



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

REOLOGIA E MICROESTRUTURA DE GÉIS ÁCIDOS DE GELANA

Fabíola Yamamoto

Engenheira de Alimentos, 2002 (UNICAMP)

Profa. Dra. Rosiane Lopes Cunha

Orientadora

Dissertação apresentada à comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas, Março de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Y14r Yamamoto, Fabíola
Reologia e microestrutura de géis ácidos de gelana
/ Fabíola Yamamoto. – Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Rosiane Lopes Cunha
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Gelana. 2. Gelificação. 3. Reologia. 4.
Acidificação. 5. Microestrutura. I. Cunha, Rosiane
Lopes. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.
(ckn/fea)

Título em ingles: Rheology and microstructure of gellan acid gels
Palavras-chave em ingles (Keywords): Gellan gum, Gelation, Rheology,
Acidification, Microstructure

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Rosiane Lopes Cunha

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Florencia Cecilia Menegalli

Luiz Antonio Viotto

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Orientadora – DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Membro – DEPAN/FEA/UNICAMP

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Membro – DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
Membro – DEA/FEA/UNICAMP

ERRATA

YAMAMOTO, F. **Reologia e Microestrutura de Géis Ácidos de Gelana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

Na página 88, a Tabela 8 deve ser substituída pela que se segue:

Tabela 8. Tensão aparente (Pa) após relaxação por 300s para as amostras de gelana. Valores em negrito e normal representam, respectivamente, altos e baixos valores de tensão residual; valores em itálico indicam ausência da mesma. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença não significativa entre as médias ($p < 0,05$)

Tensão após Relaxação (Pa)				
		1%	0,50%	0,20%
pH	T.T.	Tensão (Pa)	Tensão (Pa)	Tensão (Pa)
branco	stt	80,08 ± 9,27	<i>9,08 ± 1,08^a</i>	<i>6,01 ± 0,29^a</i>
	70a	138,43 ± 11,02	<i>9,77 ± 0,35^a</i>	<i>7,92 ± 0,38^a</i>
	90a	230,45 ± 27,24	<i>8,99 ± 0,14^a</i>	<i>7,64 ± 0,33^a</i>
4	stt	356,82 ± 26,53	<i>9,63 ± 0,52^b</i>	<i>7,34 ± 0,72^a</i>
	70a	733,50 ± 67,34	<i>13,82 ± 1,83</i>	<i>8,79 ± 0,31^a</i>
	90a	491,59 ± 36,92	<i>8,87 ± 0,79</i>	<i>9,17 ± 0,89^a</i>
	70d	717,88 ± 38,73^a	<i>12,61 ± 1,04^b</i>	<i>8,39 ± 0,86^a</i>
	90d	1811,34 ± 57,65^a	<i>9,94 ± 0,76^b</i>	<i>8,99 ± 0,88^a</i>
3,5	stt	2671,59 ± 122,45^b	123,44 ± 3,33	<i>8,87 ± 0,31^a</i>
	70a	722,36 ± 36,92	94,44 ± 4,16 ^c	<i>9,12 ± 0,83^a</i>
	90a	4442,97 ± 91,95	101,53 ± 7,57 ^c	<i>8,28 ± 0,03^a</i>
	70d	2835,86 ± 137,43	72,36 ± 2,74	<i>8,40 ± 0,02^a</i>
	90d	2470,51 ± 180,74^b	99,04 ± 3,33	<i>8,62 ± 0,84^a</i>
3	stt	-	233,46 ± 10,89	<i>9,15 ± 0,70^a</i>
	70a	-	244,33 ± 10,39^d	<i>9,27 ± 0,50^a</i>
	90a	-	235,20 ± 0,90^d	<i>7,60 ± 0,68^a</i>
	70d	-	323,95 ± 23,84^e	<i>9,99 ± 0,34^a</i>
	90d	-	236,31 ± 6,77^e	<i>8,31 ± 0,10^a</i>
2,5	stt	-	345,52 ± 11,20	110,66 ± 2,92 ^b
	70a	-	228,88 ± 10,84^f	116,48 ± 4,01
	90a	-	380,93 ± 15,93^f	111,25 ± 1,73
	70d	-	242,23 ± 4,05	105,65 ± 9,91 ^b
	90d	-	353,21 ± 5,28	103,86 ± 3,97 ^b
2	stt	-	248,22 ± 16,21^g	97,96 ± 3,67 ^c
	70a	-	474,27 ± 12,10	99,24 ± 5,31 ^d
	90a	-	313,08 ± 8,31	85,69 ± 8,76 ^d
	70d	-	420,26 ± 32,57	80,26 ± 6,49 ^c
	90d	-	304,46 ± 10,58^g	94,01 ± 2,60

“Se eu deixasse algum presente a vocês, deixaria aceso o sentimento de amar a vida dos seres humanos. A consciência de aprender tudo o que foi ensinado pela vida afora. Lembraria os erros que foram cometidos para que não mais se repetissem. Deixaria para vocês, se houvesse, o respeito àquilo que é indispensável:

Além do pão, o trabalho.

Além do trabalho, a ação.

E, quando tudo mais faltasse, um segredo:

O DE BUSCAR NO INTERIOR DE SI MESMO A RESPOSTA
E A FORÇA PARA ENCONTRAR A SAÍDA”.

GANDHI

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana e Iochio, pelo amor, incentivo e apoio incondicional em todos os momentos. Por constituírem meu modelo e referência de vida.

À minha irmã, Adriana, pelo exemplo de coragem e alegria de viver.

À Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha, pela orientação irrepreensível, e, principalmente, pela amizade e paciência nos momentos mais difíceis.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso, Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli e Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto, pelas correções e sugestões valiosas que contribuíram para a melhoria desse trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e seus professores e funcionários pela oportunidade de aprendizado e realização deste trabalho.

À Ana Braga e ao Ângelo pelos ensinamentos, dicas, sugestões e amizade durante todo esse tempo.

Aos colegas de laboratório pela companhia, conversas e desabafos nesses dois anos de trabalho.

À Joyce, técnica do laboratório, pela ajuda valiosa.

À Adriane e Antônia, técnicas do Laboratório de Microscopia Eletrônica (IB), pela boa-vontade e paciência durante os ensaios de microscopia.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de Mestrado; à Capes, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

À Beth, por todo o carinho e apoio nesses últimos meses; por me ajudar a enxergar o melhor caminho a seguir.

A todas as pessoas que sempre estiveram presentes em minha vida e que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho, meu muito obrigada.

ÍNDICE DE FIGURAS	.xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
NOMECLATURA/ ABREVIACÕES	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	5
1. Geral	5
2. Específicos	5
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1. Goma Gelana	7
1.1. Estrutura	7
1.2. Transição Conformacional e Gelificação	9
2. Efeito do pH	11
3. Modo de Agregação das Moléculas formadoras do Gel	13
4. Ponto de Gel e Medidas Oscilatórias	16
5. Estrutura Fractal dos Géis	19
6. Propriedades Mecânicas, Capacidade de Retenção de Água (WHC) e Microestrutura..	23
7. Compressão Biaxial Imperfeita com Lubrificação (CBIL)	26
7.1. Fundamentos Teóricos	29
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	31
1. Materiais	31
2. Métodos	31
2.1. Preparo das Soluções e Formação dos Géis de Gelana	31
2.2. Ensaios Reológicos Oscilatórios	33
2.3. Ensaios de Compressão Uni- e Biaxial	34
2.3.1. Compressão Uniaxial	34
2.3.2. Compressão Biaxial Imperfeita com Lubrificação (CBIL)	36
2.4. Capacidade de Retenção de Água (WHC)	37

2.5.Turbidimetria.....	37
2.6.Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	37
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
1. CINÉTICA DE GELIFICAÇÃO	39
2. PROPRIEDADES MECÂNICAS, CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) E MICROESTRUTURA.....	57
2.1.Efeito do tratamento térmico.....	63
2.1.1.Tensão de Ruptura	63
2.1.2. Deformação de Ruptura.....	67
2.1.3. Capacidade de Retenção de Água.....	68
2.2.Efeito do pH	70
2.2.1.Tensão de Ruptura	70
2.2.2. Deformação de Ruptura.....	74
2.2.3. Capacidade de Retenção de Água.....	74
2.3.Efeito da concentração	76
3. COMPRESSÃO BIAxIAL IMPERFEITA COM LUBRIFICAÇÃO (CBIL).....	79
3.1.Estimativa dos índices de comportamento (n) e de consistência (k).....	81
3.2.Tensão Residual e Consistência	86
3.3.Viscosidade Extensional	92
4. TURBIDIMETRIA	97
5. ESTRUTURA FRACTAL DOS GÉIS DE GELANA	105
VI. CONCLUSÕES.....	115
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Unidade tetramérica da gelana desacilada na forma de sal de sódio (Takahashi et al., 2004).....	8
Figura 2. Formação de cadeias duplas em soluções de gelana altamente monodispersas e polidispersas (Takahashi et al., 2004).	15
Figura 3. Esquema de uma configuração de ensaio de compressão biaxial imperfeita, em que a placa inferior é substituída por uma placa de Petri (Campanella e Peleg, 2002).....	28
Figura 4. Cinética de gelificação para soluções de gelana 1% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 4,0 (A); 3,5 (B) e 3,0 (C).	41
Figura 5. Cinética de gelificação para soluções de gelana 0,5% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 3,5 (A); 3,0 (B); 2,5 (C) e 2,0 (D).....	43
Figura 6. Cinética de gelificação para soluções de gelana 0,2% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 2,5 (A) e 2,0 (B).....	45
Figura 7. Gráfico do módulo complexo (G^*) em função de (t/t_g) para a solução de gelana 1% (A); 0,5% (B); 0,2% (C).....	53
Figura 8. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelana 1%.....	59
Figura 9. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelana 0,5%.....	60
Figura 10. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelana 0,2%.....	61
Figura 11. Micrografias SEM de géis de gelana 1% em pH final 3,0 sem tratamento térmico (A) e submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação (B).	66
Figura 12. Micrografias SEM de géis de gelana 1% em pH final 2,5 sem tratamento térmico (A), submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação (B) e submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min depois do equilíbrio (C).....	66
Figura 13. Micrografias SEM de géis de gelana 1% submetidos a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação em pH final 4,0 (A), 3,0 (B), 2,5 (C) e 2,0 (D).....	73

Figura 14. Micrografias SEM de géis de gelana em pH final 2,5 não submetidos a tratamento térmico de concentração 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C).....	77
Figura 15. Exemplo de relação entre força (F) e altura (H) para soluções de gelana acidificadas com GDL.....	80
Figura 16. Gráfico de $\log(\eta) \times \log(d\epsilon/dt)$ para as amostras de gelana.....	81
Figura 17. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelana 1% em pHs 4,0 e 3,5 e branco, submetidos a diferentes tratamentos.....	82
Figura 18. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelana 0,5% em pHs de 4,0 a 2,0 e branco, submetidos a diferentes tratamentos.....	83
Figura 19. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelana 0,2% em pHs de 4,0 a 2,0 e branco, submetidos a diferentes tratamentos.....	84
Figura 20. Tensão aparente a 50% H_0 para as amostra de gelana 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C) para todos os tratamentos e pHs e branco.....	91
Figura 21. Absorbância em função do pH e do tratamento térmico dos géis de gelana 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C)	98
Figura 22. Tensão de ruptura em função da absorbância e do tratamento para os géis em pH 2,5 (A) e 2,0 (B).....	102
Figura 23. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,5 para os géis não submetidos a tratamento térmico	106
Figura 24. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,5 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min antes da acidificação.....	106
Figura 25. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,5 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min antes da acidificação.....	107
Figura 26. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,5 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min depois da acidificação.....	107
Figura 27. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,5 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min depois da acidificação.....	108
Figura 28. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,0 para os géis não submetidos a tratamento térmico	108
Figura 29. Gráficos de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,0 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min antes da acidificação.....	109

Figura 30. Gráficos de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,0 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min antes da acidificação.....	109
Figura 31. Gráficos de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,0 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min depois da acidificação.....	110
Figura 32. Gráficos de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH 2,0 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min depois da acidificação.....	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Razão [GDL/gelana] para obter cada valor de pH em função da concentração de gelana.....	33
Tabela 2. Valores de pH no ponto de gel das soluções de gelana preparadas com diferentes concentrações de GDL e submetidas a diferentes tratamento térmicos	47
Tabela 3. Tempo(s) para alcançar o ponto de gel das soluções de gelana preparadas com diferentes concentrações de GDL e submetidas a diferentes tratamento térmicos	48
Tabela 4. Parâmetros da equação $tg = a.pH + b$ para as soluções de gelana submetidas a diferentes tratamentos térmicos	49
Tabela 5. Tensão de ruptura dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0.....	62
Tabela 6. Deformação de ruptura dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0.....	62
Tabela 7. Capacidade de retenção de água dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0	63
Tabela 8. Tensão aparente após relaxação por 300s para as amostras de gelana	88
Tabela 9. Viscosidade extensional aparente a 50% da altura inicial para as amostra de gelana.....	94
Tabela 10. Dimensão fractal dos géis de gelana em pH 2,5 e 2,0	111

NOMECLATURA/ ABREVIACÕES

t.t.	Tratamento térmico
stt	Soluções não submetidas a tratamento térmico
70a	Soluções submetidas a tratamento térmico (70°C/ 30min) antes da adição de GDL
90a	Soluções submetidas a tratamento térmico (90°C/ 30min) antes da adição de GDL
70d	Géis submetidos a tratamento térmico (70°C/ 30min) após atingido o equilíbrio de pH
90d	Géis submetidos a tratamento térmico (90°C/ 30min) após atingido o equilíbrio de pH
WHC	Capacidade de Retenção de gua
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
CBIL	Compressão Biaxial Imperfeita com Lubrificaco
ϕ	fração volumétrica das partículas (%)
γ_0	Limite de linearidade
C	concentraco de polímero
d	Dimensão Euclidiana do sistema
D	Dimensão fractal
N	número de partículas no agregado fractal
R_{floco}	Tamanho dos flocos fractais no gel
a	raio da partícula constituinte do floco fractal
A, B	Expoentes do modelo de Shih et al. (1990)
σ_H	tenso de Hencky (Pa)
ε_H	deformação de Hencky

σ_R	tensão de ruptura (Pa)
ε_R	deformação de ruptura
E	Módulo de elasticidade ou de Young (Pa)
G^*	módulo de cisalhamento (Pa)
G'	módulo elástico ou de armazenamento (Pa)
G''	módulo viscoso ou de dissipação de energia (Pa)
δ	ângulo de fase (rad)
t_g	Tempo de gel (s)
F	Força (N)
H	Altura da amostra (mm)
H_0	Altura inicial da amostra (mm)
n	Índice de comportamento
k	Índice de consistência (Pa. s ⁿ)
σ_0	Tensão residual
$\sigma_{ap @ 50\% H_0}$	Tensão aparente a 50% da altura inicial da amostra (H_0)
η_b	viscosidade extensional aparente (kPa.s)

RESUMO

A influência da concentração de polissacarídeo, do pH de equilíbrio (de 2,0 a 4,0) e da aplicação de tratamento térmico (70 ou 90°C/ 30min) sobre as propriedades reológicas e de microestrutura de géis de gelana acidificados lentamente pela adição de glucona- δ -lactona (GDL) foi estudada nesse trabalho. Os sistemas foram caracterizados quanto à cinética de gelificação e propriedades dos géis formados, como as reológicas em compressão uni- e biaxial, capacidade de retenção de água (WHC), microestrutura e turbidez. Em todas as amostras que formaram géis auto-sustentáveis, com exceção daquelas com 1% de gelana nos menores pHs, foi possível determinar o ponto de gel a partir de ensaios oscilatórios, sendo que o tempo do mesmo diminuiu com o aumento da concentração de polímero, com o tratamento térmico, e com a diminuição do pH final. Todos os géis auto-sustentáveis foram transparentes e não apresentaram sinerese. A tensão de ruptura aumentou com a diminuição do pH, aumento da concentração de gelana e submissão a tratamento térmico antes da adição de GDL, porém diminuiu quando este foi realizado depois da acidificação. A WHC tornou-se maior com o aumento da concentração de gelana e do pH nos sistemas de concentração 1% e 0,5%, no entanto, a 0,2%, ela aumentou com a diminuição do pH. A microestrutura dos géis mostrou correlação direta com as propriedades reológicas em compressão. A análise da dimensão fractal dos géis só foi possível em pHs 2,5 e 2,0, e os sistemas apresentaram estrutura fractal com regime de ligação fraca. Todas as amostras mostraram comportamento de fluido lei da potência em escoamento extensional. A correlação entre turbidez e força dos géis foi linear. No entanto, a turbidez mostrou-se mais sensível às mudanças estruturais do que as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: gelana, gelificação, reologia, acidificação, microestrutura

ABSTRACT

The influence of polysaccharide concentration, pH at equilibrium (2,0 - 4,0) and annealing (70 or 90°C/30min) on rheological properties and microstructure of gellan gels formed by acidification of glucon- δ -lacton GDL was evaluated in this study. Gels were characterized in relation to their gelling kinetics, mechanical properties at fracture, water holding capacity (WHC), microstructure, turbidity and rheological parameters in extension. In all samples, with exception to that of 1% concentration formed at pHs 2,5 and 2,0, it was possible to determine the gel point by oscillatory measurements. The time at which gel point occurred diminished by raising polymer concentration, annealing and lowering final pH. All gels were transparent and exhibited no sign of syneresis. Failure stress increased at lower pH values, higher concentrations and gels were even stronger when made from annealed solution. When gels were annealed after pH reached equilibrium, their failure stress decreased. The WHC for 1% and 0,5% gels was higher at enhanced concentrations and higher pH values and for 0,2% gels, it was higher at lower pH values. Microstructure of gels showed straight correlation with their rheological properties in compression. Analysis of fractal dimension of the gels was only possible at pHs 2,5 and 2,0. In this case, the systems showed fractal structure in the weak-link regime. All samples showed power law behaviour in extension. The turbidity and the force of gels showed linear correlation. Nevertheless turbidity measurements were more sensitive to structural changes than were mechanical properties.

Key - words: gellan gum, gelation, rheology, acidification, microstructure

I. INTRODUÇÃO

A tendência crescente pela elaboração de alimentos com propriedades melhoradas e que possuam, ao mesmo tempo, processo de fabricação simples, rápido e econômico tem motivado a indústria de alimentos a investigar novos aditivos. Em vista disso, polissacarídeos são importantes para a indústria de alimentos devido às suas propriedades funcionais como espessantes, gelificantes e estabilizantes. Esses ingredientes são bastante utilizados na substituição de gorduras e de carboidratos de baixo peso molecular, particularmente em alimentos de baixo teor de lipídios e reduzido valor calórico.

Nesse sentido, um polissacarídeo de grande interesse e aplicabilidade é a goma gelana, que possui propriedades funcionais únicas (Tang et al., 1994). Estudos revelam que essa goma não é apenas mais um agente gelificante; na realidade é também um biopolímero estabilizante, formador de filme, espessante e liberador de sabor. Suas propriedades multifuncionais e seu sinergismo com outros polissacarídeos, como xantana e jataí, permitem a produção de uma ampla gama de texturas. Além disso, sua compatibilidade com proteínas, como a gelatina, permite a produção de géis que não necessitam de refrigeração e não se liquefazem sob aquecimento, o que faz da goma gelana um grande atrativo para as indústrias de alimentos, que tentam constantemente melhorar seus produtos, além de lhes conferir maior vida de prateleira e boa retenção de sabor (Chandrasekaran e Radha, 1995).

Sabe-se que agentes gelificantes tradicionais como agarose e carragena têm sua capacidade gelificante diminuída em baixos valores de pH. Pesquisa e desenvolvimento de agentes gelificantes capazes de formar gel em baixos pHs são importantes para a produção de, por exemplo, sobremesas que contenham suco de frutas (Mao et al., 1999; Moritaka et al., 1995). A adição de glucona- δ -lactona (GDL) para acidificar o sistema gelificante

oferece uma alternativa interessante à acidificação direta com ácidos, uma vez que a hidrólise do GDL a ácido glucônico pode abaixar o pH do meio lentamente, dependendo da temperatura do meio, permitindo, assim, um maior controle do processo e, conseqüentemente das propriedades reológicas do gel (Lucey et al., 1998).

Agregação e gelificação são fenômenos geralmente induzidos por mudanças no meio do biopolímero, como aquecimento, resfriamento, acidificação, etc. Essas mudanças alteram parcialmente a estrutura dos mesmos, permitindo a ocorrência de interações específicas e não específicas entre suas moléculas. Em outras palavras, o estado conformacional dos biopolímeros no início da gelificação tem uma grande influência sobre as propriedades do gel formado (Nagano et al., 1992; Ziegler e Foegeding, 1990). A gelatina apresenta, pela aplicação de tratamento térmico, transição conformacional reversível, com formação de hélices duplas e, posteriormente, de zonas de junção, que são formadas pela agregação de pares de hélices duplas, de modo análogo ao que ocorre com as carragenas (Kasapis, et al., 1999; Lau et al., 2000; Miyoshi et al., 1996; Rodríguez- Hernández et al., 2003).

