guar na presença de (a) maltitol. (b) sorbitol; (c) xilitol (★ G01; ■ G01 com10 % de poliol; ▼ G01 com 20 % de poliol; ▲ G01 com 30 % de poliol; ● G01 com 40 % de poliol).

O modelo de Ostwald De Waelle (Lei da Potência) mostrou-se mais adequado para descrever o comportamento da goma guar 0,1 % com polióis, uma vez que o ajuste do modelo de Herschel-Bulkley resultou em valores negativos para a tensão inicial de cisalhamento para a maioria das amostras, não possuindo significado físico.

Os parâmetros do modelo Lei da Potência, determinados a partir da curva de escoamento descendente (rampa 2), são apresentados na Tabela A1 (Apêndice A). A qualidade dos ajustes foi bastante satisfatória, uma vez que o coeficiente de determinação, R², foi igual a 0,999, enquanto o valor do parâmetro RMS foi menor que 16 % para a maioria das amostras. O RMS é considerado bastante favorável, demonstrando que os valores preditos pelo modelo estão próximos aos valores obtidos experimentalmente. Lewicki (2000) admitiu o valor de 25 % como limite máximo de RMS para aceitação do ajuste de modelos teóricos ou empíricos a dados experimentais de isotermas de sorção.

Em geral, a elevação da concentração de polióis aumentou o valor do índice de consistência das soluções de G01, e reduziu o valor de n, aumentando o grau de pseudoplasticidade das soluções.

O maltitol, o sorbitol e o xilitol apresentaram características reológicas muito semelhantes ao interagir com a guar 0,1 %. Na Figura 5.6 verifica-se o efeito dos três polióis sobre a viscosidade aparente dos sistemas. O maltitol apresenta viscosidade e grau de pseudoplasticidade ligeiramente maior que os outros polióis, seguido do sorbitol. O xilitol apresenta menor viscosidade e menor grau de pseudoplasticidade.



Figura 5. 6 - Viscosidade aparente das soluções de guar 0,1 % com 40 % de polióis: ■ G01M40; • G01S40; ▲ G01X40.

5.2.1.2. Influência de polióis nas suspensões de goma guar 0,5 e 1 %

Inicialmente, os sistemas com maior concentração de polióis (40 %) foram testados para avaliar a sua dependência em função do tempo. Para isso, foram realizadas três rampas de taxa de deformação, na seguinte ordem: taxa de deformação ascendente-descendente-ascendente, na faixa de 1 a 500 s⁻¹.

Para as soluções de G05 com 40 % de polióis, a área sob a curva de escoamento descendente (rampa 2) foi de cerca de 95 % do valor da área sob a curva de escoamento ascendente (rampa 1). Dessa forma, a tixotropia foi considerada insignificante. Na curva de escoamento da Figura 5.7 é possível verificar a dependência do sistema formado por guar e sorbitol em função do tempo.



Figura 5. 7 – Curvas de escoamento do sistema G05S40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley.

Por outro lado, nos sistemas contendo G1 com 40 % de polióis, houve alteração na tensão de deformação da rampa 1 para a rampa 2 (Figura 5.8). Na Tabela 5.3 verifica-se que a rampa 2 apresentou área sob a curva entre 70 e 80 % da rampa 1 , mostrando que houve mudança na estrutura da amostra devido ao cisalhamento sofrido. O sistema G1M40 apresentou tixotropia um pouco mais acentuada em relação aos outros polióis.



Figura 5. 8 - Curvas de escoamento do sistema G1M40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley.

Em todos os sistemas contendo guar 1 %, a área da rampa 2 praticamente coincidiu com a rampa 3, podendo-se considerar que, após a queda inicial na tensão de cisalhamento, o comportamento das amostras se estabilizou.

	Rampa 1 (N/m ² .s)	Rampa 2 (N/m ² .s)	Rampa 3 (N/m ² .s)
G1M40	177336	124933 (70,4 %)	126672 (71,4 %)
G1S40	122219	90496 (74 %)	91584 (74,9 %)
G1X40	132426	107787 (81,4 %)	114156 (86,2 %)

Tabela 5. 3 - Avaliação dos sistemas guar 1 % com polióis 40 % com o tempo de cisalhamento (3 rampas de taxa de deformação).

A obtenção de formulações que possuem comportamento tixotrópico é bastante almejada industrialmente, pois elas se deformam tornando-se mais fluídas e, consequentemente, facilitando processos como o bombeamento, e recuperam a viscosidade inicial no momento que se encerra a tensão (GASPAR et al., 2003).

A partir dos resultados correspondentes ao efeito do tempo de cisalhamento sobre o comportamento das amostras, todos os outros ensaios de cisalhamento constante foram realizados seguindo uma rampa de taxa de deformação decrescente, na faixa de 500 a 1 s^{-1} .

Todos os sistemas avaliados apresentaram comportamento pseudoplástico e tixotrópico, ou seja, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação e o tempo de cisalhamento aumentam. De acordo com Barnes et al. (1989), isso ocorre devido à orientação das moléculas na direção do escoamento e à quebra de agregados, que tornam a resistência ao movimento cada vez menor.

A variação da viscosidade aparente com a taxa de deformação dos sistemas formados por goma guar com maltitol, sorbitol e xilitol, em diferentes concentrações, é apresentada na Figura 5.9. O efeito dos polióis sobre a viscosidade aparente das soluções variou em função da concentração de goma presente.

Nos sistemas contendo G05, a viscosidade aparente de todas as soluções aumentou com a concentração de polióis. Resultado semelhante foi reportado por Chenlo et al. (2011) para guar com sacarose e glucose. Esse aumento da viscosidade está associado com efeitos sinergísticos: a viscosidade aumenta com o conteúdo de sólidos devido ao aumento da interação molecular, formato de partículas, efeitos eletroviscosos, formação de filme interfacial (MASKAN et al., 2000; RAO, 1999; ADORNO, 1997).



Figura 5. 9 - Viscosidade aparente dos sistemas guar com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ G05; ▲ G05 com 10 % de poliol; • G05 com 40 % de poliol; □ G1; Δ G1 com 10 % de poliol; • G1 com 40 % de poliol).

Nas soluções contendo G1, o comportamento dos sistemas variou em função da concentração e do tipo de poliol adicionado. Quando adicionados na concentração de 10 %, todos os polióis causaram um aumento na viscosidade aparente das soluções. As soluções de M40 e X40 não modificaram a viscosidade da G1 (em deformações abaixo de 50 s⁻¹), enquanto S40 reduziu a viscosidade aparente da goma. Possivelmente, o aumento viscosidade (G05 com polióis) está associado à redução da água disponível no sistema devido ao aumento da concentração dos polióis. Enquanto que, a redução da viscosidade (G1 com polióis) pode ser atribuída à inibição da associação polímero-polímero, através da ligação das moléculas de polióis nas cadeias poliméricas (Doyle et al., 2006). Segundo Oliani e Bobbio (1981), variações na viscosidade de gomas na presença de açúcares estão associadas ao decréscimo de água livre disponível para interação com o hidrocolóide.

Milani e Koocheki (2011) avaliaram a reologia de sorvete de iogurte com date syrup (0, 25 e 50 %) como substituto de açúcar e guar (0, 0,1, 0,2 e 0,3 %) como substituto de gordura. O aumento da concentração de date syrup e da goma guar levou ao aumento da viscosidade do sorvete, porém as concentrações de goma utilizadas no estudo foram inferiores a 0,5 %. Freitas (2002), ao estudar a influência da adição de açúcares nas propriedades reológicas da guar e xantana (0,3, 0,7 e 1 %) presentes em polpa de maracujá, também concluiu que a presença de glicose, frutose e sacarose influenciam negativamente a viscosidade e a pseudoplasticidade das misturas, o que foi associado ao efeito desidratante desses co-solutos.

Maltitol, sorbitol e xilitol apresentaram características reológicas muito semelhantes ao interagir com goma guar. Na Figura 5.10 verifica-se o efeito do maltitol, sorbitol e xilitol, na concentração de 40 %, sobre a viscosidade aparente da guar 0,5 %. A diferença na viscosidade é pequena, assim é possível considerar que, nas condições desse estudo, os três polióis atuam de forma semelhante nas características reológicas das soluções com goma guar.



Figura 5. 10 - Viscosidade aparente para os sistemas: □ G05M40; • G05S40; ▲ G05X40.

O modelo de Ostwald De Waelle (Lei da Potência) mostrou-se mais adequado para descrever o comportamento da goma guar com polióis, uma vez que o ajuste do modelo de Herschel-Bulkley resultou em valores negativos para a tensão inicial de cisalhamento para a maioria das amostras. Os parâmetros do modelo Lei da Potência, determinados a partir da curva de escoamento descendente (rampa 2), são apresentados nas Tabelas A2 e A3

(Apêndice A). A qualidade dos ajustes foi satisfatória, uma vez que o menor coeficiente de determinação, R², observado foi igual a 0,985, enquanto o valor do parâmetro RMS foi menor que 16 % para a maioria das amostras.

Em geral, a elevação da concentração de polióis aumentou o valor do índice de consistência das soluções de G05. Nos sistemas G1 com 40 % de poliol, os valores de K foram menores, tanto em relação à goma pura, quanto em relação às soluções contendo 10 % de poliol.

Nas soluções de G05, a adição de 10 % de poliol levou a uma ligeira diminuição dos valores de n, seguida de novo aumento quando os polióis foram adicionados na concentração de 40 %. Para as soluções de G1, houve a mesma tendência, isto é, a adição de uma alta concentração de poliol diminuiu a pseudoplasticidade do sistema. Esse comportamento reforça a hipótese de que a presença dos polióis promove um efeito de competição pela água disponível no sistema, reduzindo as interações do hidrocolóide com o solvente.

5.2.2. Ensaios Oscilatórios

5.2.2.1. Região de Viscoelasticidade Linear

A região de viscoelasticidade linear para o sistema guar/poliol foi avaliada através de testes nas deformações de 0,0001 à 100 e frequências de 0,1 e 1 Hz. Verifica-se no gráfico de G' *versus* a deformação (Figura 5.11) que na faixa de deformação de 0,0002 a 0,3 o sistema apresenta comportamento viscoelástico linear, ou seja, o módulo G' permanece constante com o aumento da deformação. A partir da deformação de 0,3, os valores de G' começaram a diminuir, indicando o final da faixa de viscoelasticidade linear.

A partir dos resultados obtidos, a deformação de 5 % foi considerada segura para garantir que todas as análises estão no limite do comportamento viscoelástico linear.



Figura 5. 11 – Região de viscoelasticidade linear para solução de guar/poliol, nas frequências de ★ 0,1 Hz e ◊ 1 Hz.

De acordo com Steffe (1996), varreduras de deformação e tensão oferecem uma excelente base para a comparação da natureza viscoelástica de produtos alimentícios. Além de estabelecer parâmetros do intervalo viscoelástico linear da varredura de tensão, varreduras de deformação têm sido usadas para diferenciar géis fracos e fortes: géis fortes podem permanecer na região de viscoelasticidade linear em deformações superiores a géis fracos.

5.2.2.2. Varreduras de Frequência

A determinação dos módulos dinâmicos pode indicar de maneira mais precisa mudanças nas estruturas de macromoléculas em solução. A Figura 5.12 mostra as variações do módulo de armazenamento de energia (G') e módulo de dissipação de energia (G'') em função da frequência angular, obtidos com amplitude de deformação igual a 5 %. Medidas reológicas evidenciaram que a presença dos polióis e o aumento de sua concentração elevaram os valores de G' e G'', resultando em sistemas mais consistentes. A goma guar apresentou um comportamento viscoelástico fortemente influenciado pela alta concentração dos polióis (40 %), o que pode estar ligado ao fato de que a força e a densidade das ligações de hidrogênio aumentam devido a uma menor distância entre as moléculas (CHEN; DICKINSON, 2000).



Figura 5. 12 - Variação do G' e G''com a frequência angular para soluções de guar com (a) maltitol; (b) sorbitol;

(c) xilitol (\blacksquare G05; \blacktriangle G05 com 10 % de poliol; \bullet G05 com 40 % de poliol; \square G1; \triangle G1 com 10 % de poliol; \bigcirc G1 com 40 % de poliol).

Observa-se, em todas as soluções, que existe variação do módulo de armazenamento e dissipação de energia em função da frequência angular, num comportamento mais próximo de uma solução concentrada do que de um gel verdadeiro. De certa forma, esse comportamento já era esperado, uma vez que a goma guar não forma gel quando em solução, sendo utilizada

como espessante ou estabilizante (DZIEZAK, 1991). Por outro lado, à medida que aumenta a concentração de polióis na solução, a dependência dos módulos G' e G'' em relação à frequência diminui, indicando maior estruturação dos sistemas. Em uma solução concentrada, quando a frequência de oscilação é baixa há tempo suficiente para que os entrelaçamentos possam se formar e dissociar, assim, G'' predomina sobre G'. Com o aumento da frequência, os enlaces se apresentam como uma rede com ligações cruzadas, ou seja, G' predomina sobre G'' (Freitas, 2002).

Em baixas frequências, a adição de S40 à G1 (Figura 5.12-b) resultou em um alto valor de G', enquanto que, em frequências maiores, S40 resultou em um valor de G' igual a 58 Pa, muito semelhante ao G' do sistema G1 com S10 (54 Pa).

Medidas reológicas dinâmicas foram realizadas por Evageliou et al. (1998) em sistemas compostos por 0,5 % de k-carragena e elevadas concentrações de xarope de glicose, na temperatura de 5 °C. A adição de 60 % do xarope de glicose resultou em um aumento na firmeza do sistema. Bayarri et al. (2004) reportaram um aumento de G' para géis de k-carragena na presença de sacarose, sugerindo que a presença do açúcar aumentou e estabilizou o número de zonas de junção entre as cadeias do polímero. Doyle et al. 2006, investigaram o efeito do sorbitol em altas concentrações (40 à 60 %) na criogelatinização de galactomanana (1 %). A força do gel apresentou aumento com subsequente redução com a elevação da concentração do poliol. A máxima força alcançada foi com 50 % de sorbitol.

A adição dos polióis diminui os valores do ângulo de fase para G05 e G1, sugerindo que ocorre aumento na elasticidade dos sistemas, pois estes se afastam do comportamento de líquido e se aproximam de um gel (Figura 5.13).

As soluções G05, pura e com 10 % de qualquer um dos polióis, apresentou $\delta > 1$ rad, o que caracteriza solução diluída. Com a adição de 40 % de polióis, houve alteração para $\delta < 1$ rad, porém as curvas correspondentes aos sistemas com G05 são menos dependentes da frequência do que aquelas obtidas para as amostras com G1. Essa é mais uma evidência de que a adição de 40 % de polióis às soluções que já contêm 1 % do hidrocolóide provoca um efeito de competição pela água do sistema, resultando em sistemas menos estruturados. Verifica-se através do ângulo de fase que o maltitol resultou em um comportamento mais elástico e o sorbitol menos elástico em altas frequências.



Figura 5. 13 - Variação do δ com a frequência angular para soluções de guar com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ G05; ▲ G05 com 10 % de poliol; ● G05 com 40 % de poliol; □ G1; Δ G1 com 10 % de poliol; ○ G1 com 40 % de poliol).