Assim, as condições em que os géis são formados são importantes no controle de suas propriedades mecânicas (Milas e Rinaudo, 1996) e, conseqüentemente de sua microestrutura, que, por sua vez, está associada à capacidade de retenção de água. As propriedades mecânicas podem ser obtidas a partir de ensaios de compressão uni- e biaxial e são de grande valia para a caracterização de determinados processos, proporcionando também correlações entre características sensoriais e de textura do produto. O conhecimento da capacidade de retenção de água (WHC) é um critério importante na avaliação da aceitabilidade de alimentos a base de géis, uma vez que a perda de água pode resultar no encolhimento dos géis, mudando sua textura e diminuindo sua qualidade (Mao

et al., 2001). Já os ensaios reológicos realizados com a aplicação de baixas deformações, como é o caso de medidas oscilatórias em cisalhamento, mensuram propriedades reológicas do material não perturbado, permitindo a avaliação da influência das variáveis de processo sobre o ponto de gel da amostra.

O entendimento, o controle e a manipulação das interações macromoleculares são fatores chave no desenvolvimento de novos processos e produtos (Semenova e Savilova, 1998; Brownsey e Morris, 1993). Para tanto, é necessário um maior conhecimento da relação entre a microestrutura dos agregados e as propriedades macroscópicas do gel formado (Ould Eleya et al., 2004).

Dessa forma, o estudo da influência da concentração de gelana, do pH e do tratamento térmico sobre o ponto de gel, propriedades mecânicas, viscosidade extensional, capacidade de retenção de água e microestrutura de géis de gelana acidificados com GDL pode consistir em ferramenta útil para que se possa desenvolver e entender o comportamento de novos produtos, com características únicas de estabilidade sensoriais.

II. OBJETIVOS

1. Geral

O objetivo geral desse trabalho foi analisar a influência da concentração de gelana, do pH e da aplicação de tratamento térmico sobre as propriedades reológicas e de microestrutura de géis de gelana acidificados pela adição de GDL durante 48h até atingirem o pH final.

2. Específicos

- Estudar a cinética de gelificação de soluções de gelana, durante acidificação com GDL, caracterizando-se seu ponto de gel, a partir do critério de intersecção dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação de energia (G'');
- Determinar as propriedades mecânicas e de retenção de água dos géis de gelana, correlacionando-as com sua microestrutura e com suas propriedades reológicas obtidas em compressão biaxial (viscosidade extensional, consistência e rigidez);
- Correlacionar medidas de absorvância com a turbidez e a densidade de ligações da estrutura dos géis de gelana;
- Verificar a existência de estrutura fractal nos géis, o tipo de ligação entre os agregados (forte ou fraca) e o regime de agregação (limitado por reação ou por difusão).

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Goma Gelana

A goma gelana é classificada pela ANVISA como um aditivo BPF, ou seja, seu limite de uso é "*quantum satis*", ou seja, quantidade suficiente para obter o efeito desejado, quando utilizada segundo as Boas Práticas de Fabricação. No entanto, o aditivo não pode afetar a identidade e a genuinidade do alimento, seu uso não pode resultar em práticas enganosas e sua função deve ser aceita para o alimento em questão (Anvisa, 1998).

1.1 Estrutura

A goma gelana é um polissacarídeo aniônico extracelular produzido pela bactéria *Sphingomonas elodea* (antes conhecida como *Pseudomonas elodea*). O polímero é produzido com substituintes acetil e gliceril no resíduo 3-glicose, sendo o acetil ligado à posição 2 e o gliceril à 6. Na média, existe um glicerato por unidade repetida e um acetato a cada duas unidades. O produto direto da fermentação é o polissacarídeo em sua forma altamente acilada. A desacilação por tratamento com álcali resulta na forma desacilada da gelana, que constitui sua forma comercial. A gelana em sua forma desacilada é composta por uma sequência complexa de unidades de tetrassacarídeos que se repetem: β -D-glicose, β -D-ácido glicurônico, β -D-glicose e α -L-ramnose na proporção molar de 2:1:1, cuja estrutura é apresentada na Figura 1. Cada unidade tetramérica repetida possui um grupo carboxílico lateral (Milas e Rinaudo, 1996; Miyoshi et al., 1996; Sanderson, 1990).

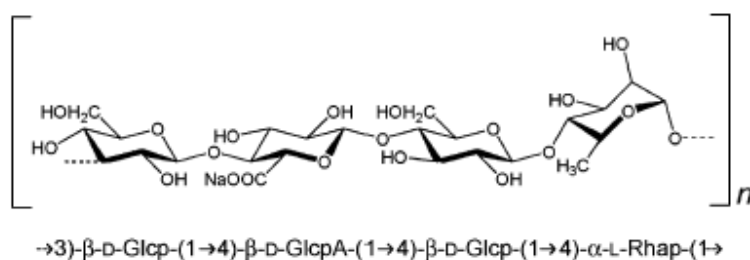


Figura 1. Unidade tetramérica da gelana desacidada na forma de sal de sódio (Takahashi et al., 2004).

A descoberta da goma gelana foi resultado de um esforço que existiu nos anos 70 para produzir polissacarídeos microbianos com peso molecular e pureza controlados, eliminando, dessa forma, as variações climáticas, geográficas e políticas que podem afetar as propriedades físicas e a disponibilidade dos biopolímeros provenientes de fontes naturais (Whittaker et al., 1997). Esse polissacarídeo tem amplo uso na indústria de alimentos e em aplicações biotecnológicas por formar um gel transparente que é resistente ao aquecimento e a ácidos. Outra propriedade interessante da goma gelana é a boa capacidade de liberação de sabor/ gosto dos géis formados, apesar de esses géis não se dissolverem na boca. Isso ocorre porque a gelana pode gelificar em concentrações relativamente baixas em comparação com outros agentes gelificantes, sendo a água estruturada no interior do gel liberada logo no início da mastigação. O fato de a gelana formar géis a baixas concentrações, juntamente com suas outras propriedades funcionais, permite a obtenção de uma ampla variedade de texturas, e o uso desse polissacarídeo em combinação com outros hidrocolóides pode melhorar a estabilidade, a formação da estrutura e a liberação de sabor em sistemas alimentícios. Do ponto de vista científico, as soluções de gelana são geralmente consideradas como sistemas modelo para a investigação dos mecanismos de gelificação de polisacarídeos que formam hélices, como agarose e carragenas (Gunning et

al., 1996; Ikeda et al., 2004; Kani et al., 2005; Miyoshi et al., 1998; Miyoshi et al., 1994; Moritaka et al., 1995; Nickerson et al., 2003; Ogawa, 1996; Rodríguez – Hernández et al., 2003; Tang et al., 1994).

1.2. Transição Conformacional e Gelificação

O mecanismo de gelificação da gelana é considerado como um processo em duas etapas, sendo a primeira a formação de duplas-hélices ordenadas (transição conformacional), seguida pela interação entre as hélices (transição sol – gel), de modo análogo ao que ocorre com as carragenas (Miyoshi et al., 1996; Nickerson et al., 2003; Rodríguez- Hernández et al., 2003).

A transição conformacional ocorre com o aumento da temperatura da solução, a qual pode variar de 30 a 50°C, dependendo da concentração de polímero e da composição da solução (Givanasis et al., 2000; Ikeda et al., 2004; Kasapis, et al., 1999; Lau et al., 2000; Ogawa et al., 2002; Rodríguez- Hernández et al., 2003). A gelana é um polissacarídeo aniônico e, quando em solução aquosa (sol), os grupos carboxílicos laterais das cadeias desordenadas apresentam repulsão eletrostática intra- e intermolecular, o que impede tanto a formação quanto a agregação das hélices. Quando se adiciona um sal à solução, os cátions podem neutralizar a repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos ionizados da molécula de gelana, o que leva a uma redução da dimensão da cadeia, promovendo a formação das duplas-hélices pela associação de duas moléculas, com a presença de pontes de hidrogênio entre o ácido glucurônico de uma cadeia e a glicose e a ramnose da outra cadeia, unidas por ligação (1, 4). A formação de duplas-hélices ocorre pelo resfriamento da solução. Além disso, os cátions se ligam à superfície das hélices individuais, diminuindo a sua densidade de carga e reduzindo a barreira eletrostática para a agregação das hélices.

Isso resulta na formação de “zonas de junção” através de pontes salinas. Interações secundárias, incluindo pontes de hidrogênio, ligam as cadeias às zonas de junção, o que resulta na gelificação macroscópica (transição sol – gel). No entanto, a transição conformacional não necessariamente leva à gelificação macroscópica. Em soluções diluídas, as espécies moleculares individuais estão suficientemente distantes de modo a exercer influência desprezível umas sobre as outras e, dessa forma, movem-se livremente na solução somente sob efeito do movimento Browniano. Entretanto, com o aumento da concentração, as colisões se tornam mais frequentes até o ponto em que pode haver interação entre as moléculas, levando à sobreposição, interpenetração e emaranhamento das cadeias (Givanasis et al., 2000; Ikeda et al., 2004; Jampen et al., 2000; Kani et al., 2005; Kasapis et al., 1999; Lau et al., 2000; Mao et al., 1999; Miyoshi et al., 1995; Miyoshi et al., 1994; Moritaka et al., 1995; Nickerson e Paulson, 2004; Nickerson et al., 2003; Ogawa et al., 2002; Ogawa, 1996; Ohtsuka e Watanabe, 1996; Rodríguez – Hernández et al., 2003; Watanase e Nishinari, 1993; Whittaker et al., 1997).

Outro fator importante é a concentração e/ ou tipo de cátion presente. Na ausência de sais adicionados, a gelana não gelifica em concentração abaixo de 2,0%, pois o número de hélices agregadas não excede o número crítico necessário para que ocorra a transição sol – gel. Além disso, a estrutura e as propriedades do gel de gelana dependem dos tipos de cátions coexistentes. Uma variedade relativamente elevada de propriedades de textura pode ser obtida a partir de géis de gelana, desde que se faça uma seleção adequada da força iônica e da concentração de polissacarídeo (Jampen et al., 2000; Lau et al., 2000). Tanto os cátions monovalentes como os divalentes podem levar à formação de géis com força semelhante, mas a concentração de cátions monovalentes deve ser muito maior (Chandrasekaran e Radha, 1995; Gunning et al., 1996; Ikeda et al., 2004; Lau et al., 2000;

Miyoshi et al., 1998; Miyoshi et al., 1996; Nickerson et al., 2003; Tang et al., 1998; Tang et al., 1995). Dois íons monovalentes podem ser substituídos por um íon divalente, como o cálcio, que é capaz de ligar diretamente duas hélices adjacentes (Kasapis et al., 1999) e, por isso, a concentração de cátions divalentes necessária para promover a gelificação das moléculas de gelana é significativamente menor do que a de cátions monovalentes.

2. Efeito do pH em soluções de gelana

Em geral, os polissacarídeos tradicionalmente utilizados em alimentos, como agarose e carragena, têm sua capacidade gelificante diminuída em pHs baixos. Dessa forma, pesquisa extensiva tem sido feita para o desenvolvimento de agentes gelificantes capazes de formar gel em baixos valores de pH para a produção de, por exemplo, sobremesas que contenham sucos de frutas (Mao et al., 1999; Moritaka et al., 1995). Soluções aquosas de gelana têm a capacidade de se manter no estado gel por uma grande extensão de pH em comparação com outros polissacarídeos (Horinaka et al., 2004b).

Estudo realizado por Moritaka et al. (1995) com géis de gelana acidificados com HCl mostrou que a tensão de ruptura de todas as amostras aumentou com a diminuição do pH até pH 4,0, sendo o efeito do pH análogo ao provocado pela adição de cátions. Nesse caso, os íons hidrogênio compensariam a carga negativa dos grupos carboxílicos, diminuindo, assim, a repulsão eletrostática entre as moléculas de gelana. Dessa forma, o aumento da concentração de íons hidrogênio poderia aumentar o número de zonas de junção nos géis de gelana. Em pH 2,0, todas as amostras se tornaram turvas e apresentaram separação de fases. Segundo os autores, em pH 2,0, as moléculas de gelana podem ter sido hidrolizadas por ácido e isso explicaria a diminuição da força do gel.

A hipótese de redução da força do gel devido à hidrólise ácida, que impediria a formação de zonas de junção entre as cadeias, também foi abordada por Norziah et al. (2006) para sistemas mistos de ágar e κ - carragena e contendo somente ágar. Os sistemas foram acidificados pela adição de ácido cítrico e os pHs estudados foram 5,5; 4,5 e 3,5. A tensão, a deformação e o módulo de elasticidade dos géis diminuíram com o abaixamento do pH, sendo o efeito mais pronunciado em pH 3,5.

No entanto, de acordo com estudo realizado por Horinaka et al. (2004b), a variação do pH seria responsável pela mudança na natureza aniônica das cadeias de gelana, que é determinada pelo grau de dissociação dos grupos carboxílicos, o qual varia com o pH. Além disso, a expansão das cadeias desordenadas também seria afetada pelo pH. Esses efeitos não são observados quando se adicionam cátions como Na^+ e K^+ . Conseqüentemente, a agregação intermolecular das cadeias de gelana seria mais favorecida pela diminuição do pH do que pela adição de cátions.

A adição de glucona- δ -lactona (GDL) para acidificar o sistema gelificante oferece uma alternativa interessante à acidificação direta com ácidos, como o cítrico, o acético e o clorídrico. A hidrólise do GDL resulta em ácido glucônico, o qual pode abaixar o pH do meio lentamente, dependendo da temperatura do meio, permitindo um maior controle do processo (Lucey et al., 1998). Apesar do grande potencial de uso, não se encontrou nenhum trabalho que tenha estudado o efeito do pH final sobre as propriedades reológicas de géis de gelana acidificados com GDL.

3. Modo de Agregação das Moléculas formadoras do Gel

A natureza física dos géis está relacionada à estrutura das ligações entre as cadeias (Gunning et al., 1996; Horinaka et al., 2004b; Ikeda et al., 2004; Kani et al., 2005; Nakamura et al., 1996; Ogawa, 1996; Takahashi et al., 2004). O processo de agregação de pequenas partículas para a formação de grandes agregados, bem como a estrutura resultante desse processo, são importantes do ponto de vista científico e tecnológico (Weitz e Oliveria, 1984). Em relação à gelana, existem controvérsias a respeito do modo de agregação das suas moléculas: se as cadeias se associam em filamentos (modelo fibroso) ou em aglomerados individuais (modelo de domínios).

Segundo o modelo fibroso, existem cadeias com segmentos que apresentam uma conformação que não possui correspondente na outra cadeia, a qual estaria formando, junto com essa primeira, a dupla-hélice. Dessa forma, não seria possível a propagação da hélice e a sequência se encerraria. No entanto, o segmento de conformação diferente poderia ser compatível com segmentos de uma terceira cadeia de gelana. Conseqüentemente, ao invés da formação de pares isolados de hélices, cada cadeia poderia compartilhar parte da sua estrutura helicoidal ordenada com pelo menos duas outras cadeias, uma condição essencial para a ramificação e subsequente gelificação. A elasticidade seria proveniente principalmente do alongamento e curvatura das fibras. Já o modelo de domínios sugere que hélices agregadas funcionam como zonas de junção que são ligadas por cadeias desordenadas do polímero. A elasticidade da estrutura seria originária da contribuição entrópica dessas cadeias flexíveis. Os modelos de domínios e fibroso podem ser tratados como análogos aos modelos de percolação e de aproximação clássica tipo árvore, respectivamente (Ikeda et al., 2004; Ikeda et al., 2001; Nickerson e Paulson, 2004; Ross – Murphy, 1995; Takahashi et al., 2004).

O modelo de percolação considera o sistema como matrizes infinitas quadradas ou cúbicas, dependendo da dimensão Euclidiana considerada. As moléculas de polissacarídeos encontram-se distribuídas de maneira aleatória e independente pelos sítios da matriz. A probabilidade de que esses sítios estejam ocupados é p , e a de encontrarem-se vazios é $(1 - p)$. Um grupo de sítios vizinhos ocupados forma um agregado, que pode percolar pelo sistema, estendendo-se do topo à base do sistema ou ligando dois lados opostos do mesmo. Em baixos valores de p , formam-se apenas pequenos agregados. À medida que p aumenta, cresce o tamanho do agregado. O valor de p em que ocorre o primeiro agregado capaz de percolar pelo sistema é denominado probabilidade crítica (p_c). A probabilidade de ocupação p é proporcional à concentração do sistema. O modelo de percolação permite derivar leis escalares que relacionam a evolução de parâmetros como elasticidade e viscosidade com a variação de p e p_c . Já a aproximação clássica tipo árvore tem como base o modelo de percolação, mas descreve os agregados em crescimento como galhos capazes de ramificar em qualquer ponto da cadeia, de maneira aleatória e independente. Desse modelo também resultam leis escalares, mas, uma vez que considera a ramificação da estrutura, os expoentes envolvidos apresentam valores diferentes dos do modelo de percolação (Stauffer, 1985).

Estudos de microscopia de força atômica (AFM) sugerem a ausência de zonas de junção distintas e de cadeias flexíveis desordenadas nos géis de gelana e, desse modo, a agregação das moléculas se daria de acordo com o modelo fibroso (Gunning et al., 1996; Ikeda et al., 2004). Imagens de AFM mostram ainda que géis de κ -carragena, que apresentam processo de gelificação análogo ao da gelana, também são formados por hélices agregadas segundo o modelo fibroso e não por duplas-hélices interligadas por cadeias

flexíveis (Ikeda et al., 2001). Takahashi et al. (2004) argumentam ainda que, se apenas moléculas de tamanhos exatamente iguais pudessem se associar em duplas-hélices (modelo de domínios), o peso molecular deveria ser exatamente o dobro e nenhuma ramificação poderia ocorrer: um cenário pouco provável numa amostra polidispersa. Associação de polímeros de comprimentos diferentes durante a formação de duplas-hélices leva à formação de fibras alongadas e ocasionalmente de ramificações (modelo fibroso). O esquema de formação das duplas-hélices segundo os dois modelos encontra-se na Figura 2.

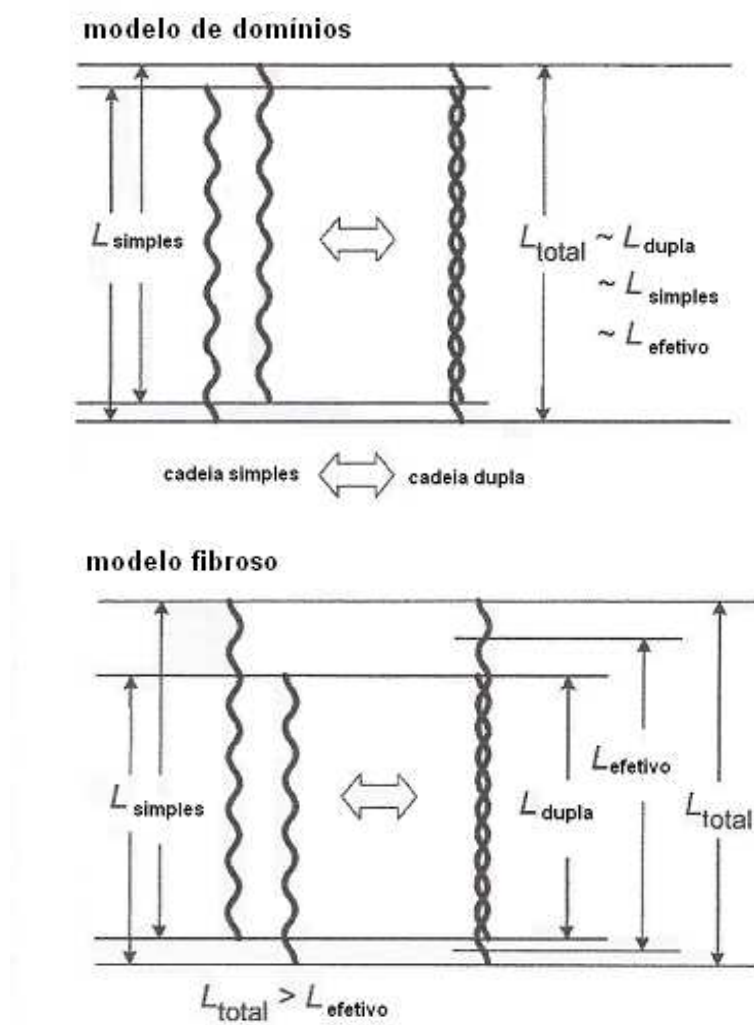


Figura 2. Formação de cadeias duplas em soluções de gelatina segundo os modelos de domínios e fibroso (Takahashi et al., 2004).

No entanto, os resultados obtidos por Nickerson e Paulson (2004), através de ensaios de viscosidade intrínseca, mostram que a agregação de soluções de gelana perto da transição sol – gel obedece à teoria da percolação (ou modelo de domínios), em que agregados individuais se formam continuamente até atingir a concentração crítica de gelificação, quando, então, um agregado infinito se forma, ou seja, o gel.

4. Ponto de Gel e Medidas Reológicas Oscilatórias

A gelificação ocorre bem antes de toda a amostra estar ligada em uma estrutura única. Na verdade, ocorre quando se excede um determinado número crítico de ligações intermoleculares (Flory, 1941). Nessa concentração, ocorre o que se denomina de ponto de gel, que se caracteriza pela expansão da maior molécula individual por toda a amostra, pelo aumento do peso molecular médio para infinito e pela conectividade que deixa de ser de curto alcance, estendendo-se por toda a amostra. Dessa forma, o tempo de relaxação, que depende do peso molecular, também tende a infinito, de modo que a amostra não mais flui, exibindo propriedades de um sólido em equilíbrio (Clark e Farrer, 1995; Flory, 1941; Power et al., 1998; Ross – Murphy, 1995; Tanaka, 2003).

O ponto de gel é mais facilmente definido considerando-se as propriedades reológicas do gel (Stading e Hermansson, 1990; Horne, 1999). Nesse sentido, medidas oscilatórias têm a vantagem de permitir a medida da evolução contínua das propriedades viscoelásticas até que a solução polimérica passe pelo ponto de gel (Winter e Chambon, 1986; Nagano et al., 1992; Nagano et al., 1994).

Na reometria de baixa deformação, um dos métodos mais utilizados envolve a aplicação de uma pequena força ou deformação oscilatória, a uma frequência fixa, e mede-se uma resposta oscilatória – deformação ou força, respectivamente, ao longo do tempo. A

força ou deformação aplicada deve ser suficientemente baixa, de modo que as propriedades reológicas medidas sejam essencialmente as do material não perturbado, evitando os problemas associados à quebra estrutural durante os ensaios. A resposta e a variável aplicada estão um ângulo δ fora de fase. Definindo-se o módulo de cisalhamento (G^*) como a relação entre a variável (tensão ou deformação) aplicada e a resposta (deformação ou tensão, respectivamente) em cisalhamento, pode-se tratar o módulo complexo como uma quantidade vetorial, que pode ser decomposta em dois componentes. Esses são um componente em fase, $G' = G^* \cos\delta$, denominado módulo elástico ou de armazenamento, que constitui uma medida da energia armazenada devido à deformação elástica da amostra; e um componente fora de fase $G'' = G^* \sin\delta$, denominado módulo viscoso ou de dissipação de energia, uma medida da energia dissipada na forma de calor devido ao escoamento viscoso no interior da amostra. A relação entre os dois módulos, G''/G' define a tangente do ângulo de fase ($\tan\delta$). Para um líquido ideal, $\delta = 90^\circ$ e para um sólido ideal, $\delta = 0^\circ$. Materiais viscoelásticos possuem valores de δ entre esses dois extremos (Nagano et al., 1994; Renkema e van Vliet, 2002; Stading e Hermansson, 1990).

O critério mais simples de se determinar o ponto de gel a partir de medidas reológicas é pela extrapolação do valor da viscosidade estacionária a infinito. No entanto, esse método pode ser bastante impreciso, uma vez que não considera que o fluido pode ser pseudoplástico ou dilatante e que o aumento da viscosidade pode ser consequência de outros fenômenos, como vitrificação e/ou separação de fases (Mortimer et al., 2001). Um outro meio de definir o ponto de gel é como sendo o ponto em que G'' possui um máximo. Esse máximo, no entanto, nem sempre é detectável, uma vez que pode existir um alto nível de ruído na medida desse parâmetro durante a gelificação (Stading e Hermansson, 1990).

O ponto de gel pode ser ainda reologicamente definido como o ponto em que ocorre a interseção de G' e G'' , ou seja, o ponto em que o módulo de armazenamento se iguala ao módulo de dissipação de energia. Isso também pode ser expresso como o ponto em que o ângulo de fase δ se iguala a 45° ($\tan\delta = 1$) (Horne, 1999, Ross – Murphy, 1995; Stading e Hermansson, 1990). Quando os materiais estão em um estado líquido, G'' é maior que G' . Após o tempo de inércia inicial, tanto G'' como G' começam a aumentar, mas G' aumenta mais rapidamente que G'' . Conseqüentemente, após um determinado intervalo de tempo, ocorre o cruzamento de G' com G'' , após o qual G' se torna maior que G'' , determinando assim o ponto de gel (Ross – Murphy, 1995).

No entanto, considerando-se que o instante de gelificação é dependente estritamente do material e não pode depender da frequência do experimento, Winter e Chambon (1986) sugeriram que um critério melhor para a determinação do ponto de gel seria quando, num experimento realizado a várias frequências, tanto G' como G'' mostrassem comportamento do tipo lei da potência com o mesmo expoente positivo. Esse ponto não necessariamente corresponde ao tempo de cruzamento de G' e G'' num experimento com uma única frequência. No ponto de gel, valores de $\tan\delta$, determinados a várias frequências, convergem. As seguintes equações são satisfeitas quando os valores de $\tan\delta$ são independentes da frequência:

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad (1)$$

$$G''/G' = \tan(n\pi/2) \quad (2)$$

A análise das equações acima permite observar que o critério que considera o ponto de gel como a interseção de G' e G'' é um caso particular do critério de Winter – Chambon para $n = 1/2$. No entanto, o critério de Winter– Chambon é pouco aplicado para a gelificação

de biopolímeros e o uso da intersecção de G' e G'' como ponto de gel é ainda o mais utilizado para géis de polissacarídeos.

5. Estrutura Fractal dos Géis

Existe um interesse significativo em entender a estrutura dos géis de forma que se possa controlá-los para aplicações de engenharia (Bohidar e Maity, 1998, Wu e Morbidelli, 2001) e formulações de novos produtos.

Na geometria clássica, o conceito usado para caracterizar a estrutura de um objeto é o Euclidiano, que representa o número inteiro de dimensões necessárias para descrever uma figura geométrica. Dessa forma, retas e curvas possuem dimensão Euclidiana (d) igual a 1, uma vez que é preciso conhecer seu comprimento; planos possuem d igual a 2, sendo necessário determinar seu comprimento e sua largura; espaços têm d igual a 3, possuindo, além de comprimento e largura, também altura; analogamente, um ponto é caracterizado por d igual a 0. Para quatro ou mais dimensões, a representação é apenas matemática e o objeto é chamado hiper – esfera, hiper – cubo, etc, não podendo ser representado graficamente. Existem, contudo, figuras geométricas irregulares, que não podem ser caracterizadas por dimensões inteiras. Dessa forma, tem-se a geometria fractal como forma de analisar quantitativamente esses objetos complexos. Um fractal é uma estrutura auto-similar que pode ser caracterizada por uma dimensão não inteira, a dimensão fractal D (Hagiwara et al., 1997).

Progresso considerável vem sendo feito na descrição da estrutura de redes de agregados aleatórios, utilizando o conceito de fractais (Vreeker et al., 1992). As teorias fractais têm como objetivo a descrição matemática da estrutura espacial da matriz do gel, de modo que se possam fazer previsões sobre as propriedades do mesmo a partir do

conhecimento de sua composição, que geralmente é expressa em sua forma mais simples, como fração volumétrica das partículas (Horne, 1999). A fração volumétrica das partículas (ϕ) nos géis é geralmente considerada como sendo proporcional à concentração de polímero (C) (Stading e Hermansson, 1990).

A dimensão fractal D pode ser vista como uma medida da compactação dos agregados (Mellema et al., 2000) e indica a relação entre o número de partículas (N) no agregado e seu tamanho típico (R), $N \sim R^D$. Quanto maior o valor de D, mais compacta é a estrutura do agregado. Durante o processo de agregação, o floco fractal cresce até ocupar o volume total do líquido, sendo que nesse momento dá-se a formação do gel. Isso implica que o tamanho dos flocos no gel é determinado pela fração volumétrica das partículas (ϕ) que formam o gel e a dimensão fractal dos flocos:

$$R_{\text{foco}} = a \phi^{1/(D-3)} \quad (3)$$

onde a é o raio da partícula constituinte do floco fractal. Se os agregados possuem uma estrutura fractal, não há um limite mínimo de concentração para o preenchimento do espaço e para a ocorrência da gelificação. Evidentemente, à medida que se diminui a concentração, a estrutura se torna menos densa e mais fraca, de modo que, na prática, há sempre um limite mínimo de concentração, abaixo do qual as propriedades do gel não são mais mensuráveis (Durand et al., 2002; Horne, 1999; Uriev e Ladyzhinsky, 1996; Verheul et al., 1998; Vreeker et al., 1992).

A dimensão fractal de géis tem sido determinada utilizando-se diversas técnicas experimentais, como reologia, microscopia, “light scattering” e medidas de permeabilidade do gel. Apesar de a técnica de “light scattering” ser considerada a melhor para se investigar a estrutura interna dos agregados fractais, algumas condições experimentais, como turbidez

e concentração da amostra, além das escalas viáveis de aplicação da técnica, podem ser limitantes. A análise de imagens microscópicas é o método mais direto de determinação da dimensão fractal. No entanto, é geralmente difícil obter uma imagem de um gel intacto, devido a possíveis danos durante o preparo das amostras. Medidas reológicas têm a vantagem de serem fáceis de conduzir e de poderem ser aplicadas a sistemas altamente concentrados. Para determinar a estrutura de géis coloidais a partir de suas propriedades reológicas, um modelo escalar é necessário (Ould Eleya et al., 2003; Ikeda et al., 1999).

Um desses modelos é a teoria escalar de Shih et al. (1990) que permite extrair informações sobre a estrutura dos flocos, como as dimensões fractais, a partir de experimentos reológicos, sendo muito eficiente na descrição das propriedades elásticas de géis poliméricos acima do limite de gelificação. O conceito básico dessa teoria é relacionar as propriedades elásticas do gel à estrutura de sua matriz.

Quando os géis se apresentam bem acima do limite de gelificação, o comportamento tanto do módulo de Young (E), como da deformação no limite de linearidade ε_0 em relação à fração volumétrica ϕ é ditado pela natureza fractal dos flocos. A matriz do gel é considerada como sendo uma coleção de flocos fractais que se encontram altamente empacotados em toda a extensão da amostra. As propriedades elásticas de um floco são dominadas pelo seu esqueleto, que também apresenta estrutura fractal. Dependendo da força das ligações entre os flocos em comparação com a força dos flocos, pode haver dois tipos de comportamento, ou seja, regime de ligação forte ou de ligação fraca. No regime de ligação forte, que ocorre quando as microestruturas dos flocos são mecanicamente mais fracas que as interações entre eles, a matriz é considerada fortemente ligada, a deformação ou quebra ocorre no interior das microestruturas e a elasticidade macroscópica é dada pelas

ligações no interior dos flocos. Nesse caso, segundo Shih et al. (1990) é possível derivar duas relações que relacionam a dimensão fractal do floco (D) e a dimensão fractal do esqueleto (x) ao módulo de Young (E) e ao limite de linearidade (ε_0):

$$E \propto \phi^A \quad (4)$$

$$\varepsilon_0 \propto \phi^B \quad (5)$$

onde ϕ é a fração volumétrica e os expoentes A e B têm a forma:

$$A = (d + x) / (d - D) \quad (6)$$

$$B = - (1 + x) / (d - D) \quad (7)$$

onde d é a dimensão Euclidiana do sistema. Logo, a partir de valores experimentais de E e ε_0 em função de ϕ , pode-se estimar A e B e, a partir das equações 6 e 7, os valores de D e x. D não é muito sensível ao valor exato de x, que não é conhecido, e muda apenas um pouco quando o valor de x varia entre 1,0 e 1,3 (Vreeker et al., 1992).

No regime de ligação fraca, os flocos são mais rígidos que as ligações entre eles, e a elasticidade das ligações entre os flocos determina a elasticidade do gel. Nesse caso, também segundo Shih et al. (1990), valem as mesmas equações 4 e 5 para E e ε_0 , respectivamente, mas com diferentes expressões para os expoentes A e B:

$$A = B = 1 / (d - D) \quad (8)$$

Comparando-se as expressões 7 e 8, percebe-se que no regime de ligação fraca o limite de linearidade aumenta com o aumento da concentração de partículas, enquanto no regime de ligação forte ele diminui. O início da não-linearidade pode ser interpretado como a quebra das ligações mais fracas da matriz do gel e o limite de linearidade ε_0 , definido como o ponto final da região linear inicial, pode ser considerado, experimentalmente, como o ponto em que E se desvia mais que 5% do seu valor máximo (Shih et al., 1990).

Modelos de crescimento fractal têm sido estudados com sucesso através de dois regimes limitantes de agregação fractal, que são agregação “flocos – flocos” limitada por difusão ou limitada por reação. No regime de limitação por difusão, a agregação é muito rápida e é limitada apenas pelo movimento difusional das partículas. Os agregados formados sob esse regime são caracterizados por dimensão fractal $D = 1,7-1,8$. Géis de Laponite (uma espécie de argila sintética/ Williams et al., 2001) e colóides de ouro (Weitz e Oliveria, 1984) obedecem a esse regime de agregação. No regime limitado por reação, a agregação é muito mais lenta devido à presença de uma barreira energética eletrostática de repulsão entre as partículas em aproximação. Geralmente, é necessária a ocorrência de inúmeros encontros entre duas partículas ou flocos antes que a ligação ocorra. Agregados formados sob esse regime são caracterizados por um valor de D maior, em torno de 2,5 (Weitz e Oliveria, 1984; Vreeker et al., 1992). Géis de poliestireno (Krall et al., 1997) seguem esse regime, enquanto os géis de isolado protéico do soro do leite (WPI) e albumina do soro bovino (BSA) podem se agregar de acordo com ambos os modelos, dependendo da concentração e da força iônica do sistema (Ikeda et al., 1999).

6. Propriedades Mecânicas, Capacidade de Retenção de Água (WHC) e Microestrutura

Apesar de os ensaios a baixas deformações serem um bom meio de se estudar a estrutura do gel, os ensaios a altas deformações são de maior importância prática, uma vez que os alimentos são submetidos a tais deformações durante o processamento e o consumo.

De interesse particular são a tensão e a deformação máximas do gel no ponto de ruptura, obtidas em ensaios de compressão uniaxial. Essas propriedades revelam a força e a deformabilidade da estrutura tridimensional do gel. Altas tensões de ruptura indicam um

gel forte e elevadas deformações de ruptura indicam um gel bastante deformável. As propriedades mecânicas dos géis dependem da sua estrutura e são, portanto, afetadas tanto pela concentração de polímero como pelos íons presentes (Mao et al., 1999; Tang et al., 1994).

Os trabalhos publicados sobre as propriedades mecânicas e de retenção de água dos géis de gelana focam principalmente géis formados em pH neutro ou a partir de soluções sem ajuste do mesmo. O pH natural de uma solução típica de gelana contendo íons cálcio em concentrações de 1,5 a 60mM, comumente estudada na literatura, está em torno de 5,0 (Sanderson, 1990). Pouca informação sobre o efeito do pH sobre as propriedades mecânicas dos géis de gelana está disponível na literatura (Mao et al., 1999).

Resultados obtidos por Moritaka et al. (1999) mostram que a concentração de gelana e a de ácido cítrico exercem efeitos opostos sobre a dureza de caramelos sabor limão. Os caramelos de limão com alta concentração de goma gelana e baixa de ácido cítrico são duros, atingindo a máxima força em valores de pH em torno de 3 – 4, enquanto os com baixa proporção de gelana e alta de ácido cítrico são macios. Nesse trabalho, as concentrações de gelana variaram de 0,3 a 0,8% (p/p) e o pH variou de 2,0 a 4,0. A explicação dada pelos autores para a diminuição da dureza dos géis foi a mesma de Moritaka et al. (1995), citado no item 2 (Efeito do pH em soluções de gelana), ou seja, a de que ocorreu hidrólise das moléculas por um maior abaixamento do pH a valores inferiores a 3,0.

Sanderson (1990) relata que os géis de gelana em pH 4,0 são ligeiramente mais fracos e quebradiços do que os formados a partir de soluções sem ajuste de pH. Os experimentos conduzidos por Mao et al. (1999) com géis de gelana acidificados com ácido

cítrico ou ácido acético em pHs 5,0 e 3,5 confirmam os de Sanderson (1990), uma vez que a tensão de ruptura foi ligeiramente menor (12 – 15%) em pH 3,5 do que em pH 5,0.

A aplicação bem sucedida da gelana como um agente gelificante para propiciar as propriedades de textura desejadas nos alimentos depende de um amplo entendimento das relações entre as propriedades mecânicas e as interações entre os componentes em nível molecular (Tang et al., 1995). Dessa forma, as propriedades de textura dos géis de gelana estão relacionadas à sua capacidade de retenção de água e à sua microestrutura (Mao et al., 2001).

O conhecimento da capacidade de retenção de água (WHC) dos géis de polissacarídeos é de grande importância em aplicações práticas. Devido à instabilidade intrínseca dos géis, água pode ser perdida após um longo tempo de estocagem como resultado de difusão passiva (sinerese). Sinerese é uma característica comum em géis de polissacarídeos, sendo o amido o exemplo clássico. Em geral, géis quebradiços são mais susceptíveis à sinerese do que géis elásticos. A água nos géis também pode ser perdida quando os géis são submetidos a forças externas, ou como resultado de flutuações de temperatura, como durante o processo de congelamento – descongelamento. A perda de água pode resultar no encolhimento dos géis, mudando sua textura e diminuindo sua qualidade. Dessa forma, a capacidade de retenção de água é um critério importante na avaliação da aceitabilidade de alimentos a base de géis (Mao et al., 2001).

Resultados obtidos por Mao et al. (2001) mostraram que a WHC dos géis de gelana é dependente da concentração de cálcio do sistema e relaciona-se diretamente com as propriedades de textura, tendo se mostrado diretamente proporcional à deformação de ruptura dos géis.

A microestrutura está diretamente associada à textura dos alimentos dado que esse critério de qualidade é uma manifestação da organização dos elementos estruturais (Aguilera & Stanley, 1990). Para uma completa técnica de caracterização da microestrutura do material é necessário obter uma imagem amplamente detalhada e eliminar possíveis artefatos que possam encobrir a estrutura (Hermanson, 1994).

Na microscopia eletrônica, a microestrutura do material é obtida através da incidência de um feixe de elétrons, levando a uma maior resolução dos dados quando comparada à microscopia óptica, já que os elétrons possuem um menor comprimento de onda (Aguilera & Stanley, 1990). Existem dois tipos de microscopia eletrônica, sendo que a de varredura (SEM) permite observar as características de superfície do material, ao passo que a de transmissão (TEM) permite a visualização da estrutura interna do gel (Yada et al., 1994).

Imagens de SEM obtidas por Tang et al. (1998) de géis de gelatina com concentração 1% (p/p) formados pela adição de cálcio mostraram que o diâmetro dos poros da estrutura diminui à medida que se adicionam íons cálcio ao sistema. Já Mao et al. (2001), através da mesma técnica de microscopia, reportaram a existência de uma concentração crítica de cálcio, abaixo da qual o tamanho dos poros da estrutura diminui com o aumento da concentração de cálcio e, acima dela, o diâmetro dos poros aumenta pela adição subsequente de íons.

7. Compressão Biaxial Imperfeita com Lubrificação (CBIL)

A metodologia de compressão biaxial com lubrificação oferece uma solução prática às duas maiores dificuldades que ocorrem na medida de propriedades reológicas de semi-sólidos em viscosímetros capilares ou coaxiais. O primeiro, escorregamento, é causado pela

tendência de partículas em suspensão sedimentarem, fazendo com que o solvente aja como um lubrificante em contato com a geometria de medida. Isso produz um escoamento empistonado ao invés do escoamento em cisalhamento desejado. O segundo é a ruptura da microestrutura da amostra quando ela é inserida no orifício estreito do viscosímetro. Dessa forma, a não ser que a estrutura seja totalmente recuperada, a medida será influenciada pelo pré – cisalhamento da amostra. O método de compressão biaxial com lubrificação baseia-se na compressão da amostra entre placas paralelas que devem estar lubrificadas para que haja deslizamento do material para fora da sonda. O escoamento empistonado resultante não só é conhecido, como desejado para uma medida apropriada. Foi demonstrado que esse método pode detectar certas diferenças entre amostras, que não foram determinadas por medidas em cisalhamento. Sem a lubrificação, esse experimento resulta no conhecido escoamento de Stefan (Bird et al., 1987), que é uma combinação de cisalhamento e compressão (Baroni et al., 1999; Campanella e Peleg, 2002; Campanella e Peleg, 1987b; Corradini et al., 2000a, b; Damrau e Peleg, 1997; Osorio et al., 2003; Suwonsichon e Peleg, 1999a, b). Vários autores têm utilizado essa técnica para estudar as propriedades reológicas de alimentos (Baroni et al., 1999; Campanella e Peleg, 1987a, b; Corradini e Peleg, 2000; Lorenzo et al., 1997; Osorio et al., 2003; Swonsichon e Peleg, 1999a, b, c, d), como requeijão, doce de leite, pasta de amendoim, queijo, pasta de milho cozido, maionese, molho de tomate, mostarda, iogurte e massa de pão. Essa técnica pode ainda ser bastante útil na caracterização das propriedades em compressão biaxial de géis de biopolímeros, conforme trabalho de Cavallieri (2003).