A dependência de G' e G'' com a frequência foi descrita por uma equação do tipo lei da potência, em que o módulo de armazenamento pode ser representado por $G' = k' \omega^{n'}$ e o módulo de dissipação pode ser representado por $G'' = k'' \omega^{n''}$. A magnitude de k' aumentou com a elevação da concentração de polióis. De acordo com Kim et al. (2006), esse aumento pode ser atribuído ao aumento na viscoelasticidade do sistema goma/poliol. Ao mesmo tempo, a presença dos polióis reduziu os valores de n' e n'' (Tabela 5.4), indicando menor dependência dos valores de G' e G'' dos sistemas com a frequência.

	k' (Pa.s ^{n'})	n' (-)	k'' (Pa.s ^{n''})	n" (-)
G05	0,459	0,65	0,978	0,57
G1	9,968	0,57	10,555	0,33
G05M10	0,812	0,68	1,467	0,51
G05M40	3,621	0,44	2,796	0,37
G1M10	14,709	0,52	13,475	0,29
G1M40	59,284	0,30	28,438	0,11
G05S10	1,126	0,67	1,878	0,49
G05S40	3,454	0,51	3,365	0,36
G1S10	18,492	0,50	16,276	0,27
G1S40	27,786	0,35	16,024	0,21
G05X10	0,937	0,67	1,626	0,50
G05X40	2,585	0,51	2,617	0,40
G1X10	14,868	0,52	13,714	0,29
G1X40	35,088	0,34	19,549	0,17

Tabela 5. 4 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' nos sistemas guar 0,5 e 1 % com diferentes concentrações de polióis

5.3. GOMA XANTANA

Sistemas contendo xantana nas concentrações de 0,5 %, adicionados dos polióis nas concentrações de 10 e 40 %, também foram investigados. Todos os ensaios, de cisalhamento estacionário e oscilatório, foram realizados à temperatura de 25 °C, em duplicata.

Tais ensaios tiveram como objetivo entender o comportamento reológico da goma, que é usada industrialmente em diversos alimentos. As formulações que possuem xantana podem conter entre outros componentes, os polióis, os quais certamente afetarão o comportamento do sistema durante as aplicações na indústria.

5.3.1. Ensaios Estacionários

Para verificar o efeito dos polióis nas propriedades reológicas do sistema hidrocolóide/poliol, realizou-se ensaio da goma xantana pura (Xa05). A goma xantana na concentração de 0,5 % possui tensão inicial para o escoamento de 2,03 Pa e o seu índice de consistência é de 13,073 Pa.s. Esta goma é bastante pseudoplástica com valor de n de 0,15. As propriedades reológicas dos polióis puros foram apresentadas no item 5.1 deste trabalho.

Inicialmente, os sistemas com maior concentração de polióis (40 %) foram testados para avaliar a sua dependência em função do tempo. Para isso, foram realizadas três rampas de taxa de deformação, na seguinte ordem: taxa de deformação ascendente (1 a 500 s⁻¹), descendente (500 a 1 s⁻¹) e novamente ascendente. Na curva de escoamento apresentada na Figura 5.14 verifica-se a dependência da mistura xantana/sorbitol com o tempo.



Figura 5. 14 - Curvas de escoamento para o sistema X05S40 (■ rampa ascendente; ○ rampa descendente; ▲ rampa ascendente). Ajuste do modelo de Herschel-Bulkley.

Na Tabela 5.5 estão representados a dependência com o tempo dos sistemas hidrocolóide/poliol. Nos sistemas Xa05M40 e Xa05S40, a área sob a curva da rampa 2 praticamente coincidiu com a rampa 1, podendo considerar que a tixotropia foi inexistente nessas condições. Porém, a rampa 3 apresentou área sob a curva equivalente a 106,5 % para a solução de Xa05M40 e 107,6 % para Xa05S40, demonstrando um leve grau de reopeticidade.

Tabela 5. 5 - Avaliação dos sistemas xantana 0,5 % com 40 % de polióis com o tempo de cisalhamento (3 rampas de taxa de deformação).

	Rampa 1 (N/m ² .s)	Rampa 2 (N/m ² .s)	Rampa 3 (N/m ² .s)
Xa05M40	37519	37896 (101 %)	39948 (106,5 %)
Xa05S40	36730	37277 (101,5 %)	39534 (107,6 %)
Xa05X40	35716	33438 (93,6 %)	34959 (97,9 %)

Para o sistema Xa05X40, houve tixotropia da rampa 1 para a rampa 2, com redução da área sob a curva de escoamento de 93,6 %, havendo mudança na estrutura devido ao cisalhamento sofrido.

A partir dos resultados correspondentes ao efeito do tempo de cisalhamento sobre o comportamento das amostras, todos os outros ensaios de cisalhamento constante foram realizados seguindo uma rampa de taxa de deformação descendente, na faixa de 500 a 1 s^{-1} .

Todos os sistemas avaliados apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação aumentou. De certa forma esse comportamento já era esperado, uma vez que a goma xantana é conhecida por seu comportamento altamente pseudoplástico (SAGGIN et al., 2004; LUVIELMO, 2009; QUEIROZ et al., 2008).

A variação da viscosidade aparente com a taxa de deformação dos sistemas formados por goma xantana com maltitol, sorbitol e xilitol, em diferentes concentrações, é apresentada na Figura 5.15.



Figura 5. 15 - Viscosidade aparente da xantana na presença de (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol em diferentes concentrações (■ Xa05; ▲ Xa05 com 10 % de poliol; ● Xa05 com 40 % de poliol).

O comportamento dos sistemas variou em função da concentração e do tipo de poliol adicionado. A presença de maltitol, assim como o aumento de sua concentração, elevou a viscosidade aparente da xantana 0,5 % (Figura 5.15 a). A adição de sorbitol e xilitol (10 %) reduziu a viscosidade aparente da goma xantana. Já o aumento da concentração de sorbitol e xilitol (40 %) resultou em maior viscosidade aparente da xantana (Figura 5.15 b e c), sendo a diferença ainda maior em altas deformações.

Maltitol, sorbitol e xilitol apresentaram características reológicas muito semelhantes ao interagir com a xantana 0,5 %. Na Figura 5.16, verifica-se o efeito dos três polióis, na concentração de 40 %, sobre a viscosidade aparente da goma. Em baixas deformações, o maltitol apresentou maior viscosidade, seguido pelo sorbitol, e xilitol. Em altas deformações, a viscosidade se mostrou independente do poliol utilizado.



Figura 5. 16 - Influência do maltitol, sorbitol e xilitol na viscosidade aparente da goma xantana (■ Xa05M40, ∘ Xa05S40; ▲ Xa05X40).

O modelo de Herschel-Bulkley mostrou-se mais adequado para descrever o comportamento das soluções de goma xantana com os polióis, com $R^2 > 0,999$ e valores de RMS entre 2 e 6 %. Os parâmetros reológicos para este modelo estão apresentados na Tabela B1(apêndice B).

Todos os sistemas xantana/poliol apresentaram tensão inicial, sendo que a tensão foi intensificada com a elevação da concentração de poliol. O maltitol e o sorbitol apresentaram maiores valores de tensão inicial, já o xilitol apresentou menor valor de tensão inicial As soluções de xantana com polióis apresentaram comportamento pseudoplástico. A presença dos polióis, assim como a elevação da concentração, aumentou o valor de n, reduzindo o grau

de pseudoplasticidade das misturas. O aparecimento da tensão inicial, seguido pelo comportamento pseudoplástico é um comportamento típico da goma xantana (MARCOTTE et al., 2001).

Braga (2002) estudou o efeito da interação da sacarose e de caseína na goma xantana e concluiu que a adição de sacarose conduz, inicialmente, a um aumento na tensão inicial. Porém, há uma concentração crítica, na qual ocorre uma inversão nessa tendência. Este comportamento pode ser explicado pela alteração das forças atuantes no sistema com a adição de um composto capaz de formar complexos e pontes de hidrogênio. Resultado semelhante foi apresentado para amido/xantana/sacarose, indicando que o comportamento pseudoplástico da mistura foi enfraquecido pela sacarose (Wang et al., 2009). Esse comportamento reforça a hipótese de que a presença dos polióis promove um efeito de competição pela água disponível no sistema, reduzindo as interações do hidrocolóide com o solvente.