A desvantagem da compressão biaxial, tanto lubrificada como não lubrificada, quando aplicada a alimentos, é que é difícil garantir que a amostra posta entre as placas continue totalmente intacta, pois sua manipulação antes do teste e sua colocação entre as

placas pode ainda causar mudanças estruturais no sistema. Para evitar esse problema, propõe-se a formação ou coleta da amostra diretamente em um recipiente maior que a geometria de medida, como uma placa de Petri, e esse teste é conhecido como compressão biaxial imperfeita (Figura 3). Nesse caso, a importância relativa dos efeitos de entrada e saída pode aumentar, porém tais efeitos podem ser minimizados ao máximo, utilizando-se uma relação $2R/H > 10$, em que R é o raio da placa de Petri e H a altura da amostra. Uma grande vantagem desse método é que o material a ser testado, ao menos a princípio, poderia ser formado no próprio recipiente ou coletado diretamente das enchadeiras, podendo, então, ser analisado virtualmente intacto (Baroni et al., 1999; Campanella e Peleg, 2002; Chanasattru et al., 2002; Damrau e Peleg, 1997; Kampf et al., 2003; Lee e Peleg, 1992; Lorenzo et al., 1997; Suwonsichon e Peleg, 1999a, b, c, d). Como a amostra pode ser formada diretamente nas placas de Petri, tem-se a possibilidade de testar, no caso da gelatina, tanto géis auto-sustentáveis como os que não o são, o que não pode ser realizado em ensaios de determinação de propriedades mecânicas.

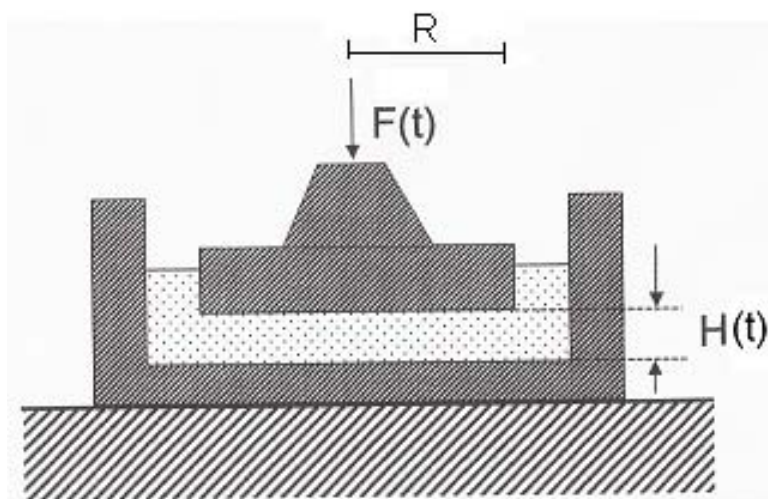


Figura 3. Esquema de uma configuração de ensaio de compressão biaxial imperfeita, em que a placa inferior é substituída por uma placa de Petri (Campanella e Peleg, 2002).

7.1. Fundamentos Teóricos

Na compressão biaxial com lubrificação, a força desenvolvida por um fluido lei da potência comprimido a uma taxa de deslocamento constante, V , pode ser descrito da seguinte forma:

$$F(H) = \pi R^2 K^{\frac{3(n+1)}{2}} \left(\frac{V}{H} \right)^n \quad (9)$$

onde $F(H)$ é a força instantânea correspondente à altura H da amostra; R é o raio da geometria de medida; K é o índice de consistência do fluido; e n é o índice de comportamento do fluido. Dessa forma, quando os dados de força em função da altura são graficados em escala logarítmica, o resultado esperado é uma reta de coeficiente angular $-n$. Uma vez determinado n , K pode ser calculado pela equação 9.

Idealmente, desde que as placas sejam lubrificadas, existe escoamento empistonado. Como a amostra comprimida permanece não cisalhada, pode-se calcular sua viscosidade extensional, η_b , em função da taxa de deformação extensional $\dot{\epsilon}_b$, ou seja,

$$\eta_b = \frac{\text{tensão}}{\text{taxa de deformação}} = \frac{F(H) / \pi R^2}{\dot{\epsilon}_b} \quad (10)$$

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{d\epsilon_b}{dt} = \frac{V_z}{2H(t)} \quad (11)$$

e, portanto

$$\eta_b = \frac{2F(H)H(t)}{\pi R^2 V} \quad (12)$$

Na CBIL, existe um pequeno erro no cálculo da viscosidade extensional porque o líquido pressionado não escoar para a atmosfera, mas sim contra a pressão hidrostática do orifício. Medidas diretas mostraram que essa pressão possui influência muito pequena, mas,

por cautela, η_b , calculada pela equação 12, será denominada aparente. A viscosidade extensional pode ser determinada diretamente a partir dos dados, sem o uso de nenhum modelo reológico (Corradini et al., 2000b; Lorenzo et al., 1997; Suwonsichon e Peleg, 1999b; Suwonsichon e Peleg, 1999c).

Se a equação 9 é inválida, devido à existência de tensão residual ou de atrito durante o escoamento, a consistência de diferentes amostras ainda pode ser comparada em termos de sua tensão aparente a uma dada altura da amostra (Corradini e Peleg, 2000; Kampf et al., 2003; Suwonsichon e Peleg, 1999a; Suwonsichon e Peleg, 1999b; Suwonsichon e Peleg, 1999c). A magnitude da tensão aparente é determinada diretamente e, portanto, não está baseada em nenhum modelo reológico.

A metodologia de CBIL permite ainda uma determinação relativa da tensão residual aparente (σ_0), que pode ser obtida determinando-se a tensão aparente após se ter permitido que a amostra relaxasse por um determinado tempo (Corradini e Peleg, 2000; Suwonsichon e Peleg, 1999b; Suwonsichon e Peleg, 1999c; Suwonsichon e Peleg, 1999d). A existência de tensão residual (σ_0) com valor significativo é uma manifestação da estrutura interna da amostra, sendo, portanto, uma medida da rigidez da mesma (Campanella e Peleg, 2002; Campanella e Peleg, 1987a; Corradini e Peleg, 2000; Kampf et al., 2003; Lorenzo et al., 1997; Suwonsichon e Peleg, 1999a).

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Materiais

A goma gelana desacidada (Kelcogel® F) foi gentilmente cedida pela Kelco (San Diego, EUA) e foi utilizada sem purificação adicional. O pó da goma apresentou umidade (em base úmida) de $6,42 \pm 0,12\%$ e teor protéico de $0,47 \pm 0,02\%$. O éster glucona - δ - lactona (GDL) foi adquirido da Sigma Aldrich – Corporation (St. Louis, EUA).

2. Métodos

2.1. Preparo das soluções e formação dos géis de gelana

As soluções de gelana, nas concentrações de 1%, 0,5% e 0,2% (p/p), foram preparadas pela dissolução do pó em água deionizada sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 10 a 15 minutos, dependendo da concentração de polissacarídeo. O pH das soluções foi ajustado pela adição de diferentes quantidades de GDL, de forma que o pH final de equilíbrio estivesse entre 2 e 4, após 48h de armazenamento à temperatura ambiente (25°C). A razão [GDL/gelana] necessária para alcançar determinado valor de pH, em cada concentração de gelana, foi determinada em ensaios preliminares e se encontra na Tabela 1. As amostras que não gelificaram após acidificação e tratamento térmico foram utilizadas apenas para os ensaios de compressão biaxial imperfeita com lubrificação (CBIL). Após a dissolução da gelana em água deionizada, cinco situações foram analisadas: soluções não submetidas a tratamento térmico e soluções submetidas a tratamento térmico (70 ou 90°C/ 30min) antes e depois da adição de GDL. No caso da amostra não submetida a tratamento térmico, adicionou-se GDL imediatamente após a solubilização da gelana e a solução resultante foi armazenada por 48h à temperatura ambiente antes de serem

analisadas suas propriedades físicas e de microestrutura. No caso das amostras submetidas a tratamento térmico antes da adição de GDL, a solução de gelana foi tratada termicamente a 70 ou 90°C durante 30 minutos. Essas temperaturas foram escolhidas por se encontrarem acima da de transição conformacional da gelana e por serem as mais comumente usadas nos trabalhos encontrados na literatura (Ikeda et al., 2004; Moritaka et al., 1995; Ohtsuka e Watanabe, 1996; Tang et al., 1998; Tang et al., 1995). Após o tratamento térmico, as soluções foram retiradas do banho para resfriarem. Atingida a temperatura ambiente, adicionou-se a quantidade de GDL adequada e procedeu-se de modo análogo aos sistemas sem tratamento térmico. O resfriamento das soluções antes da adição de GDL foi necessário para não afetar a cinética de gelificação, uma vez que a hidrólise do éster GDL a ácido é fortemente influenciada pela temperatura. Já no caso dos sistemas submetidos a tratamento térmico depois da acidificação, esses foram formados como os não submetidos a tratamento térmico. Quando as amostras já se encontravam no equilíbrio de pH (após 48h de armazenamento à temperatura ambiente), elas foram submetidas a tratamento térmico (70 ou 90°C/ 30 min) e posteriormente resfriadas até atingirem a temperatura ambiente. Os géis preparados de acordo com os procedimentos descritos foram submetidos a análises de ruptura, compressão biaxial imperfeita com lubrificação (CBIL), capacidade de retenção de água (WHC), turbidimetria, reologia oscilatória e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para os ensaios de ruptura, WHC e SEM, as amostras foram colocadas em cilindros com diâmetro e altura de 20 mm para gelificarem. Para a análise de turbidimetria, os géis foram formados em cubetas de acrílico (Beckmann, Alemanha). Com exceção das amostras para os ensaios oscilatórios, em que as soluções foram analisadas imediatamente após a adição de GDL, todas as outras permaneceram armazenadas por 48h à temperatura ambiente antes das análises. Nos ensaios oscilatórios e de turbidimetria foram analisadas

apenas as soluções sem tratamento térmico e as submetidas a ele antes da acidificação.

Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 1. Razão [GDL/gelana] utilizada para obter cada valor de pH em função da concentração de gelana.

*: amostras que não formaram géis auto - sustentáveis no pH de equilíbrio (após 48h)

	pH				
	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
conc gelana (w/w)					
1%	0,1	0,25	0,95	3,7	15,0
0,5%	0,05*	0,25	1,2	5,0	16,0
0,2%	0,03*	0,1*	1,3*	9,0	55,0

2.2. Ensaios Reológicos Oscilatórios

As propriedades reológicas dinâmicas sob cisalhamento foram determinadas a 25°C utilizando-se um reômetro de tensão controlada Carri- Med CSL² 500 (TA Instruments, Inglaterra). As geometrias utilizadas foram a de cone-placa de acrílico de 40mm de diâmetro para as soluções contendo 1% de gelana e a de cilindros concêntricos (cilindro interno de acrílico com 40mm de diâmetro) para as demais soluções. Para os ensaios oscilatórios, as soluções foram colocadas diretamente no reômetro logo após a adição de GDL (“tempo zero”) e, portanto, antes de gelificarem. Por esse motivo, não foi possível analisar as amostras submetidas a tratamento térmico depois da acidificação, uma vez que ele é realizado nas amostras gelificadas com equilíbrio de pH.

Ensaios de cura isotérmica foram realizados utilizando varredura de tempo à temperatura de 25°C por um período suficiente para se observar a ocorrência do ponto de gel, variando de cerca de 160 a 37150 segundos, dependendo das condições de formação da amostra (concentração de polissacarídeo e de GDL e temperatura de tratamento térmico).

Foram retiradas alíquotas das amostras analisadas e mediu-se o pH das mesmas concomitantemente à evolução dos ensaios, de modo que se pudesse determinar o pH no ponto de gel. Para a análise das soluções de gelana 1%, a frequência do experimento foi de 0,1Hz e a tensão aplicada de 1,0 Pa. Para as demais amostras, a tensão foi de 0,5Pa.

A partir das curvas de cura (evolução dos parâmetros G' e G'' com o tempo) foi determinada a cinética de gelificação das amostras, considerando-se o ponto de gel como sendo o tempo em que ocorreu a interseção das curvas de G' e G'' . As figuras de Lissajous foram avaliadas para garantir a realização de todos os ensaios dentro de intervalo de viscoelasticidade linear.

2.3. Ensaios de Compressão Uni- e Biaxial

Os ensaios de compressão foram realizados utilizando –se o texturômetro TA-XTIIIi Texture Analyzer (Stable Microsystems Ltd., Inglaterra).

2.3.1. *Compressão Uniaxial*

As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de ensaios em compressão uniaxial das amostras de gelana gelificadas na forma cilíndrica (20mm de altura e diâmetro). Os ensaios foram realizados com o uso de uma placa cilíndrica de acrílico com 4 cm de diâmetro, lubrificada com óleo de silicone de baixa viscosidade para evitar o atrito com a amostra. As medidas foram feitas a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Os ensaios de ruptura foram realizados a uma velocidade de compressão de 1mm/s e as amostras foram deformadas até 80% de sua altura inicial. A altas deformações, os ensaios de compressão são avaliados pela conversão dos dados de força e altura em tensão e deformação de Hencky, definidas respectivamente pelas equações 13 e 14:

$$\sigma_H = F(t) \left[\frac{H(t)}{H_0 A_0} \right] \quad (13)$$

$$\varepsilon_H = -\ln \left[\frac{H(t)}{H_0} \right] \quad (14)$$

onde $F(t)$ é a força [N], A_0 [m²] e H_0 [m] são respectivamente a área e a altura iniciais da amostra e $H(t)$ é a altura no tempo t .

As propriedades mecânicas do gel são determinadas através da curva de tensão *versus* deformação, sendo o ponto de ruptura o valor máximo desta curva. Neste ponto, podem-se determinar as propriedades que caracterizam o material, tais como: deformação na ruptura (ε_R) e tensão na ruptura (σ_R), que são uma medida, respectivamente, da elasticidade e da dureza do gel. Um outro parâmetro importante na caracterização dos géis é o módulo de elasticidade ou de Young (E), que é obtido a partir da correlação entre tensão e deformação no intervalo linear inicial da curva (Equação 15):

$$\sigma_H = E \cdot \varepsilon_H \quad (15)$$

Esse parâmetro fornece informações sobre a rigidez do material e é utilizado no modelo de Shih et al. (1990) para identificar e quantificar a estrutura fractal de um gel, conforme exposto no item 5 da Revisão Bibliográfica. A partir da curva de tensão em função da deformação, foi obtido ainda o parâmetro ε_0 , também necessário para a determinação da estrutura fractal segundo o modelo de Shih et al. (1990).

2.3.2. Compressão Biaxial Imperfeita com Lubrificação (CBIL)

Para os ensaios de CBIL, os géis foram formados em placas de Petri de 140mm de diâmetro, com espessura (altura da amostra) em torno de 5mm. Nas três concentrações estudadas, analisou-se ainda o que se chamou de “branco”, ou seja, uma solução de gelana (na concentração apropriada) sem adição de GDL. Nesse caso, no entanto, não faz sentido distinguir entre os tratamentos térmicos antes e depois da acidificação (eles são equivalentes, pois não há acidificação) e, portanto apenas três situações foram consideradas: sem tratamento térmico (stt) e soluções submetidas a tratamento térmico a 70°C e 90°C/ 30 min (denominadas 70 e 90, respectivamente).

As amostras foram comprimidas por uma placa de acrílico de 100mm de diâmetro, lubrificada com óleo de silicone de baixa viscosidade. A velocidade de compressão foi de 0,2mm/s até alcançar 75% da altura inicial da amostra.

Os dados obtidos experimentalmente foram convertidos em gráficos de força em função da altura em coordenadas lineares e logarítmicas. A parte linear do gráfico logarítmico foi considerada como representativa da região em que prevaleceu o escoamento extensional, e o seu coeficiente angular foi determinado por regressão linear. O valor absoluto do coeficiente angular é igual ao do índice de consistência (n) da amostra e, determinado esse valor, calculou-se o índice de consistência (k) a partir da Equação 9. Além desses parâmetros, os valores de viscosidade extensional aparente foram calculados a partir da equação 12.

A tensão aparente a 50% da altura inicial foi calculada e usada como uma medida semi – empírica da consistência da amostra. Os dados de decaimento da força foram usados para determinar a tensão residual aparente após 300s de experimento.

2.4. Capacidade de Retenção de Água (WHC)

Após estocagem por 48 horas a 25°C, amostras cilíndricas de aproximadamente 1g de gel foram envolvidas em papel de seda e papel de filtro antes de serem colocadas em tubos de centrífuga de capacidade de 50ml. Os géis foram, então, centrifugados a 25°C em uma centrífuga modelo Allegra 25 – R (Beckman Coulter, Alemanha), utilizando o rotor A-10 a 124g por 10 minutos. A quantidade de água liberada do gel foi quantificada gravimetricamente, de acordo com a equação 16, sendo que a WHC foi expressa em porcentagem de água retida:

$$WHC = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{\text{água}_{\text{liberada}}(g)}{\text{água}_{\text{gel}}(g)} \right) \right] \quad (16)$$

onde $\text{água}_{\text{liberada}}$ é a quantidade de água retida no papel de seda e de filtro e a água_{gel} é a quantidade inicial de água na amostra.

2.5. Turbidimetria

A absorbância dos géis foi medida no comprimento de onda $\lambda = 490\text{nm}$ com um espectrofotômetro Du-70 Espectrophotometer (Beckmann, Alemanha), calibrado com água deionizada. Menores absorbâncias representam menor turbidez, o que está associado a géis menos agregados. Não foi possível analisar as amostras submetidas a tratamento térmico depois da acidificação porque o material das cubetas (acrílico) não suportaria aquecimento.

2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Os géis (5mm x 5mm x 3mm) foram fixados em glutaraldeído 2,5% em tampão cacodilato de sódio 0,1M (pH 7,2) por 24 h. Após a fixação, as amostras foram fraturadas

em nitrogênio líquido e realizaram-se duas lavagens de 20 minutos cada com tampão cacodilato de sódio. As amostras fixadas e fraturadas foram desidratadas com soluções de etanol (20%, 40%, 60%, 70% e 90%), tendo sido feitas por último três lavagens com etanol 100%. A secagem no ponto crítico foi realizada com CO₂ líquido. As amostras secas foram montadas em “stubs” de alumínio, cobertas com ouro e observadas em um microscópio de varredura eletrônica (Laboratório de Microscopia Eletrônica – IB/ Unicamp).

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. CINÉTICA DE GELIFICAÇÃO

O estudo da cinética de gelificação de soluções de gelana durante a acidificação com GDL, através de ensaios oscilatórios, permitiu a determinação do ponto de gel das amostras, o qual ocorreu quando se atingiu o número crítico de ligações e a estrutura se expandiu por todo o espaço da amostra, passando, então, a apresentar comportamento predominantemente de sólido. As Figuras 4 – 6 mostram as curas isotérmicas obtidas através de varredura de tempo durante a acidificação das soluções de gelana. As Tabelas 2 e 3 mostram os parâmetros pH e tempo, obtidos experimentalmente no ponto de gel das diferentes soluções de gelana consideradas.

O ponto de gel foi observado apenas nas amostras apresentadas nas Figuras 4 – 6. Apesar de as soluções de gelana 1% formarem géis auto-sustentáveis em pHs 2,5 e 2,0, os dados de cinética correspondentes não são apresentados, uma vez que, em função da alta taxa de reação, G' já era maior que G'' no início da medida pelo equipamento e, portanto, não foi possível a detecção do ponto de gel. Com base no critério adotado (intersecção de G' e G''), não se observou a ocorrência do ponto de gel nas amostras que não formaram géis auto-sustentáveis. Como essas amostras não apresentaram valores de G' e G'' detectáveis pelo equipamento após um tempo de experimento de 7 horas, elas foram armazenadas por 48h antes de serem novamente analisadas. Após esse período, quando já se tinha atingido o pH de equilíbrio, os valores de G' ainda eram menores que G'' e ambos os módulos apresentavam valores muito baixos.

Com relação ao pH em que se dá o ponto de gel (Tabela 2), observa-se que à medida que se diminui a concentração de gelana, ele se torna cada vez mais baixo. As soluções de gelana de concentração 1% submetidas a tratamento térmico atingem o ponto

de gel em pH mais elevado que as não submetidas a tratamento térmico. Além disso, não há diferenças significativas em relação à temperatura de tratamento térmico. Fenômeno análogo tende a ocorrer em soluções de gelatina de concentração 0,5% em pHs mais altos, embora, nesse caso, observe-se efeito da temperatura de tratamento térmico, enquanto em pHs mais baixos e em soluções de concentração 0,2%, não existe diferença significativa no pH em que ocorre o ponto de gel com relação à concentração de GDL, submissão ou não da amostra a tratamento térmico e temperatura do mesmo.

As Figuras 4 – 6, juntamente com os dados da Tabela 3, mostram que, para uma mesma concentração, a diminuição do pH final tende a tornar não significativa a diferença entre o tempo de gel para as soluções submetidas a tratamento térmico a diferentes temperaturas, ou seja, a temperatura passa a não afetar o tempo de gelificação. Além disso, essa tendência se manifesta em pH mais alto para a concentração de 1%, indicando um provável efeito também da concentração sobre esse fenômeno. No entanto, soluções submetidas a tratamento térmico, com exceção das de concentração 0,5% em pHs 2,5 e 2,0, apresentam ponto de gel antes das não submetidas a tratamento térmico. Observa-se ainda que, com a diminuição do pH final e o aumento da concentração da solução, o tempo de gel também diminui, com exceção do que ocorre em pH 2,0.