5.3.2. Ensaios Oscilatórios

5.3.2.1. Região de Viscoelasticidade Linear

A região de viscoelasticidade linear para o sistema xantana/poliol foi avaliada através de testes nas deformações de 0,0001 à 100 e frequências de 0,1 e 1 Hz. Verifica-se no gráfico de G' *versus* a deformação (Figura 5.17) que na faixa de deformação de 0,0001 a 0,2 o sistema apresenta comportamento viscoelástico linear. A partir da deformação de 0,2, os valores de G' começaram a diminuir, indicando o final da faixa de viscoelasticidade linear.



Figura 5. 17 - Região de viscoelasticidade linear da solução de xantana/poliol, em diferentes frequências (★ 0,1 Hz; ◊,1 Hz).

Portanto, a deformação de 5 % foi considerada segura para garantir que todas as análises estivessem na região do comportamento viscoelástico linear.

5.3.2.2. Varreduras de Frequência

A determinação dos módulos dinâmicos pode indicar de maneira mais precisa mudanças nas estruturas de macromoléculas em solução. A Figura 5.18 mostra as variações do módulo de armazenamento de energia (G') e módulo de dissipação de energia (G'') em função da frequência angular, obtidos com amplitude de deformação igual a 5 %.



Figura 5. 18 – Ensaios oscilatórios da goma xantana 0,5 % com (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ Xa05;
▲, ∆ Xa05 com 10 % de poliol; ●, ○ Xa05 com 40 % de poliol). Símbolo abertos representam G' e os símbolos fechados G''.

A presença dos polióis e o aumento de sua concentração resultaram em sistemas mais consistentes. A goma xantana apresentou um comportamento viscoelástico fortemente influenciado pela alta concentração dos polióis (40 %).

Na solução de goma xantana G' cruzou G'' em frequência inferiores a 0,06 rad/s, o que demonstra um comportamento mais próximo de gel. De acordo com Lapasin et al. (1995) valores de cruzamento de G' e G'' são bons indicadores do comportamento viscoelástico do material. O cruzamento em baixas frequências sugere uma grande contribuição elástica.

A presença de M10 e X10 aumentou o valor de G' da goma xantana. Em baixas frequências, a solução de Xa05X10 apresentou maior valor de G', em relação à solução de Xa05M10. A adição da solução de S10, em maiores frequências (0,6 rad/s), reduziu o valor de G' da goma xantana, tornando o sistema menos consistente (Figura 5.18 b). Essa é mais uma evidência de que a adição de 10 % de sorbitol às soluções que já contêm 0,5 % de xantana resulta em sistemas menos estruturados, como já havia sido verificado na viscosidade aparente dos sistemas.

Todos os sistemas xantana/poliol apresentaram $\delta < 1$ rad. A adição dos polióis diminui os valores do ângulo de fase para Xa05, sugerindo que ocorre aumento na elasticidade dos sistemas, pois estes se afastam do comportamento de líquido e se aproximam de um gel (Figura 5.19).

A xantana pura apresentou δ ligeiramente menor que 1 rad, com dependência da frequência, o que caracteriza solução concentrada. Com a adição dos polióis, o valor do δ foi próximo a 0,5 rad, com pouca dependência da frequência, o que caracteriza gel fraco. Praticamente não houve diferença no ângulo de fase do sistema Xa05X10 e Xa05X40, sendo que 10 ou 40 % de xilitol resultaram no mesmo comportamento.

Freitas (2002) estudou a interação da goma xantana com glicose, frutose e sacarose em polpa de maracujá. Herrera et al. (2007), analisaram as propriedades viscoelásticas da sacarose e frutose na presença da xantana. Os dois estudos mostraram que os sistemas xantana/açúcar correspondem a uma rede de gel fraco.

Segundo Steffe (1996), géis fracos são dependentes da frequência, apresentam curva de G' maior que G", mas não apresentam cruzamento de G' e G". Em géis elásticos, os módulos de armazenamento não variam com a frequência. A diferença entre um gel verdadeiro e fraco, é que, quando submetido a altas deformações o gel fraco escoa, já o gel verdadeiro sofre ruptura.


Figura 5. 19 - Variação do δ com a frequência angular para soluções de xantana com (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol (■ Xa05; ▲ Xa05 com 10 % de poliol; ● Xa05 com 40 % de poliol).

Em seu estudo Braga (2002) concluiu que em um sistema xantana/sacarose, a força do gel aumenta com a elevação da concentração de sacarose. A força e a densidade das ligações de hidrogênio aumentam devido a uma menor distância entre as partículas das moléculas (CHEN et al., 2000), sendo, portanto, explicado o porquê da força do gel ser maior quanto maior é a concentração de sacarose.

A dependência de G' e G'' com a frequência foi descrita pela equação do tipo lei da potência $(G' = k' \omega^{n'} e G'' = k'' \omega^{n''})$, os parâmetros da lei da potência estão apresentados na Tabela 5.6.

Ao observar os valores da inclinação das curvas n' e n'', verifica-se que o aumento na concentração dos polióis resultou na redução dos valores de n', demonstrando maior elasticidade dos sistemas hidrocolóide/poliol. A magnitude de k' aumentou com a elevação da concentração de polióis, mais uma indicação do aumento da viscoelasticidade dos sistemas. O

sistema Xa05S10 apresentou valor de k' muito semelhante ao do sistema Xa05, mostrando que a presença de sorbitol 10 % não modificou a viscoelasticidade da xantana pura.

	k' (Pa.s ^{n'})	n' (-)	k" (Pa.s ⁿ ")	n'' (-)
Xa05	4,685	0,29	2,496	0,18
Xa05M10	8,252	0,23	3,023	0,11
Xa05M40	13,014	0,20	4,436	0,14
Xa05S10	4,815	0,24	1,868	0,14
Xa05S40	11,838	0,20	4,053	0,18
Xa05X10	7,920	0,21	2,669	0,14
Xa05X40	9,703	0,20	3,307	0,17

Tabela 5. 6 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' nos sistemas Xa05 com diferentes concentrações de polióis.

Song et al. (2006), ao estudarem o comportamento viscoelástico de soluções de goma xantana (concentração de 1 à 4 %) encontraram valores de k' maiores que os valores de k'', demonstrando que o comportamento elástico foi bem superior ao comportamento viscoso.

Saggin et al (2004) relataram que a goma xantana reduz a mobilidade das moléculas de sacarose de duas formas, diretamente, por reduzir o volume livre ou indiretamente, pela sua capacidade de sequestrar a água. Realmente a goma xantana é conhecida por apresentar grande capacidade de união da água no polímero.

5.4. CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO

A estabilidade dos produtos durante o congelamento e descongelamento é importante para a indústria de alimentos. Por isso, os sistemas formados por guar (0,5 e 1 %) e xantana (0,5 %) na presença dos polióis (10 e 40 %) foram estudados após ciclos de congelamento /descongelamento. Ensaios dinâmicos foram realizados nos sistemas hidrocolóide/poliol nas mesmas condições que os testes realizados antes do congelamento, para verificar a influência desse processo nas propriedades viscoelásticas dos materiais.

5.4.1. Cisalhamento Oscilatório

A Figura 5.20 mostra a dependência de G' e G'' em função da frequência, para os sistemas compostos por guar e polióis, antes do congelamento e após ciclo de congelamento e

descongelamento. Após o congelamento a solução G05 apresentou pequena perda de elasticidade, com pouca redução de G'. Em geral, os polióis ajudaram a preservar a estrutura da guar após o congelamento.



Figura 5. 20 - Efeito do congelamento/descongelamento nas soluções de guar com (a) maltitol, (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ G05; ▲, Δ G05 com 10 % poliol; ●, ○ G05 com 40 % de poliol; ♥, ▽ G1; ★, ☆ G1 com 10 % de poliol; ●, ◇ G1 com 40 % de poliol). Símbolos fechados – sistemas antes do congelamento; Símbolos abertos – após congelamento/descongelamento.

Os sistemas G05M10, G05S10 e G05X10 apresentaram um leve acréscimo nos valores de G' e G'' em relação a G05, demonstrando que esses polióis contribuíram com o aumento da elasticidade. Ao mesmo tempo, a adição de M40 em G05 reduziu consideravelmente os valores de G' e G'' após o congelamento (Figura 5.20 a). A adição de S40 e X40 em G1 resultou em uma pequena redução nos valores de G' após o congelamento. Em todos os outros sistemas estudados, não houve mudança na viscoelasticidade dos materiais com o ciclo de congelamento/descongelamento aplicado.

A dependência de G' e G'' com a frequência, para os sistemas após ciclo de congelamento e descongelamento, está apresentada na Tabela 5.7.

Código	k' (P.s ^{n'})	n' (-)	k'' (P.s ^{n"})	n'' (-)
		0.64		
G05	0.370	0.64	0.848	0.58
G1	10.484	0.57	11.007	0.33
G05M10	0.974	0.67	1.661	0.50
G05M40	1,954	0.55	2.300	0.42
G1M10	14.509	0.52	13.376	0.29
G1M40	57.670	0.30	27.344	0.12
G05S10	1.210	0.67	1.980	0.48
G05S40	3.644	0.49	3.378	0.36
G1S10	18.230	0.50	16.106	0.27
G1S40	25.833	0.36	15.588	0.22
G05X10	1.021	0.68	1.754	0.50
G05X40	2.706	0.50	2.637	0.40
G1X10	15.256	0.52	14.172	0.29
G1X40	31.428	0.37	18.697	0.18

Tabela 5.7 - Parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' após ciclos de congelamento e descongelamento.

Ao observar os valores da inclinação das curvas (n' e n'') e as constantes (k' e k''), verifica-se que não houve diferença significativa com nível de significância de 5 % (resultados não apresentados) nos sistemas hidrocolóide/poliol após ciclo de congelamento e descongelamento. Assim, o congelamento não modificou a estrutura das macromoléculas em solução, apresentando os mesmos valores de armazenamento e dissipação de energia, e a mesma dependência com a frequência.

Ensaios oscilatórios para os sistemas xantana 0,5 % com maltitol, sorbitol e xilitol (10 e 40 %) antes e após ciclo de congelamento/descongelamento estão apresentados na Figura

5.21. Após o congelamento a solução Xa05 apresentou perda de elasticidade, com pouca redução dos valores de G' e G''. Em geral, os polióis ajudaram a preservar a estrutura da goma xantana após o congelamento.



Figura 5. 21 - Ensaio oscilatório xantana com (a) maltitol (b) sorbitol e (c) xilitol (■, □ Xa05; ▲, ∆ Xa05 com 10 % de poliol; ●, ○ Xa05 com 40 % de poliol). Símbolos fechados – sistemas antes do congelamento; Símbolos abertos – sistemas após congelamento e descongelamento.

O maltitol (10 e 40 %) ajudou a preservar a estrutura da goma xantana, não havendo mudanças no valor de G' do sistema após o congelamento e descongelamento (Figura 5.21 a).

O sistema Xa05S40 apresentou um leve acréscimo no valor de G' em relação a Xa05, demonstrando que a alta concentração de sorbitol contribuiu com o aumento da elasticidade da goma. A adição de xilitol (10 e 40 %) em Xa05 resultou em uma pequena redução nos valores de G' após ciclo de congelamento e descongelamento.

A dependência de G' e G'' com a frequência para as soluções de xantana com polióis após ciclo de congelamento e descongelamento está apresentada na Tabela 5.8.

	k' (Pa.s ^{n'})	n' (-)	k'' (Pa.s ^{n''})	n'' (-)
Xa05	4,076	0,34	2,296	0,20
Xa05M10	8,343	0,23	3,080	0,12
Xa05M40	12,982	0,20	4,434	0,14
Xa05S10	4,787	0,25	1,930	0,14
Xa05S40	12,290	0,20	4,202	0,17
Xa05X10	7,620	0,21	2,645	0,13
Xa05X40	9,165	0,21	3,208	0,16

Tabela 5. 8 - Comparação entre os parâmetros do ajuste da lei da potência para G' e G'' antes e depois do congelamento, nos sistemas xantana 0,5 % com diferentes concentrações de polióis.

Ao observar os valores dos parâmetros da lei da potência (n', n'', k' e k'') para G' e G'', verifica-se que não houve diferença significativa (nível de significância de 5 %) nas soluções de hidrocolóide/poliol após ciclo de congelamento e descongelamento. Assim, o congelamento não modificou a estrutura das macromoléculas em solução, apresentando os mesmos valores de armazenamento e dissipação de energia, e a mesma dependência com a frequência.

Herrera et al. (2007) estudaram o efeito das gomas guar, xantana e locusta (0,3 e 0,5 %) nas propriedades viscoelásticas das soluções de sacarose e frutose (20 %) congeladas (-7 e -15 °C). Segundo os autores, o efeito dos hidrocolóide na morfologia e interconectividade dos cristais de gelo não podem ser descartados sendo considerados possíveis fatores que afetam as propriedades reológicas dos sistemas.

Com os dados obtidos é possível verificar que as gomas guar e a xantana, nas concentrações de 0,5 % sem a adição dos polióis apresentam uma pequena desestruturação, o que reduz sua elasticidade. Porém, ao interagir com o poliol, as gomas são mais elásticas e não são influenciadas pelo processo de congelamento.

5.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

A condição para que ocorra absorção da radiação na região do infravermelho é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula durante a vibração da molécula ou grupo funcional. O espectro é composto essencialmente pela frequência dos grupos com a intensidade das bandas, demonstrando a contribuição de cada grupo funcional na molécula.

Foram construídos espectros do maltitol, sorbitol e xilitol puros e também das soluções de goma guar com os três polióis. Para obtenção do espectro do poliol puro fez-se a diferença entre o espectro do poliol em suspensão e o espectro do solvente, enquanto que para a caracterização dos sistemas poliol com a guar, a subtração foi feita entre o espectro da solução de poliol contendo a guar e o espectro do solvente contendo guar.

No espectro infravermelho da Figura 5.22 verifica-se que um conjunto de vibrações é observado em duas regiões específicas, 1600-1200 cm⁻¹ (região I) e 3000-2600 cm⁻¹ (região II). A primeira região representa a deformação do CH e do CH₂ e na segunda região a principal contribuição vem do estiramento do CH (ZHANG et al., 2006).

A ausência do deslocamento das bandas nos espectros de infravermelho indica que o modo vibracional dos polióis não foi alterado na presença da guar. Mas por outro lado a intensidade do espectro aumentou na presença da goma, independente do tipo de poliol estudado. A presença de guar nas amostras causa uma competição pela água dos sistemas influenciando a intensidade do espectro; tal aumento indica que os polióis interagem entre si de forma mais eficiente que antes.



Figura 5.22 - Espectro de absorção de infravermelho para polióis puro e em combinação com goma guar (a) maltitol; (b) sorbitol; (c) xilitol.

É importante considerar que os polióis possuem diferentes números de grupos hidroxilas (OH), sendo que o maltitol possui 9, o sorbitol 6 e o xilitol 5 hidroxilas (ZHANG et al., 2006). O aumento da quantidade de grupos hidroxilas leva à formação de um maior número de ligações intermoleculares, resultando em interações mais fortes entre as moléculas.