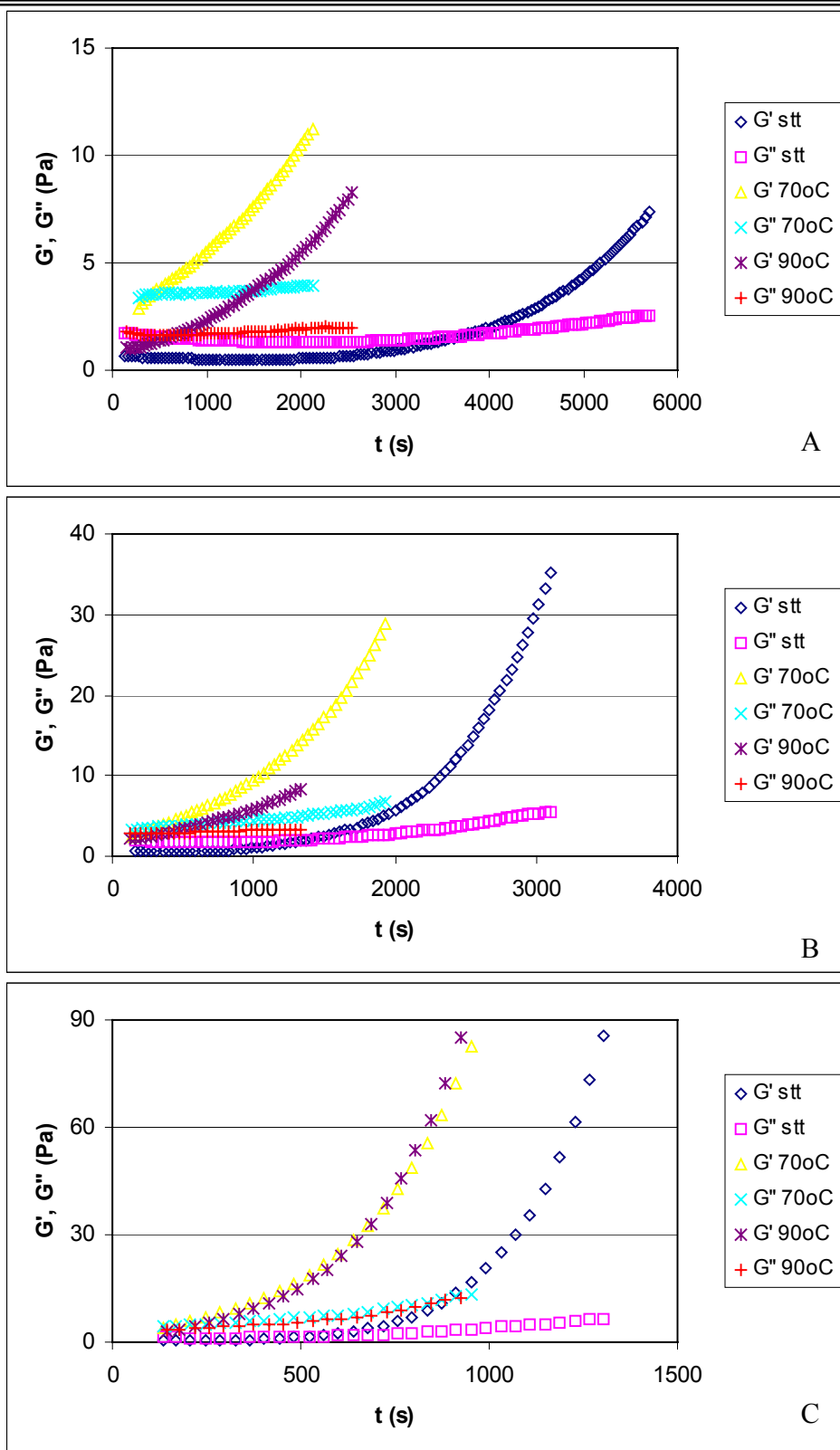
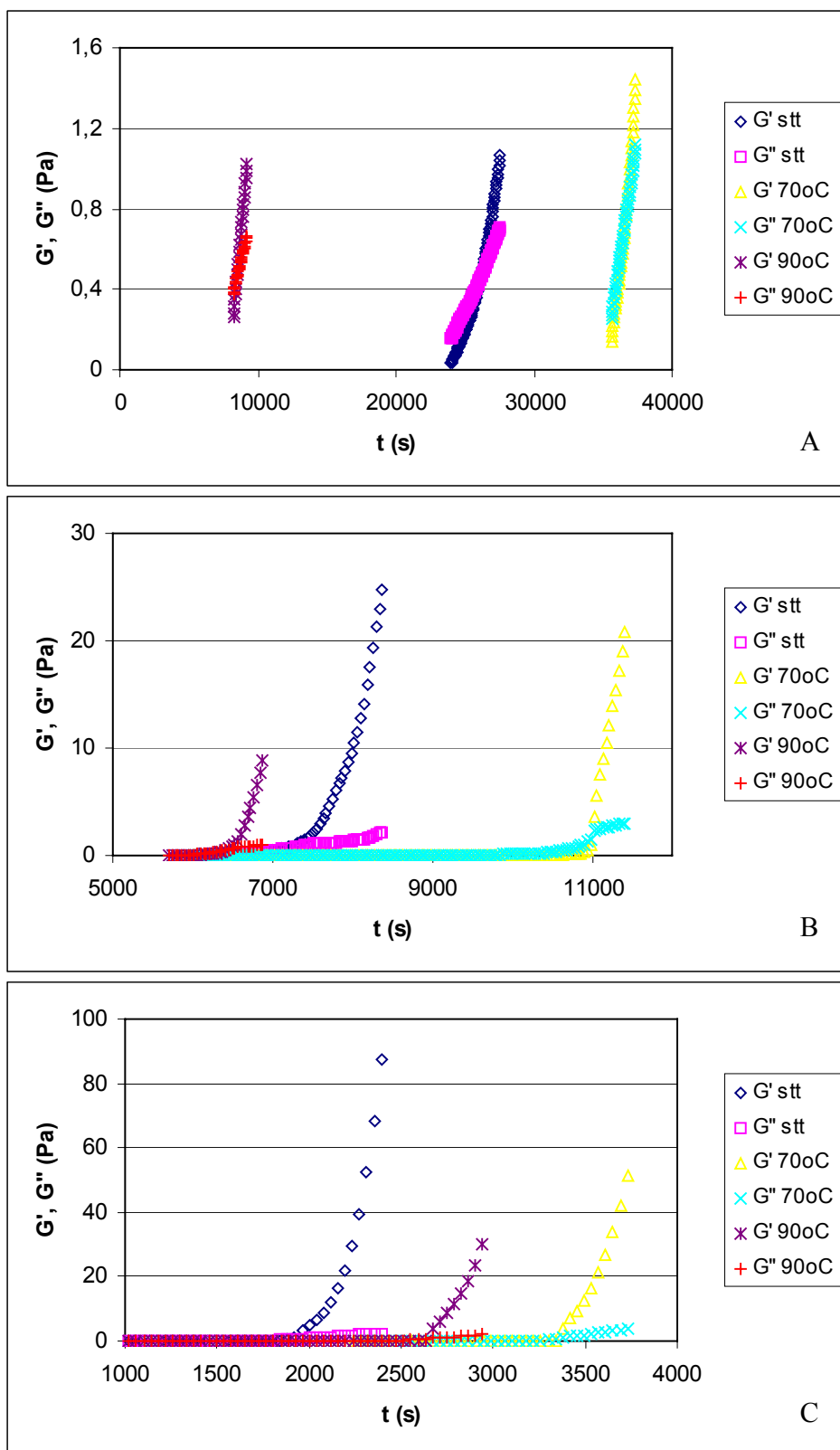


Figura 4. Cinética de gelificação para soluções de gelatina 1% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 4,0 (A); 3,5 (B) e 3,0 (C).



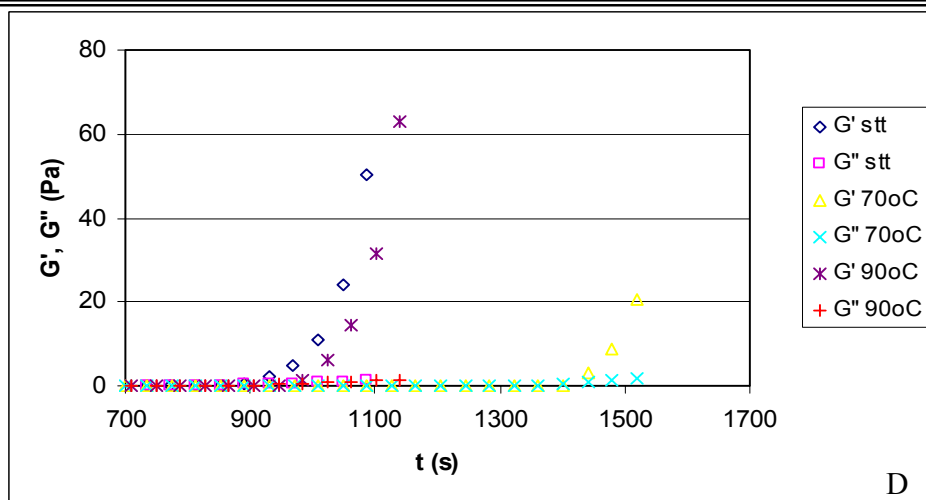


Figura 5. Cinética de gelificação para soluções de gelatina 0,5% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 3,5 (A); 3,0 (B); 2,5 (C) e 2,0 (D).

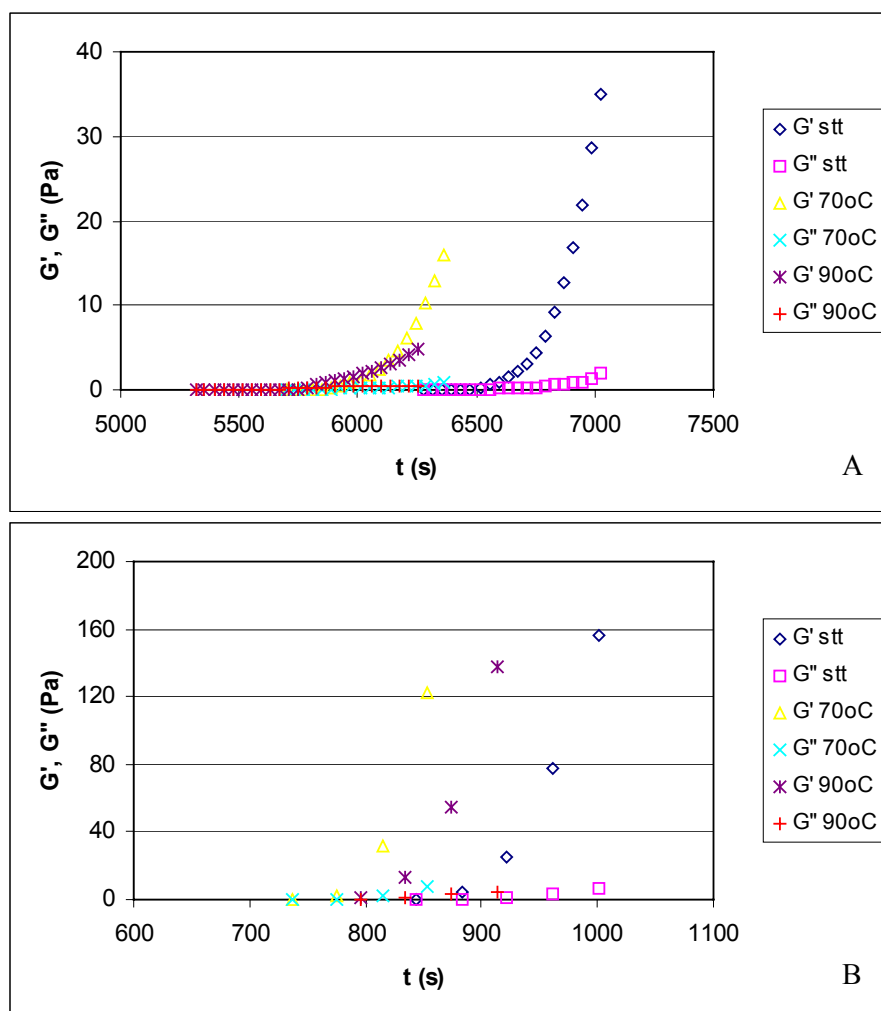


Figura 6. Cinética de gelificação para soluções de gelatina 0,2% submetidas a diversos tratamentos com pHs finais de 2,5 (A) e 2,0 (B).

Tabela 2. Valores de pH no ponto de gel das soluções de gelana preparadas com diferentes concentrações de GDL e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença não significativa entre as médias ($p < 0,05$)

pH	tt	concentração		
		1%	0,5%	0,2%
4,0	stt	$4,30 \pm 0,10^a$	-	-
	70°C	$4,75 \pm 0,10^b$	-	-
	90°C	$4,60 \pm 0,10^b$	-	-
3,5	stt	$4,25 \pm 0,10^a$	$3,50 \pm 0,10^a$	-
	70°C	$4,50 \pm 0,15^b$	$3,50 \pm 0,10^a$	-
	90°C	$4,55 \pm 0,15^b$	$3,70 \pm 0,10^b$	-
3,0	stt	$4,10 \pm 0,15^a$	$3,25 \pm 0,15^c$	-
	70°C	$4,40 \pm 0,20^b$	$3,00 \pm 0,10^d$	-
	90°C	$4,40 \pm 0,20^b$	$3,20 \pm 0,15^c$	-
2,5	stt	-	$3,10 \pm 0,10^d$	$2,75 \pm 0,15^a$
	70°C	-	$2,85 \pm 0,10^e$	$2,70 \pm 0,10^a$
	90°C	-	$2,90 \pm 0,10^e$	$2,70 \pm 0,15^a$
2,0	stt	-	$2,85 \pm 0,10^e$	$2,65 \pm 0,15^a$
	70°C	-	$2,75 \pm 0,10^e$	$2,65 \pm 0,10^a$
	90°C	-	$2,85 \pm 0,10^e$	$2,60 \pm 0,15^a$

Tabela 3. Tempo (s) para alcançar o ponto de gel das soluções de gelana preparadas com diferentes concentrações de GDL e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença não significativa entre as médias ($p < 0,05$)

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,5%	0,2%
4,0	stt	3848 ± 215^a	-	-
	70°C	449 ± 18^b	-	-
	90°C	676 ± 23^c	-	-
3,5	stt	1403 ± 93^d	26232 ± 100^a	-
	70°C	343 ± 25^e	9336 ± 1184^b	-
	90°C	393 ± 0^e	37152 ± 746^c	-
3,0	stt	536 ± 21^f	6967 ± 220^d	-
	70°C	168 ± 0^g	6146 ± 429^e	-
	90°C	175 ± 4^g	11479 ± 647^f	-
2,5	stt	-	1906 ± 21^g	6666 ± 6^a
	70°C	-	2785 ± 164^h	5921 ± 42^b
	90°C	-	3328 ± 69^h	5959 ± 245^b
2,0	stt	-	917 ± 38^j	906 ± 32^c
	70°C	-	1051 ± 95^j	775 ± 0^d
	90°C	-	1287 ± 215^j	790 ± 6^d

O tempo de gel, para um mesmo pH, diminuiu com o aumento da concentração de polímero, com exceção de pH 2,0, uma vez que a altas concentrações, as cadeias estão mais próximas umas das outras, aumentando a probabilidade de agregação e formação de zonas de junção em relação a sistemas com baixas concentrações. Observou-se também que, para uma mesma concentração e mesmo tratamento, existe uma correlação linear entre o tempo de gel e o pH final do gel, conforme pode ser melhor visualizado na Tabela 4. No caso dos sistemas de concentração 0,2%, os parâmetros apresentados são apenas uma estimativa, uma vez que só havia dois pontos para a determinação da curva. Os dados apresentados mostram que t_g tende a diminuir com a diminuição do pH. A partir desses dados, seria possível, a princípio, prever o tempo de gel para as soluções de gelatina de concentração 1% em pHs 2,5 e 2,0, dados esses que não puderam ser obtidos experimentalmente. Entretanto, os valores calculados são negativos. Procedendo-se da mesma forma para as soluções que não formaram géis auto-sustentáveis, obtêm-se valores de tempo de gel relativamente curtos (de 5 a 7h), fato que não se verificou na prática. Conseqüentemente, conclui-se que não é possível extrapolar os dados para se obter uma estimativa dos pontos de gel não determinados experimentalmente.

Tabela 4. Parâmetros da equação $t_g = a.pH + b$ para as soluções de gelatina submetidas a diferentes tratamentos térmicos. *: estimativa dos parâmetros da equação

t.t.	concentração								
	1%			0,5%			0,2%*		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
stt	3312,2	-9663	0,93	16201	-35546	0,79	11521	-22136	1
70°C	500,7	-1337,3	0,99	23149	-50348	0,82	10291	-19807	1
90°C	280,59	-661,6	0,98	5643,4	-10689	0,98	10337	-19883	1

A diminuição do tempo de gel pelo abaixamento do pH pode ser explicada pelo fato de que a habilidade de agregação das moléculas de gelana aumenta com a diminuição do pH. O efeito do pH sobre a agregação intermolecular não pode ser interpretado como análogo ao efeito da diminuição da repulsão eletrostática, como ocorre com a adição de cátions. Atribui-se a habilidade de agregação das cadeias de gelana a baixos pHs à densidade de carga na cadeia. O grupo carboxílico presente nas cadeias do polissacarídeo é um grupo ácido fraco, e o seu grau de dissociação em sistemas aquosos é dominado pela constante de dissociação. Quanto menor o pH, menor a fração de grupos carboxílicos dissociada, ou seja, as cadeias de gelana se tornam um polieletrólito menos aniônico. Desse modo, o efeito do pH seria substancialmente diferente do efeito da adição de cátions, como K^+ e Na^+ . O primeiro altera a natureza da cadeia de gelana, enquanto o último afeta as condições do meio. Espera-se que as cadeias menos aniônicas se agreguem mais facilmente devido à menor repulsão eletrostática, e esse efeito de redução, causado pela mudança na natureza das cadeias, pode ser maior que o promovido pela adição de cátions (Horinaka et al., 2004b).

Além disso, o pH também afeta a mobilidade das cadeias de gelana, a qual diminui com o decréscimo do pH. Como já afirmado, as cadeias de gelana se tornam menos aniônicas à medida que o pH diminui, e a redução da repulsão eletrostática entre segmentos intramoleculares pode resultar no impedimento da expansão da cadeia (Horinaka et al., 2004a, b). Quanto menor a mobilidade, maior a facilidade de agregação e, conseqüentemente, menor o tempo para que ocorra o ponto de gel.

A análise das Figuras 4 – 6 e da Tabela 3 permite observar que, com exceção das soluções de concentração 0,5% em pHs 2,5 e 2,0, a submissão das amostras a tratamento térmico diminuiu o tempo para atingir o ponto de gel e este variou pouco com a

temperatura do tratamento. O tratamento térmico induz à transição conformacional das moléculas de gelana. Como as soluções são resfriadas a 25°C antes da acidificação, as moléculas provavelmente readquirem a conformação helicoidal, independentemente da temperatura aplicada no tratamento térmico. No entanto, diferentes temperaturas alteram o grau de energia das moléculas que podem, assim, se reagruparem no estado helicoidal de maneira diversa. A alteração do grau de energia parece facilitar a agregação das duplas-hélices formadas, refletindo-se na diminuição do tempo do ponto de gel em relação às soluções não submetidas a tratamento térmico.

Uma vez que a gelana no estado seco (pó) existe como dupla-hélice (Morris et al., 1996; Yoshida e Takahashi, 1993), confirma-se o modelo fibroso para a agregação desse polissacarídeo. Isso porque as soluções não submetidas a tratamento térmico não passaram por transição conformacional e, portanto, não possuem cadeias simples flexíveis que seriam responsáveis pela ligação entre as zonas de junção, conforme descrito no modelo de domínios. Esses resultados são ainda confirmados pelos estudos de Gunning et al. (1996) e Ikeda et al. (2004), em que imagens de microscopia de força atômica sugerem agregação fibrilar tanto para géis de gelana formados por adição de cátions, como para géis acidificados por GDL.

Segundo Horinaka et al. (2004b) a transição conformacional não é afetada significativamente pelo pH da solução, como o é pela adição de cátions, porém a forma helicoidal é influenciada pelo pH. Os resultados experimentais aqui apresentados parecem indicar que à medida que se diminui o pH, o efeito provocado por ele supera ou mesmo anula o efeito da temperatura, deixando de haver diferenças significativas no tempo de gel entre os diferentes tratamentos térmicos.

O pH em que se dá o ponto de gel é um reflexo da taxa de reação do sistema. Desse modo, amostras de mesma concentração de polímero e de GDL (mesmo pH final) que apresentam ponto de gel em um pH mais elevado, possuem maior taxa de reação, o que leva à diminuição do tempo em que ocorre a intersecção de G' e G'' . Isso pode ser comprovado analisando-se os dados das Tabelas 2 e 3. De modo geral, à medida que a concentração de GDL aumenta e a amostra é submetida a tratamento térmico, aumenta a diferença entre o pH do ponto de gel e o pH final do gel, ou seja, aumenta a taxa de reação. A alteração do pH influencia o processo de agregação, enquanto a aplicação de tratamento térmico exerce efeito sobre a transformação das moléculas em sítios de ligação potencialmente ativos. No caso da taxa de reação, esses efeitos parecem ser cooperativos, mas a temperatura de tratamento térmico (70 ou 90°C) tende a exercer efeito secundário sobre esse parâmetro. Nas soluções de concentrações menores em pH final mais baixo, a submissão ou não da amostra a tratamento térmico deixa de ser significativa, de modo que a concentração também constitui um fator a ser considerado na análise da taxa de reação.