Como já havia sido verificado no estudo reológico, os polióis apresentaram pouca diferenças entre si, e isso é devido as suas moléculas possuírem grupos químicos semelhantes. Por outro lado, ao verificar a viscosidade aparente e os módulos dinâmicos dos sistemas hidrocolóide/poliol nota-se que ao interagir com as gomas o maltitol é um pouco mais elástico. Provavelmente esse aumento na elasticidade ocorre devido ao seu maior número de grupos hidroxilas.

Zhang e Han (2006) avaliaram através de espectroscopia de FTIR o efeito plasticizante de monossacarídeos (glicose, frutose e manose) e de polióis (sorbitol, maltitol e glicerol) na formação de filmes de amido. Ao comparar os espectros dos monossacarídeos e dos polióis os autores relatam que é difícil encontrar alguma diferença entre eles, sugerindo que o sorbitol e o maltitol comportam-se como monossacarídeos nos filmes de amido.

Resultado semelhante a este trabalho foi encontrado por Mishra e Sen (2011), que ao avaliarem espectroscopia de FT-IR da goma guar encontraram pico de 2900 cm⁻¹. Os autores atribuíram este pico ao estiramento do CH.

6. CONCLUSÃO

O aumento da concentração dos polióis elevou a viscosidade aparente das soluções contendo 0,1 e 0,5 % de goma guar. Nos sistemas com 1 % de guar, a alta concentração de poliol (40 %) influenciou negativamente a viscosidade, enquanto que, nos sistemas de xantana 0,5 %, a baixa concentração (10 %) de sorbitol e xilitol reduziu a viscosidade da solução. Todos os sistemas hidrocolóide/poliol apresentaram comportamento pseudoplástico. Em praticamente todos os sistemas (com exceção das soluções de guar 0,1 %) o comportamento pseudoplástico foi enfraquecido pelos polióis. Os sistemas guar 1 % com os polióis apresentaram tixotropia. Os sistemas de xantana 0,5 % apresentaram tensão inicial, que foi intensificada com a elevação da concentração dos polióis. Os modelos de Herschel-Bulkley e Ostwald-de-Waele representaram satisfatoriamente o comportamento das amostras.

As gomas guar e xantana apresentaram comportamento viscoelástico fortemente influenciado pela concentração dos polióis, resultando em sistemas mais elásticos. Somente a solução de sorbitol 10 % reduziu o valor de G' da goma xantana, tornando o sistema menos consistente. A adição do poliol diminui os valores de ângulo de fase das gomas, sugerindo aumento na elasticidade, pois os sistemas se afastam do comportamento de líquido e se aproximam de um gel. Ao avaliar a dependência de G' e G'' com a frequência, verifica-se que o aumento na concentração dos polióis resultou na redução dos valores de n' para as duas gomas estudadas, confirmando o aumento na elasticidade dos sistemas hidrocolóide/poliol. Nas condições deste estudo, maltitol, sorbitol e xilitol atuam de forma semelhante nas características reológicas das soluções de guar e xantana.

Nas soluções de guar e xantana 0,5 %, os polióis ajudaram a preservar a estrutura da goma após o congelamento. Nas demais concentrações de hidrocolóide/poliol, o ciclo de congelamento/descongelamento não modificou a estrutura das macromoléculas em solução. Ao interagir com os polióis, as gomas são mais elásticas e não são influenciadas pelo processo de congelamento, sendo este um resultado importante para a indústria de alimentos, pois mostra a estabilidade dos sistemas hidrocolóide/poliol durante o congelamento.

Quanto à adição da goma guar nos polióis, a ausência do deslocamento das bandas nos espectros de infravermelho indica que o modo vibracional dos polióis não foi alterado na presença da guar. Por outro lado a intensidade do espectro aumentou na presença da guar, independente do tipo de poliol estudado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o desenvolvimento, análise dos resultados e conclusões deste trabalho, novos estudos mostram-se interessantes para ampliar a compreensão da interação de gomas com polióis. Daí tem-se as seguintes sugestões:

• Estudar o efeito da temperatura, utilizadas em processos como pasteurização, sobre as propriedades reológicas dos sistemas gomas com polióis;

• Realizar ensaios de creep e relaxação para verificar se os sistemas são dependentes do tempo de cisalhamento;

• Estudar a viscosidade intrínseca dos sistemas;

• Estudar a interação das gomas guar e xantana nos sistemas com os polióis, assim como, a combinação de outros hidrocolóides em sistemas alimentícios para obter diferentes propriedades reológicas;

• Avaliar as possíveis interações entre os componentes através de calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura;

• Avaliar a estabilidade da viscoelasticidade dos sistemas hidrocolóide/poliol em diferentes velocidades e temperaturas de congelamento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADORNO, R. A. C. Reologia de sucos de frutas tropicais: manga, maracujá, mamão e goiaba. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

ALEXANDER, R. J. Moving toward low-calorie dairy products. Food Product Desing, v. 7, n. 1, p. 75-76, 1997.

ALTAY, F. Rheological and calorimetric evaluations of gelatin-xanthan gum systems with high levels of co-solutes. 259 f. Dissertation (Biological Systems Engineering) - University of Wisconsin-Madison, 2006.

BARNES, H. A. Shear-Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. Journal of Rheology, v.33, p.329-366, 1989.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; SINGH, T. V.; BENIWAL, V. S. Rheological, textural and spectral characteristics of sorbitol substituted mango jam. **Journal of Food Engineering**. 105, 2011, 503-512.

BEZERRA, J. R. M. V. **Comportamento reológico da polpa de manga.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

BHATTACHARYA, S.; BHAT, K. K.; RAGHUVEER, K. G. Rheology of Bengal gram cicer arietinum flour suspensions. Journal of Food Engineering, v. 17, p. 83–96, 1992.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. Q. Introdução à Química de Alimentos. 2. Ed. São Paulo: Varela, 1992. 223 p.

BRAGA, A. L. M. Caracterização das interações macromoleculares em géis ácidos de caseína-xantana-sacarose: análises reológicas e térmicas. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BRASIL. Resolução nº 18, de 24 de março de 2008. Estabelece o regulamento técnico que autoriza o uso de aditivos edulcorantes em alimentos, com seus respectivos limites máximos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 25 de março de 2008.

BRASIL. Resolução nº 38, de 05 de agosto de 1999. Estabelece o regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 09 de agosto de 1999.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2º ed., EdUFSCar, São Carlos, 2005.

CÂNDIDO, L. M. N.; CAMPOS, A. M. Alimentos para fins especiais: diabéticos. São Paulo: Livraria Varela, 423 p., 1996.

CAVALLIERI, A. L. F. Gelificação a frio de proteínas do soro do leite: efeito da taxa de acidificação, pH final e adição de polissacarídeos. 218 f.Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CHEN, J.; DICKINSON, E. On the temperature reversibility of the viscoelasticity of acidinduced sodium caseinate emulsion gels. **International Dairy Journal**, v. 10, n. 8, p. 541-549, 2000.

DIAZ, P. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; VENDRUSCOLO, J. L. S. Reologia de xantana: uma revisão sobre a influência de eletrólitos na viscosidade de soluções aquosas de gomas xantana. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 25, n. 1, p. 15-28, jan./jun., 2004.

DOYLE, J. P., GIANNOULI, P., MARTIN, E. J., BROOKS, M., MORRIS, E. R. Effects of sugars, galactose content and chainlength on freeze-thaw gelation of galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, 64, 391–401, 2006.

DZIEZAK, J. D. A focus on gums. Food Technology, v. 45, n.3, p. 116 - 133, 1991.

FARIA, L.F.F.; GIMENES, M. A. P.; NOBREGA, R.; PEREIRA, N. Influence of oxygen availability on cell growth and xylitol production by *Candida guilliermondii*. Applied biochemistry and biotecnology. v. 98-100, 2002.

FERREIRA, A. L. **Propriedades Vibracionais de Polissacarídeos Naturais.** Tese (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

FREITAS, I. C. Estudo das interações entre biopolímeros e polpas de frutas tropicais em cisalhamento estacionário e oscilatório. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

GASPAR, L. R.; MAIA CAMPOS, P. M. B. G. Rheological behavior and the SPF of sunscreens. International Journal of Pharmaceutics, Amsterdan, v. 250, p. 35-44, 2003.

GOMES, C. R.; VISSOTTO, F. Z.; FADINI, A. L.; FARIA, E. V.; LUIZ, A. M. Influência de diferentes agentes de corpo nas características reológicas e sensoriais de chocolates diet em sacarose e light em calorias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 614-623, jul./set., 2007.

GOYCOOLEA, F. M.; MORRIS, E. R.; GYDLEY, M. J. Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, p. 69-71, 1995.

GUPTA, S.; SHAH, B.; SANYAL, B.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Role of initial apparent viscosity and moisture content on post irradiation rheological properties of guar gum. **Food Hydrocolloids**, 23, p. 1785 – 1791, 2009.

HERRERA, M. L.; CANN, J. I. M.; FERRERO, C.; HAGIWARA, T.; ZARITZKY, N. E.; HARTEL, R. W. Thermal, Mechanical, and Molecular Relaxation Properties of Frozen Sucrose and Fructose Solutions Containing Hydrocolloids. **Food Biophysics**, 2, 20-28, 2007.

HOLDSWORTH, S. D. Aplicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. **J. Texture Studies**, 2 (4): p. 393-418, 1971.

HSIEH,T. T.; TIU, C.; SIMON, G. P.; WU, R. Y. Rheology and miscibility of thermotropic liquid crystalline polymer blends. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. 86 p. 15-35, 1999.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, p. 27, 1985.

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

KATZBAUER, B. Properties and applications of Xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 304/305, p. 81-84, 1998.

KHOURYIEH, H. A.; HERALD, T. J.; ARAMOUNI, F.; ALAVI, S. Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. **Food Research International**, v. 40, p. 883-893, 2007.

KIM, C.; YOO, B. Rheological properties of Rice starch-xanthan gum mixtures. Journal of Food Engineering, 74, p. 120-128, 2006.

LAPASIN, R.; DE LORENZI, L.; PRICL, S.; TORRIANO, G. Flow properties of hyroxypropyl guar polysaccharide and its long chain hydro-phobic derivatives. **Carbohydrate Polymers**, 28, 195–202, 1995.

LAPASIN, R.; PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides -** theory and applications. Gaithersburg: Aspen Publishers, p. 620, 1999.

LAZARIDOU, A.; VAIKOUSI, H.; BILIADERIS, C. G. Effects of polyols on cryostructurization of barley β -glucans. Food Hydrocolloids, v. 22, p. 263-277, 2008.

LEWICKI, P.P. Raoult's law based food water sorption isotherm. Journal of Food Engineering, 43, p. 31-40, 2000.

LIVESEY, G. Health potential of polyols as sugar replacers, with emphasis on low glycaemic properties. **Nutrition Research Reviews**, 16, 2003, 163-191.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos tecnológicos**, v. 5, n. 1, p. 50-67, jan/abr 2009.

MALVESSI, E. **Produção de sorbitol e ácidos orgânicos por** *Zymomonas mobilis.* 210 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MARCOTTE, M.; HOSHAHILI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 37, p. 695-703, 2001.

MASKAN, M.; GOGUS, F. Effect of sugar on the rheological properties of sunflower oilwater emulsions. Journal of Food Engineering, 43, p. 173–177, 2000.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, 3, 1101-1108, 2002.

MICHAEL, A. C. S. **Produção biotecnológica de xilitol e etanol a partir de hidrolisado de casca de soja.** 74 f. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MISHRA, S.; SEN, G. Microwave initiated synthesis of polymethylmethacrylate grafted guar (GG-g-PMMA), characterizations and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 48, 688-694, 2011.

MORRIS, E. R. Polysaccharide rheology and inmouth perception. In: Stephen, A. M. Food polysaccharides and their applications. New York: Marcel Dekker, p. 517 - 546, 1995.

MOSKOWITZ, A. H. Maltitol and Hydrogenated Starch Hydrolysate. In: Alternative Sweetners. Nova Iorque, Marcel Dekker, p.259-282, 1991.

OLIANI, V.; BOBBIO, P. A. Viscosity of a galactomannan from delonix regia comparative study with carrageenan, carboxymethycellulose, locust and guar gum. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v. 1, n. 2, p. 85 - 91, 1981.

Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura - Organização Mundial da Saúde (FAO/OMS). **Carbohydrates in human nutrition**: Reporto a joint FAO/WHO Expert consultation. Roma: FAO, 1998.

PASQUEL, A. Gomas: uma aproximación a la industria de alimentos. **Revista Amazónica de Investigación Alimentaria.** v. 1, n. 1, p. 1 - 8, 2001.

PELDYAK, J. Xylitol – sweeten your smile, sweet smart. Mt Pleasant, MI: Advanced developments Inc. p. 3-51, 1996.

PETTITT, D. J. Xanthan gum. In: M. GLICKSMAN. Food Hydrocolloids. Boca Raton, Ed. CRC Press, v. 1, p. 127-149, 1982.

PONGSAWATMANIT, R.; SRIJUNTHONGSIRI, S. Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze-thaw stability of tapioca starch. Journal of Food Engineering. v. 88, p. 137 - 143, 2008.

QUEIROZ, V. M. S.; FONTES, S. R. Experimental Analysis of Structural Change and Rheological Behavior of Macromolecular Solutions with Guar and Xanthan Gums in Crossflow Microfiltration Processing. **Food Bioprocess Technol**, 1,180–186, 2008.

RAO, M. A. Rheology of liquid foods. J. Texture Studies, v. 8 (2), p. 135-168, 1977.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. Engineering Properties of Foods. New York, Marcel Dekker, 1986.

RAO, M.A. Measurements of viscoelastic properties. In: RAO, M. A.; STEFFE, J. F. Viscoelastic Properties of Foods. London: Elsevier Applied Science, p. 207 - 321, 1992.

RAO, M.A. Role of solids fraction in rheology of dispersions. Rheology of fluid and semisolid foods, ed. Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, p. 35-41, 1999.

RENAUD, M.; BELGACEM, M. N.; RINAUDO, M. Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. **Polymer**, v. 46, p. 12348-12358, 2005.

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

RINAUDO, M.; MORONI, A. Rheological behavior of binary and ternary mixtures of polysaccharides in aqueous médium. Food Hydrocolloids, v. 23, p. 1720-1728, 2009.

SAGGIN, R.; COUPLAND, J. N. Rheology of xanthan/sucrose mixtures at ultrasonic frequencies. Journal of Food Engineering, 65, 49-53, 2004

SANDERSON, G. R. The interactions of xanthan gum in food systems. **Prog. Food and Nutrition Science**, San Diego, v.6, p. 77-87, 1982.

SANTIAGO, M. D. C. N.; MONTEALVO, M. G. D. C. M.; FERIA, J. S. Introducción a la Reologia. México: Instituto Politécnico Nacional, 104 p., 2001.

SASAKI, N. Viscoelastic Properties of Bone and Testing Methods. In: YUEHUEI, H.; DRAUGHN, R. A. Mechanical testing of bone and the bone-implant interface. CRC Press LLC, p. 329 – 348, 2000.

SCHARAMM, G. Reologia e Reometria – Fundamentos teóricos e práticos, ed. Artliber, p. 232, 2006

SCHILLING, C. H. et al. Rheology of alumina-nanoparticle suspensions: effects of lower saccharides and sugar alcohols. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, p. 917-921, 2002.

SICARD, P. J.; LEROY. P. Mannitol, sorbitol and Lycasin: Properties and Food Applications. In: GRENBY, T. H.; PARKER, K. J.; LINDLEY, M. G. Developments in sweetnwers – 2. Applied Science Publishers, London, 1983. Cap. I, p. 1-26.