Uma análise mais apurada da taxa de reação do sistema pode ser feita com base na evolução do módulo complexo (G^*) do sistema em função do tempo reduzido (t/t_g). A normalização do tempo em relação ao tempo de gel permite observar o efeito cinético do processo em relação às diferentes condições (pH, tratamento térmico, temperatura). As Figuras 7A– C mostram a evolução de G^* em função do tempo reduzido para cada uma das concentrações de gelatina para os diferentes pHs e tratamentos.

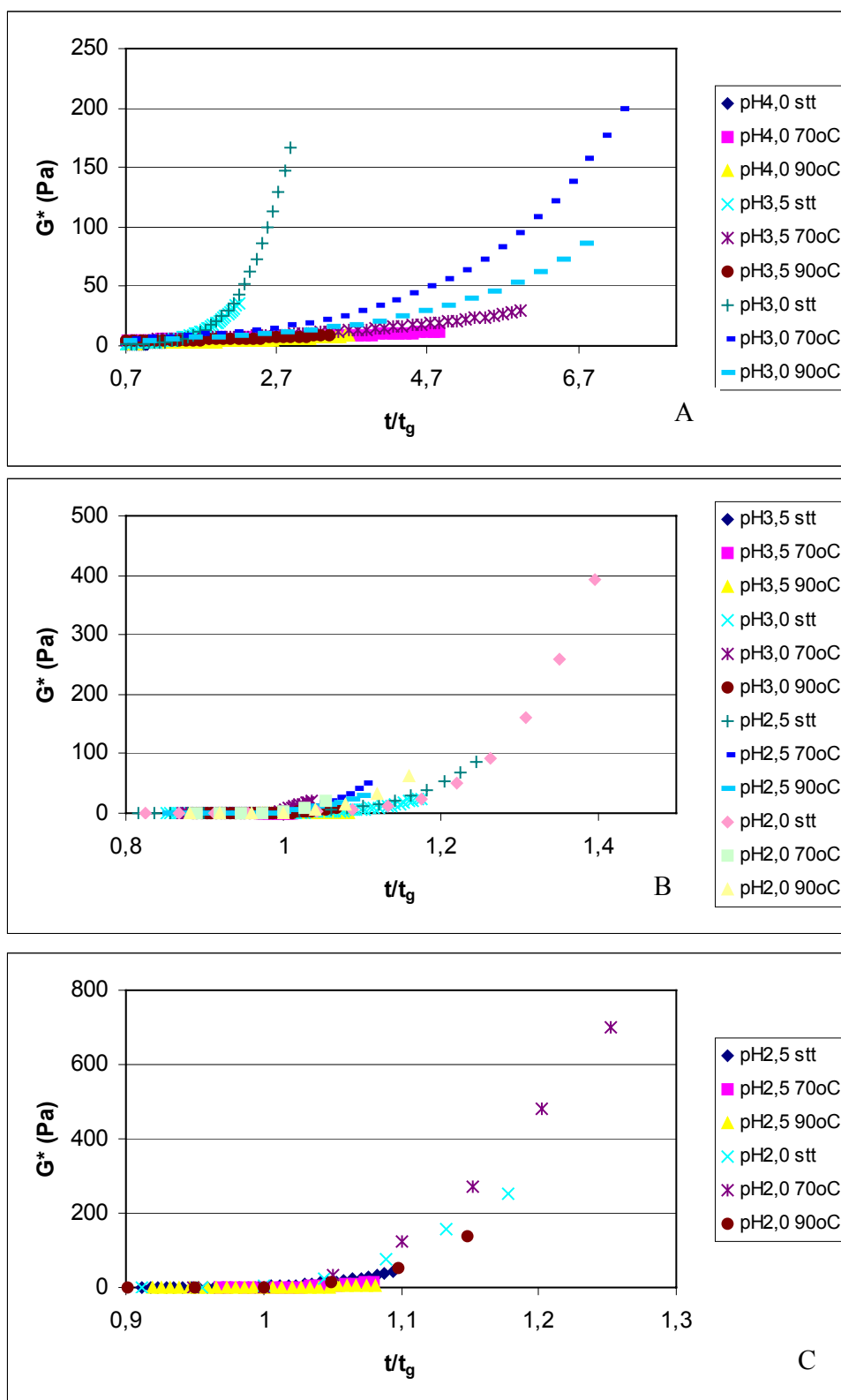


Figura 7. Gráfico do módulo complexo (G^*) em função de (t/t_g) para a solução de gelatina 1% (A); 0,5% (B); 0,2% (C).

Apesar de não ter sido possível ajustar as curvas obtidas a um modelo cinético, de modo que a constante de reação pudesse ser quantificada, a análise dos gráficos apresentados permite observar que para a concentração de 1% podem-se distinguir três padrões de gelificação: o de maior taxa de agregação, constituído pelas soluções sem tratamento térmico em pHs 4,0; 3,5 e 3,0; o de taxa intermediária, formado pelas soluções submetidas a tratamento térmico (70 e 90°C) em pH 3,0 e a submetida a tratamento térmico a 70°C em pH 3,5; e o de menor taxa de agregação, constituído pelas demais soluções. O ponto em que G^* diverge a infinito indica o momento a partir do qual passa a haver agregação efetiva da amostra, ou seja, o ponto em que o sistema adquire características pronunciadas de sólido. No entanto, a análise da Figura 7A permite observar que a aplicação de tratamento térmico, bem como o abaixamento do pH, que deveriam favorecer a agregação, tornam maior o valor de t/t_g em que se dá o aumento pronunciado de G^* . Maiores valores de t/t_g indicam que a agregação real da amostra ocorre em tempo mais distante daquele determinado para o ponto de gel segundo o critério de intersecção de G' e G'' . No entanto, a ocorrência de ponto de gel deveria refletir justamente o ponto em que passa a ocorrer agregação efetiva do sistema, ou seja, o valor de t/t_g em que G^* diverge a infinito deveria ser igual a ou próximo de 1,0. Dessa forma, percebe-se que, para as amostras de gelatina de concentração 1%, o critério de determinação do ponto de gel a partir da intersecção de G' e G'' não é válido. Nesse caso, como a concentração é bastante alta, as colisões entre as moléculas são favorecidas, mas o encontro entre elas não necessariamente leva à agregação. Nessas amostras, o fato de se ter G' maior que G'' parece refletir o aumento do número de colisões entre as moléculas devido à alta concentração do sistema, não indicando, de fato, o grau de agregação do mesmo e outros critérios de determinação do ponto de gel deveriam ser investigados.

Para as amostra de concentrações de 0,5% e 0,2%, no entanto, não se observou claramente uma distinção referente à taxa de reação das diferentes soluções, e o valor de t/t_g em que se deu o aumento pronunciado de G^* foi próximo de 1,0, ou seja, o critério adotado para a determinação do ponto de gel se aplica a soluções de gelana nessas concentrações. Os resultados obtidos evidenciam que o efeito cinético, e, conseqüentemente, a determinação do critério mais adequado para caracterizar o ponto de gel, mais do que dependente do pH ou do tratamento térmico, é afetado pela concentração do sistema.

2. PROPRIEDADES MECÂNICAS, CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) E MICROESTRUTURA

A aplicação bem sucedida da gelana como um agente gelificante para propiciar as propriedades de textura desejadas nos alimentos depende de um amplo entendimento das relações entre as propriedades mecânicas e as interações entre os agentes formadores em nível molecular (Tang et al., 1995). As propriedades de textura dos géis de gelana estão relacionadas à sua capacidade de retenção de água e à sua microestrutura (Mao et al., 2001).

Os géis auto-sustentáveis, independentemente da concentração, pH e tratamento, não apresentaram sinerese. Essa característica foi previamente relatada para géis de gelana 1% formados pela adição de cálcio (Mao et al., 2001), que não apresentaram nenhum sinal de sinerese mesmo após estocagem por 60 dias. A ausência de sinerese é um indício da estabilidade da estrutura dos géis de gelana com relação à retenção de água e pode ser uma característica bastante vantajosa dos géis de gelana comparados aos géis de outros polissacarídeos, como os de carragena e alginato.

As Figuras 8 – 10 mostram os resultados de tensão e deformação de ruptura e WHC para os géis de gelana nas diversas concentrações, pHs e tratamentos térmicos. Soluções de concentração 0,5% em pH 4,0 não formam géis auto-sustentáveis, enquanto os de concentração 0,2% não o fazem em pHs 4,0, 3,5 e 3,0, indicando a influência da concentração sobre a gelificação da goma gelana. A tensão de ruptura tende a aumentar com a diminuição do pH e, para os géis de concentração 0,5% e 0,2%, atinge seu máximo em pH 2,0; para os de concentração 1%, esse pico ocorre em pH 2,5. Nesse último caso, a dureza do gel em pH 2,0 é equiparável à que se apresenta em pH 3,5. Além disso, a força dos géis tende a aumentar com a aplicação de tratamento térmico antes da adição de GDL e

diminuir quando este é realizado depois da acidificação em relação aos géis não submetidos a tratamento térmico.

A deformação de ruptura não obedece a um padrão tão claro como a tensão de ruptura, mas algumas tendências podem ser observadas: ela diminui nas amostras de concentração 1% submetidas a tratamento térmico antes da acidificação (a); em géis de concentração 0,5%, essa diferenciação não é tão evidente e a 0,2% os géis que se deformam menos antes da ruptura são os submetidos a tratamento térmico depois da acidificação (d).

A capacidade de retenção de água (WHC) diminui com o decréscimo do pH nos géis de gelatina de concentração 1% e 0,5%, mas nesses últimos a variação é muito mais acentuada. A aplicação de tratamento térmico antes ou depois da acidificação, bem como a temperatura do mesmo não se mostraram como fatores que mais influenciaram o comportamento dessas amostras em relação à capacidade de retenção de água. Já a 0,2%, essa tendência se inverte e a WHC aumenta com a diminuição do pH e tende a ser maior nos géis submetidos a tratamento térmico antes da acidificação.

As Tabelas 5 – 7 mostram a influência da concentração apenas para os pHs 2,5 e 2,0, que são os valores de pH em que foi possível obter géis auto-sustentáveis em todas as concentrações. A tensão de ruptura aumenta com o aumento da concentração em ambos os pHs. Em pH 2,5, a deformação de ruptura diminui com o decréscimo da concentração nos géis não submetidos a tratamento térmico e nos submetidos a ele depois da acidificação. Em pH 2,0, a deformabilidade dos géis aumenta com a diminuição da concentração nas amostras submetidas a tratamento térmico antes da adição de GDL e tende a diminuir nos géis submetidos a tratamento térmico depois da acidificação. A capacidade de retenção de água em ambos os pHs tende a diminuir com a diminuição da concentração.

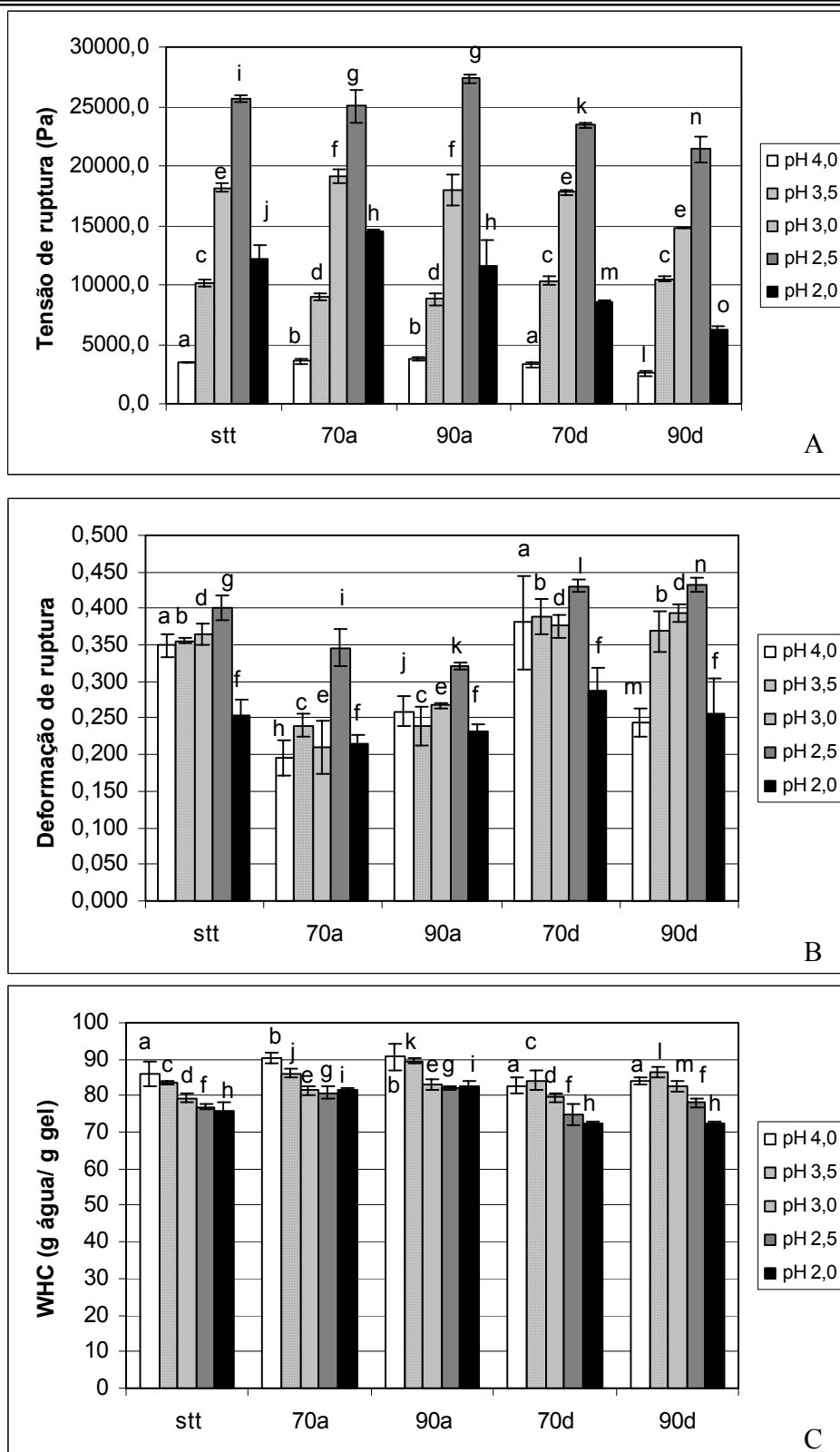


Figura 8. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelana 1%. Barras com letras iguais não apresentam valores com diferenças significativas entre si ($p < 0,05$).

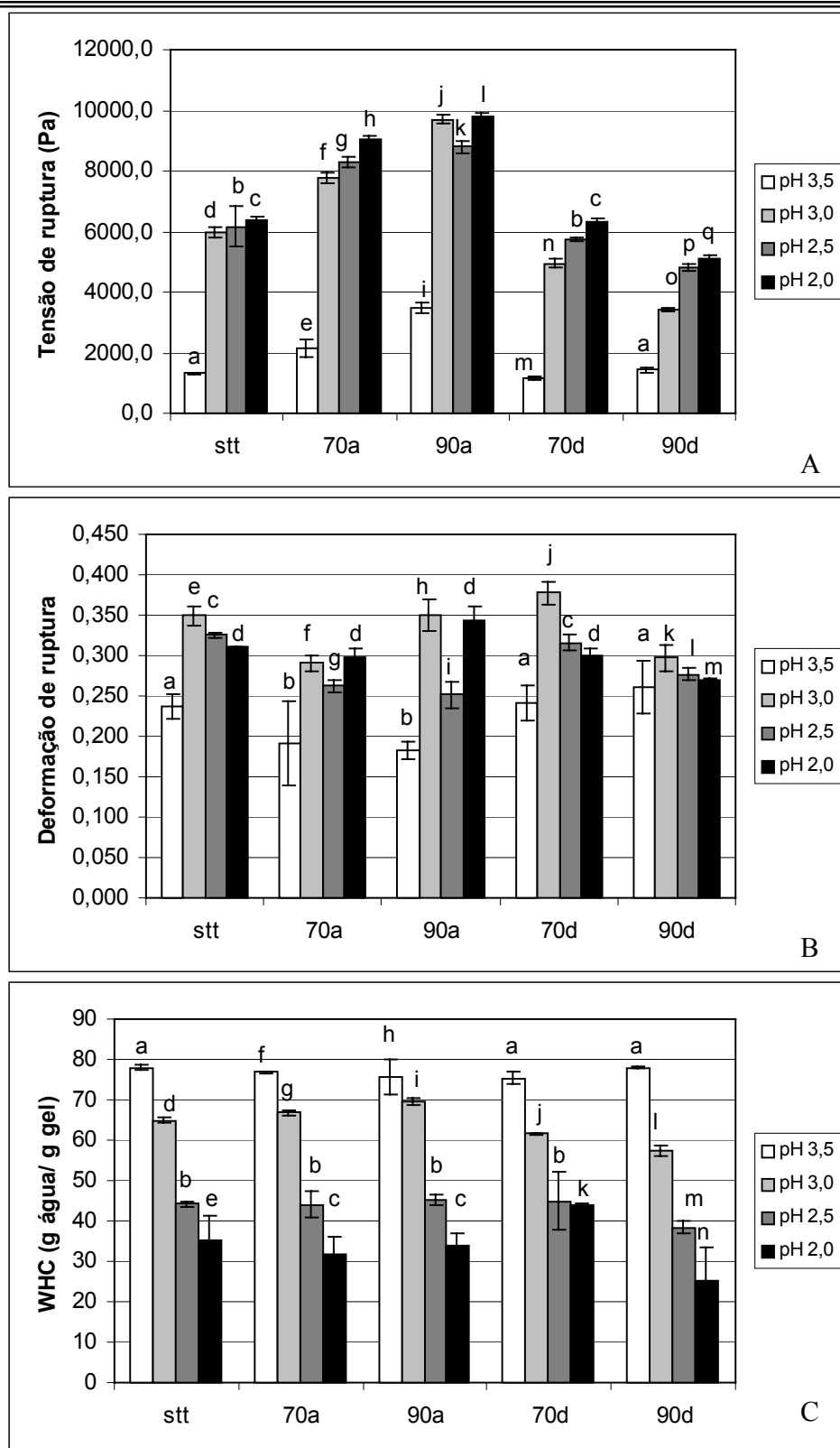


Figura 9. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelana 0,5%. Barras com letras iguais não apresentam valores com diferenças significativas entre si ($p < 0,05$)

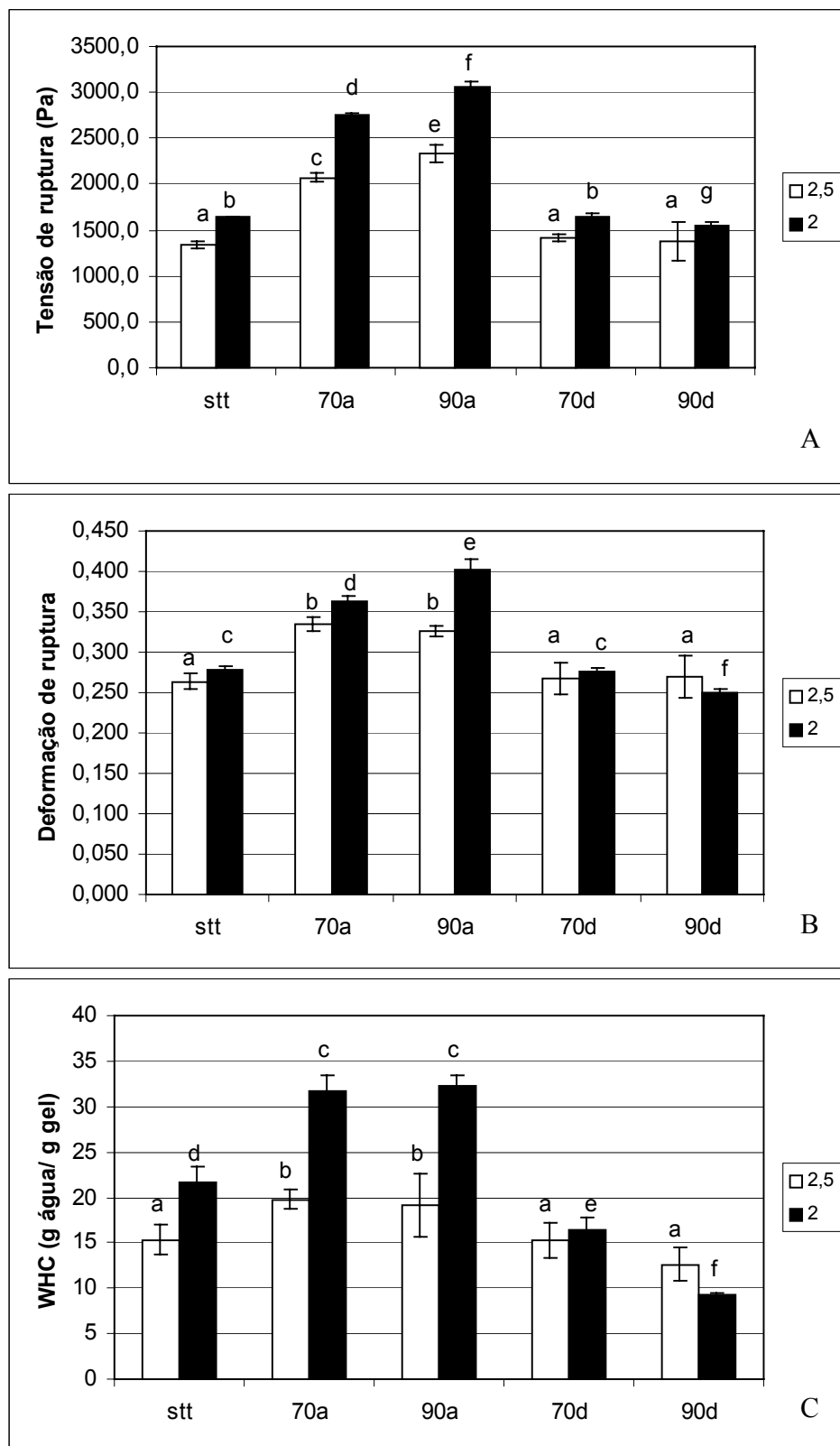


Figura10. Tensão de ruptura (A), deformação de ruptura (B) e capacidade de retenção de água (C) dos géis de gelatina 0,2%. Barras com letras iguais não apresentam valores com diferenças significativas entre si ($p < 0,05$).