SIEFARTH, C.; TYAPKOVA, O.; BEAUCHAMP, J.; SCHWEIGGERT, U.; BUETTNER, A.; BADER, S. Influence of polyols and bulking agents on flavor release from low-viscosity solutions. **Food Chemistry**, 129, p. 1462-1468, 2011.

SILVA, J. A.; RAO, M.A. Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In Viscoelastic Properties of Food, London/New York: eds. Rao, M.A. e Steffe, J. F. Elsevier Applied Science, p. 207 - 231, 1992.

SILVERSTEIN, R.M, et.al. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5.ed.

Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

SONG, K. W.; KUK, H. Y.; CHANG, G. S. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior. **Korea-Australia Rheology Journal.** v. 18, n. 2, p. 67-81, 2006.

STEFFE, J.F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, 2^a ed. East Lansing - Freeman Press, p. 418, 1996.

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

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Effect of sucrose on starchhydrocolloid interactions. Food Chemistry, v. 52, p. 281-284, 1995.

SWORN, G. Xanthan gum. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed). Handbook of Hydrocolloids: First ed. Boca Raton, 2000. Cap.6, p.121-134.

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

TATHAM, J. P.; CARRINGTON, S. ODELL, J. A. Extensional behavior of hydroxypropyl guar solution: Optical rheometry in opposed jets and flow through porous media. **Journal of Rheology**, v. 39, Issue 5, p. 961-986, 1995.

TELIS, V. R. N., TELIS-ROMERO, J., GABAS, A.L. Solids Rheology for Dehydrated Food and Biological Materials. **Drying Technology**, v.23, n. 4, p. 759-780, 2005.

TELIS, V. R. N.; LOURENÇON, V. A.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Drying rates of Rubi grapes submitted to chemical pretreatments for raisin production. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 41, n. 3, p. 503-509, mar. 2006.

TELIS, V.R.N., KIECKBUSCH, T. G. Viscoelasticity of Frozen/Thawed Egg Yolk. Journal of Food Science, v. 62, n.3, p.458-460, 1997.

TELIS-ROMERO, J., TELIS, V.R.N.; YAMASHITA, F. Friction Factors and Rheological Properties of Orange Juice. Journal of Food Engineering, v.40, p.101-106, 1999.

THEBAUDIN, J. Y. et al. Dietary fibre: nutritional and technological interest. Trends in **Food Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 41-48, 1997.

TRINDADE, C. P. Efeito do uso de goma de mascar contendo xilitol sobre os níveis salivares de *Estreptococos* do grupo mutans, sobre os genótipos de *S. Mutans* e sobre a presença de amostras xilitol-tolerantes na saliva. 2005. 111 p. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

WANG, B.; WANG, L. J.; LI, D.; ÖZKAN, N.; LI, S. J.; MAO, Z. H. Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose. **Carbohydrate Polymers**, 77, 472-481, 2009.

WANG, Y.; WANG, L. J.; LI, D.; ÖZKAN, N.; CHEN, X. D.; MAO, Z. H. Effect of flaxseed gum addition on rheological properties of native maize starch. **Journal of Food Engineering**, 89, 87-92, 2008.

WIENTJES, R. H. W.; DUITS, M. H. G.; BAKKER, J. W. P.; JONGSCHAAP, R. J. J.; MELLEMA, J. Linear rheology of guar gum solutions. **Macromolecules**, v. 33, p. 9594-9605, 2000.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **JFS e: Food Engineering and Physical Properties**, v. 71, n. 6, 2006.

ZHU, L.; SUN, N.; PAPADOPOULOS, K.; KEE, D. A slotted plate device for measuring static yield stress. Journal of Rheology. v. 45. n. 5. p. 1105 - 1122, 2001.

APÊNDICE A

		Ram	pa 2	
	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	\mathbf{R}^2	RMS (%)
G01M10	0,0083	0,938	0,99	4,67
G01M20	0,0131	0,916	0,99	5,79
G01M30	0,0292	0,862	0,99	10,92
G01M40	0,0495	0,851	0,99	10,98
G01S10	0,0086	0,934	0,99	5,56
G01S20	0,0187	0,879	0,99	11,79
G01S30	0,0534	0,809	0,99	16,73
G01S40	0,0430	0,852	0,99	12,23
G01X10	0,0078	0,944	0,99	3,04
G01X20	0,0107	0,930	0,99	5,43
G01X30	0,0180	0,903	0,99	7,57
G01X40	0,0292	0,888	0,99	8,38

Tabela A 1 - Parâmetros reológicos para sistemas contendo guar 0,1 % e polióis 10, 20, 30 e 40 % e valores de RMS. As curvas foram ajustadas seguindo o modelo de Ostwald De Waelle.

Tabela A 2 - Parâmetros reológicos para sistemas contendo guar 0,5 % e polióis 10 e 40 % e valores de RMS. As curvas foram ajustadas seguindo o modelo de Ostwald De Waelle.

]	Ramp	a 1			Ram	pa 2			Ram	pa 3	
-	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	\mathbf{R}^2	RMS (%)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)
G05					6,124	0,37	0,99	22,22				
G05M10					10,166	0,34	0,99	14,71				
G05M40	12,526	0,40	0,99	6,99	10,699	0,42	0,99	4,47	10,758	0,43	0,99	4,97
G05S10					10,430	0,34	0,99	14,61				
G05S40	15,811	0,37	0,99	3,73	13,452	0,39	0,99	3,16	13,464	0,39	0,99	4,12
G05X10					9,191	0,35	0,99	16,12				
G05X40	10,402	0,41	0,99	8,41	10,943	0,39	0,99	1,97	11,151	0,39	0,99	1,97

		Ram	pa 1			Ram	pa 2			Ram	pa 3	
	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R ²	RMS (%)
G1					59,741	0,20	0,98	8,71				
G1M10					70,251	0,19	0,99	6,64				
G1M40	159,593	0,15	0,98	3,85	46,924	0,31	0,99	5,09	51,157	0,29	0,99	4,48
G1S10					90,714	0,18	0,99	6,52				
G1S40	66,498	0,24	0,98	6,35	28,943	0,34	0,99	8,06	33,949	0,32	0,99	2,54
G1X10					73,291	0,19	0,99	6,85				
G1X40	92,652	0,19	0,98	4,7323	46,852	0,29	0,99	3,13	52,062	0,28	0,99	2,11

Tabela A 3 - Parâmetros reológicos para sistemas contendo guar 1 % e polióis 10 e 40 % e valores de RMS. As curvas foram ajustadas seguindo o modelo de Ostwald De Waelle.

APÊNDICE B

Tabela B 1 - Parâmetros reológicos para sistemas contendo xantana 0,5 % e polióis 10 e 40 % e valores de RMS. As curvas foram ajustadas seguindo o modelo de Herschel-Bulkley

		Ra	mpa 1				Ra	mpa 2				R	umpa 3		
	σ_0	k	u	\mathbb{R}^2	RMS	σ_0	k	u	\mathbb{R}^2	RMS	σ_0	k	u	\mathbb{R}^2	RMS
	(Pa)	$(Pa.s^n)$	·		(%)	(Pa)	$(Pa.s^n)$	-		(%)	(Pa)	$(Pa.s^n)$	-		(%)
Xa05						2,03	13,073	0,15	0,97	4,87					
Xa05S10						10,61	0,400	0,63	0,99	3,38					
Xa05S40	24,12	0,911	0,73	0,99	1,07	21,86	1,182	0,69	0,99	2,65	21,74	1,340	0,69	0,99	2,49
Xa05X10						6,07	3,225	0,36	0,99	5,72					
Xa05X40	16,32	2,297	0,58	0,99	0,93	16,20	1,680	0,63	0,99	2,59	16,35	1,741	0,63	0,99	2,47