Tabela 5. Tensão de ruptura (Pa) dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,5%	0,2%
2,5	stt	25636,54 ± 310,69	6154,53 ± 663,76	1333,25 ± 35,01
	70a	25046,15 ± 1368,65	6921,06 ± 173,29	2073,44 ± 55,42
	90a	27375,82 ± 360,09	8787,57 ± 188,24	2335,18 ± 88,50
	70d	23425,24 ± 196,40	5751,81 ± 65,40	1414,70 ± 36,35
	90d	21385,27 ± 1032,47	4802,13 ± 110,51	1378,93 ± 215,23
2,0	stt	12173,31 ± 1159,80	6362,54 ± 122,07	1637,93 ± 14,49
	70a	14521,51 ± 145,07	9071,63 ± 93,10	2761,57 ± 18,05
	90a	11595,40 ± 2197,32	9805,70 ± 87,16	3063,68 ± 58,70
	70d	8064,60 ± 73,19	6299,56 ± 109,15	1652,65 ± 25,59
	90d	6256,40 ± 256,20	5129,15 ± 83,58	1555,77 ± 26,74

Tabela 6. Deformação de ruptura dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,5%	0,2%
2,5	stt	0,400 ± 0,017	0,325 ± 0,003	0,264 ± 0,010
	70a	0,346 ± 0,025	0,263 ± 0,008	0,335 ± 0,008
	90a	0,321 ± 0,006	0,251 ± 0,016	0,326 ± 0,006
	70d	0,431 ± 0,008	0,316 ± 0,010	0,268 ± 0,020
	90d	0,433 ± 0,010	0,277 ± 0,007	0,269 ± 0,025
2,0	stt	0,253 ± 0,023	0,310 ± 0,002	0,278 ± 0,004
	70a	0,216 ± 0,011	0,297 ± 0,011	0,362 ± 0,007
	90a	0,231 ± 0,011	0,343 ± 0,019	0,403 ± 0,012
	70d	0,323 ± 0,032	0,300 ± 0,009	0,277 ± 0,005
	90d	0,255 ± 0,050	0,270 ± 0,001	0,250 ± 0,005

Tabela 7. Capacidade de retenção de água (g água/ g gel) dos géis de gelana submetidos aos diversos tratamentos térmicos em função da concentração em pHs 2,5 e 2,0

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,5%	0,2%
2,5	stt	77,03 ± 0,77	44,13 ± 0,83	15,33 ± 1,60
	70a	80,90 ± 1,80	44,11 ± 3,34	19,80 ± 1,10
	90a	82,08 ± 0,54	45,31 ± 1,23	19,06 ± 3,50
	70d	74,81 ± 2,95	44,84 ± 7,16	15,19 ± 1,95
	90d	78,18 ± 1,26	38,46 ± 1,37	12,62 ± 1,86
2,0	stt	75,94 ± 2,28	35,12 ± 6,23	21,56 ± 1,74
	70a	81,41 ± 0,76	31,73 ± 4,27	31,70 ± 1,68
	90a	82,82 ± 1,17	33,74 ± 3,33	32,20 ± 1,17
	70d	72,30 ± 0,82	43,98 ± 0,37	16,46 ± 1,40
	90d	72,42 ± 0,63	25,25 ± 8,18	9,31 ± 0,22

2.1. Efeito do tratamento térmico

2.1.1. Tensão de ruptura

Para cada concentração e pH, a tensão de ruptura tende a aumentar com o tratamento térmico antes da acidificação e a diminuir com o tratamento térmico depois da acidificação quando comparados ao gel não submetido a tratamento térmico. A tensão de ruptura reflete a força do gel (maiores tensões de ruptura correspondem a géis mais fortes) e se relaciona com o grau de ligações na sua estrutura (Tang et al., 1998). Dessa forma, a partir dos resultados obtidos, é possível notar que a transição conformacional das moléculas de gelana no tratamento térmico antes da acidificação foi responsável pelo fortalecimento da estrutura. Isso se deve provavelmente ao fato de que as cadeias no estado desordenado, ao se reestruturarem em duplas-hélices, o fazem de modo a formar filamentos mais densos

do que os das soluções não submetidas a tratamento térmico ou submetidas a ele depois da acidificação. Estudo de Yoshida e Takahashi (1993) revela que o tamanho dos filamentos varia com o tratamento térmico a temperaturas acima da de transição gel – sol (30 - 50°C), sendo que a estabilidade e o tamanho dos agregados aumenta com o tratamento térmico por 20 – 30 minutos a 70°C. Para os géis de concentração 0,2% e 0,5% a força dos géis submetidos a tratamento térmico a 90°C é maior do que os tratados a 70°C, indicando que a transição conformacional a temperaturas mais altas deve formar um maior número de cadeias elasticamente ativas, o que, conseqüentemente, resulta em filamentos mais densos. Esse efeito, no entanto, não é observado nos géis de concentração 1%, o que revela que, em concentrações mais altas, a densidade dos filamentos é determinada primariamente pela quantidade de duplas-hélices envolvidas, enquanto a sua conformação parece ter um efeito secundário.

Já em relação à diminuição da força do gel pelo aquecimento após o equilíbrio, percebe-se, pela análise das Figuras 8A – 10A, que maiores temperaturas tendem a diminuir mais a tensão de ruptura dos géis. Esse mesmo fenômeno de diminuição da força do gel pelo aquecimento no pH de equilíbrio já tinha sido observado para géis de gelana acidificados com HCl (Moritaka et al., 1995). Estudo realizado por Fukada et al. (2002) mostrou que a fração mássica das duplas-hélices de géis de gelana formados por adição de cátions diminui com o aquecimento. Conseqüentemente, a densidade dos filamentos que formam a estrutura também deve diminuir, o que explicaria a redução da tensão de ruptura dos géis. Além disso, uma vez que as moléculas de gelana nesses géis não passaram por transição conformacional, as ligações entre as duplas-hélices podem ser menos termoestáveis, sendo que algumas delas se romperiam durante o aquecimento. No entanto, apesar de a força dos géis diminuir com o tratamento térmico após a acidificação, eles não

passaram a sol após o aquecimento, indicando sua termoirreversibilidade, ao contrário do que ocorre com os géis formados pela adição de cátions monovalentes, em que as zonas de junção formadas são completamente desfeitas sob reaquecimento a 50°C (Miyoshi et al., 1995). Os géis de gelana acidificados apresentam, portanto, comportamento semelhante ao de géis formados pela adição de cátions divalentes, que são termoirreversíveis e mais fortes que os formados pela adição de cátions monovalentes (Miyoshi et al., 1995; Miyoshi et al., 1994). A força dos géis de gelana 1% acidificados lentamente com GDL se equipara, inclusive, à dos géis formados pela adição de íons cálcio no estudo de Mao et al. (2001). O mecanismo de diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos das moléculas de gelana causada pela adição de cátions é diferente para íons mono- e divalentes. Como os géis acidificados se assemelham mais, em termos de propriedades reológicas, aos formados pela adição de cátions divalentes, e sendo o hidrogênio um íon monovalente, confirma-se que a diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos seria causada não por um efeito de neutralização de cargas, mas pela mudança na natureza das cadeias, efeito esse que pode, inclusive, ser maior que o promovido pela adição de cátions (Horinaka et al., 2004b), conforme já discutido no capítulo de Cinética de Gelificação (item 1 – Resultados e Discussão).

As Figuras 11 e 12 mostram imagens de microscopia SEM para géis de gelana 1% em pHs 3,0 e 2,5, respectivamente e confirmam a discussão exposta acima sobre a força dos géis de gelana analisados.

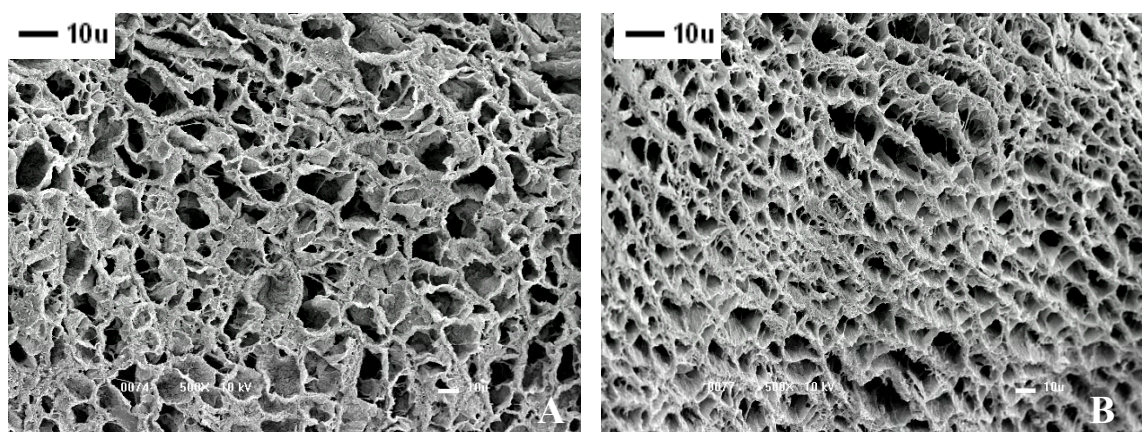


Figura 11. Micrografias SEM de géis de gelatina 1% em pH final 3,0 sem tratamento térmico (A) e submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação (B). Imagens magnificadas 500x.

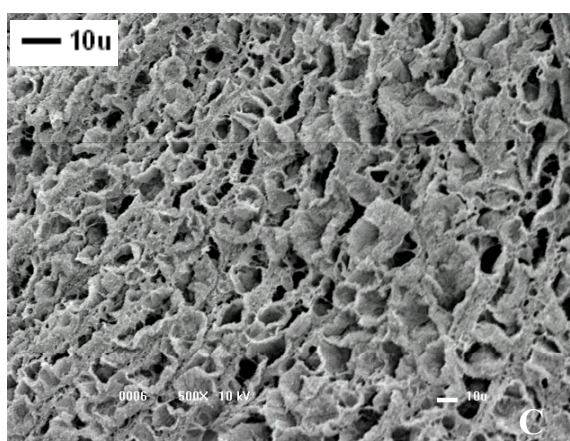
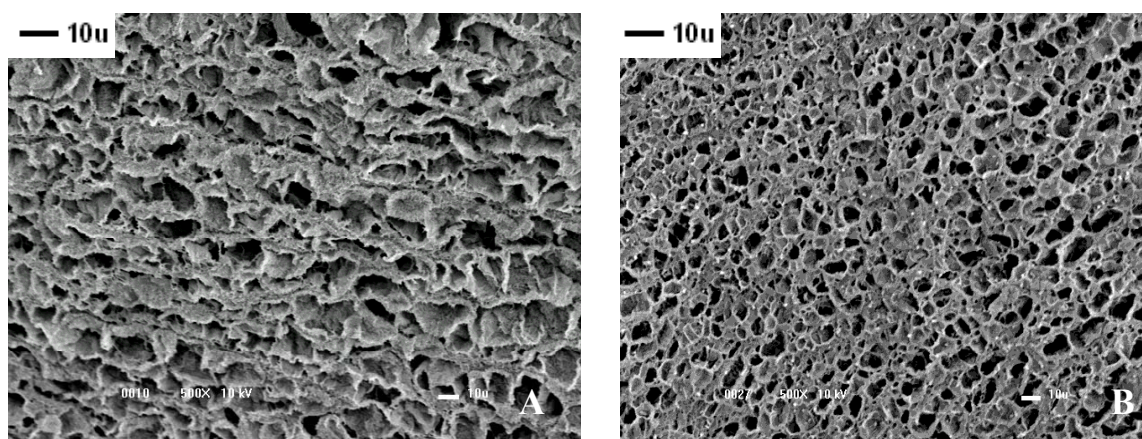


Figura 12. Micrografias SEM de géis de gelatina 1% em pH final 2,5 sem tratamento térmico (A), submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação (B) e submetido a tratamento térmico a 70°C/ 30 min depois do equilíbrio (C). Imagens magnificadas 500x.

Na Figura 11 é possível observar como o tratamento térmico antes da acidificação leva a uma estrutura mais uniforme e de poros menores (mais densamente ligada) em relação à amostra não submetida a tratamento térmico. Na Figura 12 é possível ainda observar o efeito do tratamento térmico após o equilíbrio de pH. Percebe-se claramente que a estrutura do gel em (C) é menos homogênea que a de (A), o que certamente resulta na diminuição da força do gel.

2.1.2 Deformação de ruptura

De modo geral, com exceção dos géis de concentração 0,2%, a um aumento na tensão de ruptura correspondeu uma diminuição da deformação de ruptura (Figuras 8 – 10), ou seja, géis mais fortes são também mais quebradiços (não se deformam muito antes de se romperem). Isso porque géis mais fortes apresentam filamentos mais densos e, conseqüentemente, mais rígidos e, portanto, são menos deformáveis. Como os géis submetidos a tratamento térmico antes da acidificação são os mais fortes, eles tendem a ser também os mais quebradiços, ao passo que os géis aquecidos após o equilíbrio tendem a ser os mais elásticos.

Já para os géis de concentração 0,2%, o que provavelmente ocorre é que, devido à baixa concentração, a transição conformacional não provocaria um aumento na densidade dos filamentos, que são poucos. Ela criaria sim, cadeias elasticamente ativas, ou seja, sítios potenciais de ligação, o que poderia promover a formação de uma cadeia mais extensamente ramificada. Conseqüentemente, as regiões mais fracas da estrutura se tornariam menos numerosas e a carga aplicada se distribuiria, então, de forma mais homogênea e, por isso, a deformação de ruptura aumenta. Já em relação aos géis não submetidos a tratamento térmico ou aquecidos após a acidificação, esse fenômeno não

ocorre e eles se apresentam mais quebradiços, devido à concentração da carga aplicada sobre as regiões mais fracas da estrutura, que seriam mais numerosas do que nos géis submetidos a tratamento térmico antes da acidificação, conforme discutido acima.

2.1.3 Capacidade de Retenção de Água

As Figuras 8C – 10C mostram que a WHC dos géis de gelana, para uma mesma concentração e pH, não apresentou grande variação, exceção feita aos géis 0,2% em pH 2,0.

Estudo realizado por Tang et al. (1998) mostra que os géis de gelana formados por adição de cálcio, após serem submetidos a ensaios de relaxação de tensões, diminuíram de tamanho. Quando as amostras foram colocadas em água destilada por 2h, a geometria inicial foi restaurada e um ensaio de relaxação posterior apresentou resultado idêntico ao primeiro. Isso indica que a água nos géis estaria presente principalmente na forma de água livre, como também afirma Ohtsuka e Watanabe (1996), e esse parece ser o caso também dos géis de gelana acidificados com GDL. Dessa forma, explica-se o fato de os diversos tratamentos não afetarem drasticamente a WHC, uma vez que, independentemente do tratamento, a água continua majoritariamente na forma de água livre.

No entanto, nota-se a partir das Figuras 8C – 10C que a WHC dos géis que passaram por transição conformacional antes da acidificação é ligeiramente maior. Yoshida e Takahashi (1993) afirmam que a quantidade de água ligada nos géis aumenta com o tempo e a temperatura do tratamento térmico.

Géis de gelana são sistemas bifásicos, que consistem de 98-99% de água envolvendo uma matriz de cadeias ou conjuntos de cadeias de polímero interligadas. Conseqüentemente, a estrutura se parece com uma esponja, mas os poros dos géis são bem pequenos, da ordem de 1,0 – 10,0µm. A água é retida nos poros da estrutura principalmente

através de forças capilares. O tamanho dos poros e a força da matriz dependem da composição do gel e, provavelmente, do seu modo de preparo (Tang et al., 1998) e isso pode ser observado nas micrografias apresentadas (Figuras 11 e 12).

Dessa forma, o tratamento a que o gel foi submetido, apesar de alterar a densidade e a força dos filamentos que formam a estrutura, parece não influenciar fortemente o tamanho dos poros do gel, o que é confirmado pelas Figuras 11 – 12. No entanto, no caso dos géis de concentração mais baixa (0,2%), o tratamento térmico antes da acidificação seria responsável por uma maior ramificação do sistema, conforme discutido para a deformação de ruptura (item 2.1.2), aumentando as forças capilares que retêm a água no interior da estrutura. As forças capilares também são maiores nos géis de concentrações mais altas submetidos a aquecimento antes da acidificação, mas, nesse caso, o aumento é devido ao aumento da densidade dos filamentos, o que acaba por diminuir ligeiramente o tamanho dos poros e, por isso, o efeito de aumento da WHC é bem mais discreto.

Do exposto acima, pode-se concluir que o aumento da WHC dos géis que passaram por transição conformacional é provocado por um efeito combinado do aumento da quantidade de água ligada nas matrizes com a magnificação das forças capilares do sistema.

2.2 Efeito do pH

2.2.1. Tensão de ruptura

Para uma mesma concentração e tratamento, a tensão de ruptura dos géis aumenta com a diminuição do pH, com exceção dos géis de gelana 1% em pH 2,0, caso que será discutido posteriormente.

Como já discutido no capítulo de cinética de gelificação, a habilidade de agregação das moléculas de gelana aumenta com a diminuição do pH, devido à diminuição do caráter aniônico das moléculas e também à redução da mobilidade das cadeias, o que favorece a agregação. Estruturas com maior densidade de agregados são mais fortes e isso se reflete no aumento da tensão de ruptura dos géis.

Os resultados obtidos no presente estudo para géis de gelana acidificados com GDL são bastante diversos dos apresentados na literatura para géis formados por acidificação direta (ver itens 2 e 6 – Revisão Bibliográfica). Todos os estudos reportados até o presente, que consideram o pH da solução de gelana, trabalharam com acidificação rápida, ao passo que a acidificação realizada com GDL foi lenta. Géis de gelana acidificados com GDL com pH 2,0 após 48h foram transparentes e não mostraram separação de fase, ao contrário dos resultados obtidos por Moritaka et al. (1995) para os géis acidificados com HCl. Além disso, a tensão de ruptura não diminuiu com o abaixamento do pH (exceção feita aos géis de gelana 1% em pH 2,0), ao contrário, os géis se tornaram significativamente mais fortes, como pode ser observado nas Figuras 8A –10A. Dessa forma, conclui-se que a acidificação controlada e lenta através da adição de GDL consiste em uma excelente alternativa para a obtenção de géis de gelana com características de textura diferenciadas, inclusive e principalmente em sistemas de baixo pH, não obtidas por acidificação direta.

No caso dos géis com 1% de gelana em pH 2,0, a cinética de gelificação foi bastante rápida, não tendo sido possível inclusive a detecção do ponto de gel nos ensaios oscilatórios (ver item 1 – Cinética de Gelificação). O efeito do aumento da taxa de reação é mais pronunciado não só com o abaixamento do pH, mas também com o aumento da concentração e, na condição aqui descrita, parece se ter chegado a um estado crítico, semelhante ao descrito para géis formados pela adição de cátions, em que a tensão de ruptura aumenta até a adição de uma concentração crítica de íons, a partir da qual a força do gel passa a diminuir (Kasapis et al., 1999; Mao et al., 2001; Miyoshi et al., 1994; Nickerson et al., 2003; Ohtsuka e Watanabe, 1996; Tang et al., 1995; Tang et al., 1994).

No caso de géis formados pela adição de cálcio, a concentração crítica de íons corresponde ao estado em que todos os sítios aniônicos nas zonas de junção potenciais estão ocupados por cátions, de forma que se tem a máxima interação na estrutura. Os átomos de oxigênio nos grupos carboxílicos de duplas hélices adjacentes numa estrutura cristalina apontam na direção uns dos outros, mas estão separados por uma distância de cerca de 0,51nm. Nos géis de gelana, um cátion divalente se liga a dois grupos carboxílicos de moléculas adjacentes, formando um sítio de interação, sendo que algumas dessas interações podem formar uma zona de junção. Em concentrações de cátions abaixo do nível crítico, nem todos os sítios aniônicos dos polímeros estão ocupados, podendo ainda acomodar cátions que porventura sejam adicionados, o que levaria ao aumento das ligações na zona de junção. Como resultado, tanto a força como a rigidez do gel aumentam. A máxima força é atingida quando todas as ligações possíveis se formam e o máximo número de zonas de junção é atingido. Quando se tem uma quantidade excessiva de cátions durante a gelificação, eles podem competir pelos sítios de ligação sem que se formem zonas de junção devido a forças repulsivas. Essas forças aumentam com o aumento do excesso de

cátions, diminuindo dessa forma o número de ligações nas zonas de junção (Tang et al., 1995; Tang et al., 1994).

No caso do gel 1% em pH 2,0, esse não é o caso, mesmo porque consiste na situação em que as moléculas de gelana apresentam seu menor caráter aniônico, ou seja, as forças repulsivas do sistema são mínimas, aumentando a tendência de agregação das cadeias e, conseqüentemente, a taxa de reação. O que parece acontecer é que, devido ao fato de a gelificação se dar a uma taxa bastante elevada e de se ter uma concentração de gelana relativamente alta, ocorre agregação local das moléculas e, conseqüentemente, tem-se um enfraquecimento da estrutura. Em concentrações menores, a taxa de reação é menor e as moléculas estão mais distantes umas das outras, o que fornece tempo hábil para que a agregação ocorra não localmente, mas de forma global e, por isso, a força da rede aumenta.

A Figura 13 apresenta imagens de géis de gelana submetidas a tratamento térmico de 70°C/ 30 min em vários pHs.

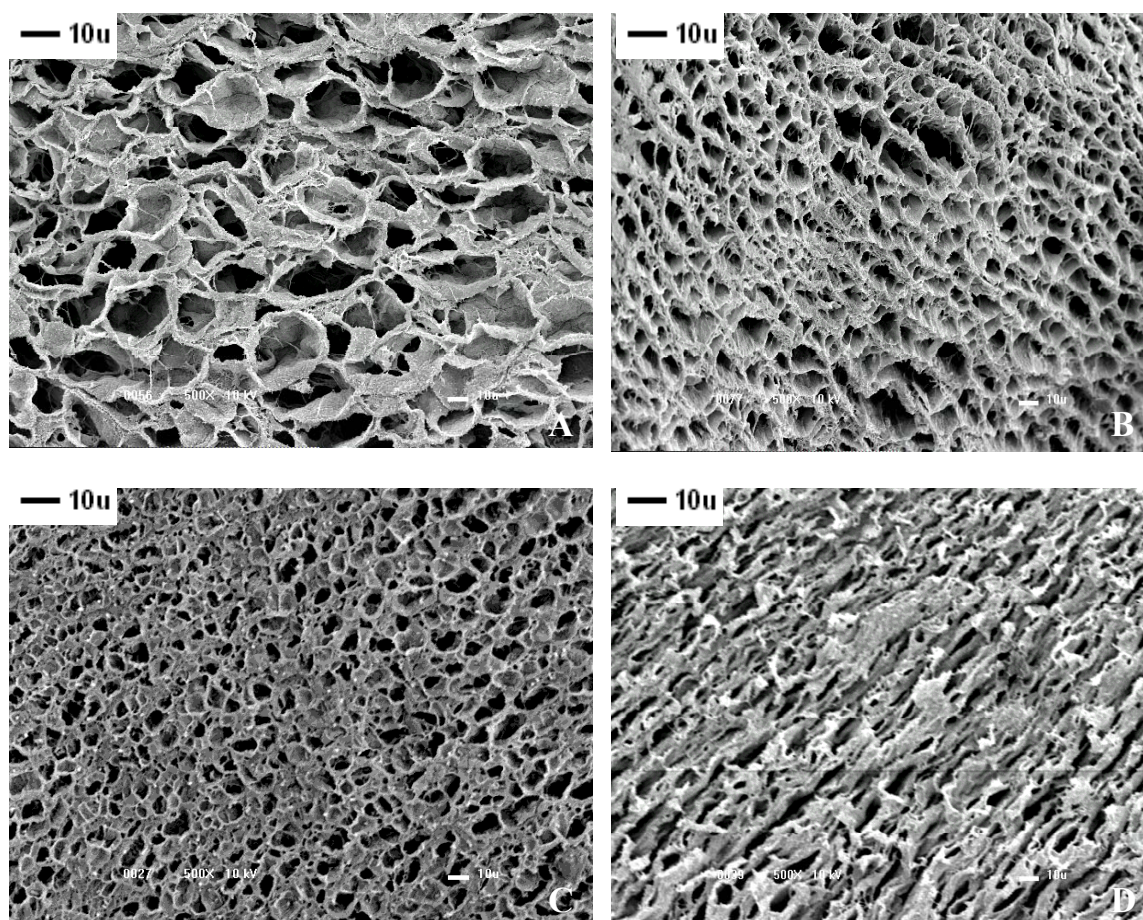


Figura 13. Micrografias SEM de géis de gelana 1% submetidos a tratamento térmico a 70°C/ 30 min antes da acidificação em pH final 4,0 (A), 3,0 (B), 2,5 (C) e 2,0 (D). Imagens magnificadas 500x.

As Figuras 13A– C mostram que a diminuição do pH levou ao aumento progressivo da densidade de ligações da estrutura, que se apresenta cada vez mais fechada (poros menores), explicando, conseqüentemente o aumento da força do gel. Já na Figura 13D é possível perceber que géis de gelana 1% em pH 2,0 possuem uma estrutura mais alongada, menos homogênea e com algumas falhas de ligação no interior da estrutura, confirmando a hipótese de que a alta taxa de reação levaria à formação de agregados locais que podem não se expandir por todo o espaço da amostra, resultando, assim, no enfraquecimento do gel.

2.2.2. Deformação de ruptura

A variação da deformação de ruptura em função do pH segue um padrão semelhante ao da tensão de ruptura, ou seja, tende a aumentar com a diminuição do pH, observando-se inclusive a diminuição da deformabilidade do sistema em géis 1% em pH 2,0 (Figuras 8B – 10B).

Como o abaixamento do pH promove uma maior agregação do sistema, forma-se uma estrutura mais densamente ligada e a carga aplicada se distribui de modo mais uniforme por todo o sistema. Além disso, a estrutura passa a apresentar menor quantidade de regiões ramificadas fracas quando comparada às de maior pH, conforme se pode inferir inclusive do aumento da força do sistema. Esses dois fatores se somam e os géis se tornam menos quebradiços.

Já para os géis de gelana 1% em pH 2,0, os resultados de deformação de ruptura confirmam o proposto para a tensão de ruptura desses géis (item 2.2.1). Uma vez que a agregação das moléculas é local, a carga do sistema é concentrada nas regiões ramificadas mais fracas da estrutura, e o gel se quebra mais facilmente, sendo pouco extensível. Conseqüentemente, a deformação de ruptura desses géis diminui quando comparada à dos géis de mesma concentração e pH maior.

2.2.3. Capacidade de Retenção de Água (WHC)

Ao contrário do que se observa para a tensão e deformação de ruptura (Figuras 8 – 10A), a WHC dos géis de mesma concentração e mesmo tratamento diminui com o decréscimo do pH, com exceção dos géis de concentração 0,2%.

Esse fenômeno pode ser explicado pela diferença na porcentagem de grupos carboxílicos ionizados da gelana em solução. As unidades de ácido glucurônico na cadeia

de gelana são ácidos fracos em solução. Para um ácido fraco em solução, a concentração relativa entre unidades ionizadas A^- e protonadas HA se relaciona com o pH da seguinte forma:

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$$

O pK_a do grupo carboxílico do ácido glucurônico na cadeia de gelana está em torno de 3,5 (Mao et al., 1999). Dessa forma têm-se 76, 50, 24, 9 e 3% dos grupos carboxílicos dissociados respectivamente em pHs 4,0, 3,5, 3,0, 2,5 e 2,0, ou seja, quanto menor o pH, menor a quantidade de sítios aniônicos de ligação. Conseqüentemente, a água ligada do sistema diminui, que acarreta um aumento da quantidade relativa de água livre do sistema, que é mais facilmente expulsa quando o gel é submetido a forças externas, como as de centrifugação. Dessa forma, a WHC do sistema diminui com a diminuição do pH.

No caso dos géis de concentração 0,2%, a quantidade de moléculas de gelana presentes no sistema é significativamente menor que nos sistemas de concentração 0,5% e 1%. Conseqüentemente, a diminuição dos sítios aniônicos capazes de ligar a água não influencia de forma predominante a relação entre a quantidade de água ligada e livre do sistema. Nessas amostras o efeito do pH parece estar mais fortemente associado ao aumento da agregação causado pelo abaixamento do pH. Como estruturas mais agregadas tendem a apresentar poros menores, as forças capilares que mantêm a água no interior da estrutura aumentam e, portanto, a capacidade de retenção de água do sistema também aumenta.

2.3. Efeito da Concentração

A influência da concentração sobre as propriedades mecânicas e de retenção de água dos géis de gelana é talvez a mais facilmente explicável. Conforme se pode inferir da análise das Tabelas 5 – 7, o aumento da concentração tende a aumentar tanto a tensão de ruptura como a deformação de ruptura e a WHC dos géis. O comportamento mais anômalo é o da deformação de ruptura em pH 2,0, que será abordado posteriormente ainda nesse item.

O aumento da força do gel com o aumento da concentração também foi reportado para géis de gelana formados pela adição de cátions (Miyoshi et al., 1995; Tang et al., 1998; Tang et al., 1994). Maiores concentrações de polímero correspondem a maiores densidades de ligação, aumentando, assim, a força da estrutura do gel. O aumento progressivo da concentração provoca não apenas o aumento da densidade de ligação, mas também o aumento da espessura dos filamentos, acarretando a magnificação das forças capilares que retêm a água no interior do sistema e, conseqüentemente a WHC aumenta. Além disso, em estruturas mais densamente ligadas e de filamentos mais grossos, as zonas de acúmulo de tensões diminuem e a carga aplicada se distribui mais uniformemente por todo o sistema, de modo que a estrutura pode se deformar mais antes de romper, ou seja, a deformação de ruptura aumenta.

O efeito da concentração se correlaciona diretamente com os efeitos do tratamento e do pH, conforme se infere do exposto nesse item e nas seções 2.1 e 2.2. Isso também ocorre em relação à deformação de ruptura do sistema em pH 2,0 (Tabela 6). Ao contrário da tendência geral, nesse pH a deformação de ruptura diminui com a concentração para os géis submetidos a tratamento térmico antes da acidificação. A menor deformabilidade dos géis de concentração 1% já foi discutida quando se analisou o efeito do pH (item 2.2.1) e o

aumento considerável da elasticidade dos géis 0,2% também foi abordada no item 2.1.2. Dessa forma, percebe-se que os efeitos estão interligados, podendo inclusive, serem sinérgicos e devem ser considerados em conjunto para que se possam obter géis de gelana com características de textura e de retenção de água desejadas.

A Figura 14 mostra imagens da estrutura de géis de gelana em pH 2,5 não submetidas a tratamento térmico e nas três concentrações estudadas.

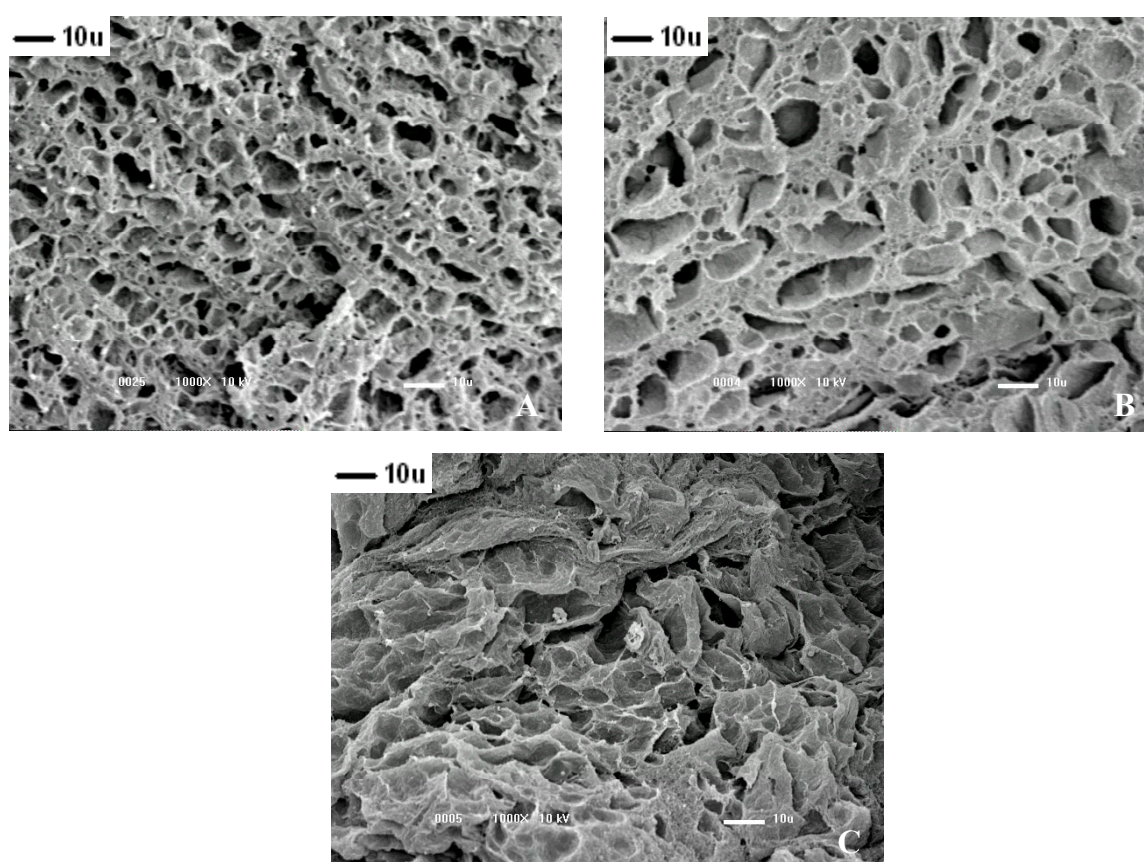


Figura 14. Micrografias SEM de géis de gelana em pH final 2,5 não submetidos a tratamento térmico de concentração 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C). Imagens magnificadas 1000x.

A Figura 14 mostra claramente que, à medida que a concentração diminui, a rede se torna menos homogênea, com poros maiores, e, portanto, menos densamente ligada.

3. COMPRESSÃO BIAxIAL IMPERFEITA COM LUBRIFICAÇÃO (CBIL)

Para a avaliação das propriedades reológicas extensionais, os géis de gelana foram formados diretamente nas placas de Petri e, por isso, encontravam-se praticamente intactos quando submetidos à compressão. Para os géis de concentração 1%, apenas as amostras com pHs 4,0 e 3,5 foram analisadas, pois os géis formados em pHs mais baixos eram muito rígidos, rompendo-se antes de escoarem. Para as outras concentrações (0,5 e 0,2%) todos os pHs foram estudados, uma vez que a metodologia permite a avaliação tanto de géis auto-sustentáveis (desde que não muito rígidos, como os de concentração 1% a baixos pHs), como dos que não o são. Nas três concentrações estudadas, analisou-se ainda o que se chamou de “branco”, ou seja, uma solução de gelana (na concentração apropriada) sem adição de GDL (conforme descrito no item 2.2.2 – Materiais e Métodos). O pH natural dessas soluções era de 5,3 para as de concentração 1%, 5,6 para as de 0,5% e 5,9 para as de 0,2%. As soluções “branco” de gelana 1% submetidas a tratamento térmico formaram um gel frágil, que, apesar de auto-sustentável, escoava facilmente ao se virar a placa de Petri em que foram formados.

Em todos os experimentos, o intervalo em que o regime de escoamento extensional foi dominante pôde ser facilmente identificado a partir do gráfico de força em função da altura em escala logarítmica, conforme mostrado na Figura 15. A parte não – linear à direita é uma manifestação dos efeitos de entrada e do regime transiente e, portanto, os dados correspondentes foram descartados.

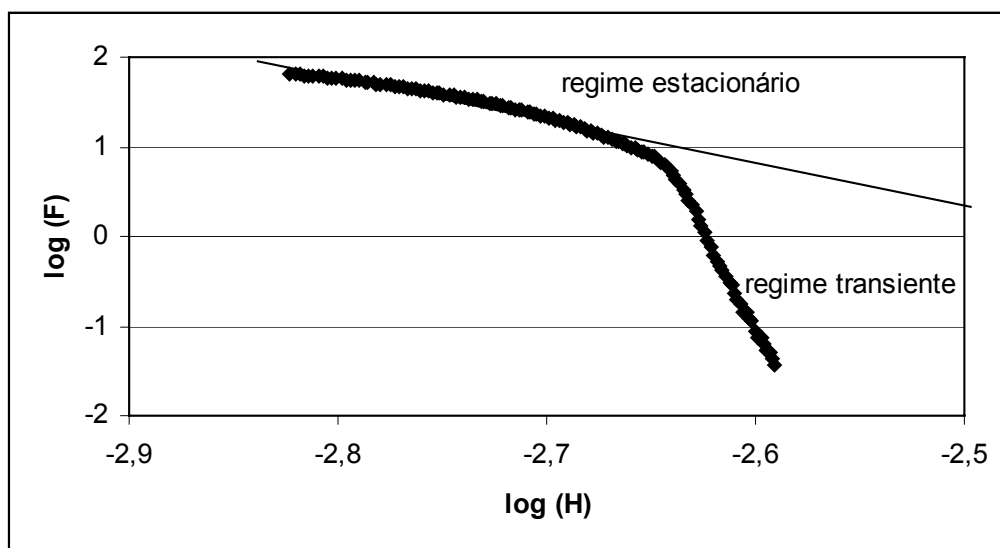


Figura 15. Exemplo de relação entre força (F) e altura (H) para soluções de gelana acidificadas com GDL.

A ausência de curvatura visível na região de pequenas alturas é uma indicação de que o equipamento utilizado foi adequado para a realização desse tipo de teste e que, ao contrário de outros instrumentos utilizados na pesquisa de alimentos, não é necessária a correção da sua inércia (Corradini et al., 2000b).

O comportamento extensional do material testado pode ser obtido através do gráfico de tensão (σ) em função da taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$), uma vez que a viscosidade extensional é dada pela relação entre essas duas variáveis. Considerando-se que o volume permanece constante durante o teste, é possível determinar a viscosidade extensional diretamente do ensaio de CBIL (Osorio et al., 2003).

A Figura 16 apresenta um gráfico típico de viscosidade extensional em função da taxa de deformação em escala logarítmica, na região de predomínio de escoamento extensional. Como a relação entre a viscosidade extensional e a taxa de deformação é linear em escala logarítmica, tem-se um claro indício de que o comportamento desses sistemas segue um modelo do tipo lei da potência.

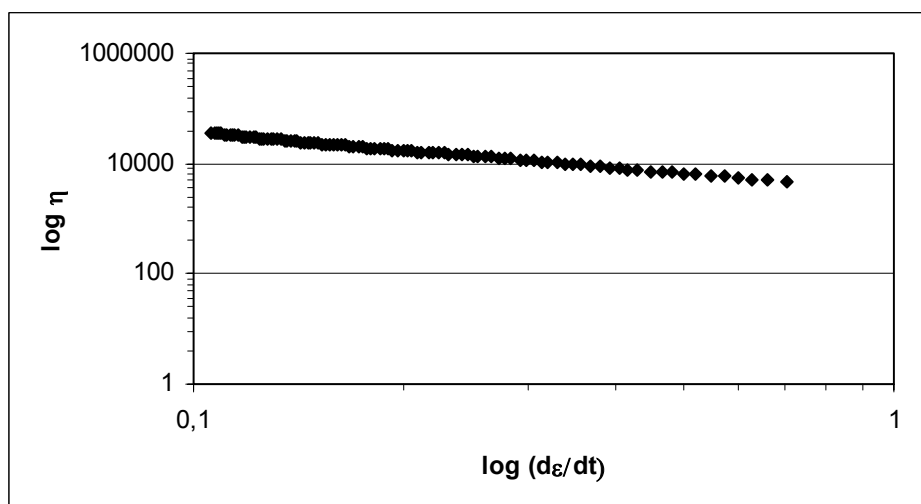


Figura 16. Gráfico de $\log(\eta)$ x $\log(d\epsilon/dt)$ para as amostras de gelana.

3.1. Estimativa dos índices de comportamento (n) e de consistência (k)

Os valores de n e k calculados a partir da equação 9 aplicada aos dados da região em que houve predominância do escoamento extensional são apresentados nas Figuras 17 – 19. Independentemente da concentração, pH e tratamento, o coeficiente angular da parte linear do gráfico apresentou valor absoluto menor que 1, indicando que o escorregamento foi um fator predominante. Além disso, o valor absoluto do coeficiente angular é igual ao índice de comportamento n do material e, como foi menor que 1, indica que todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, o que também se confirma pelo decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação (Figura 16). O coeficiente de determinação (R^2) foi sempre superior a 0,9, permitindo observar que o ajuste da equação da lei de potência em todos os casos foi muito bom.

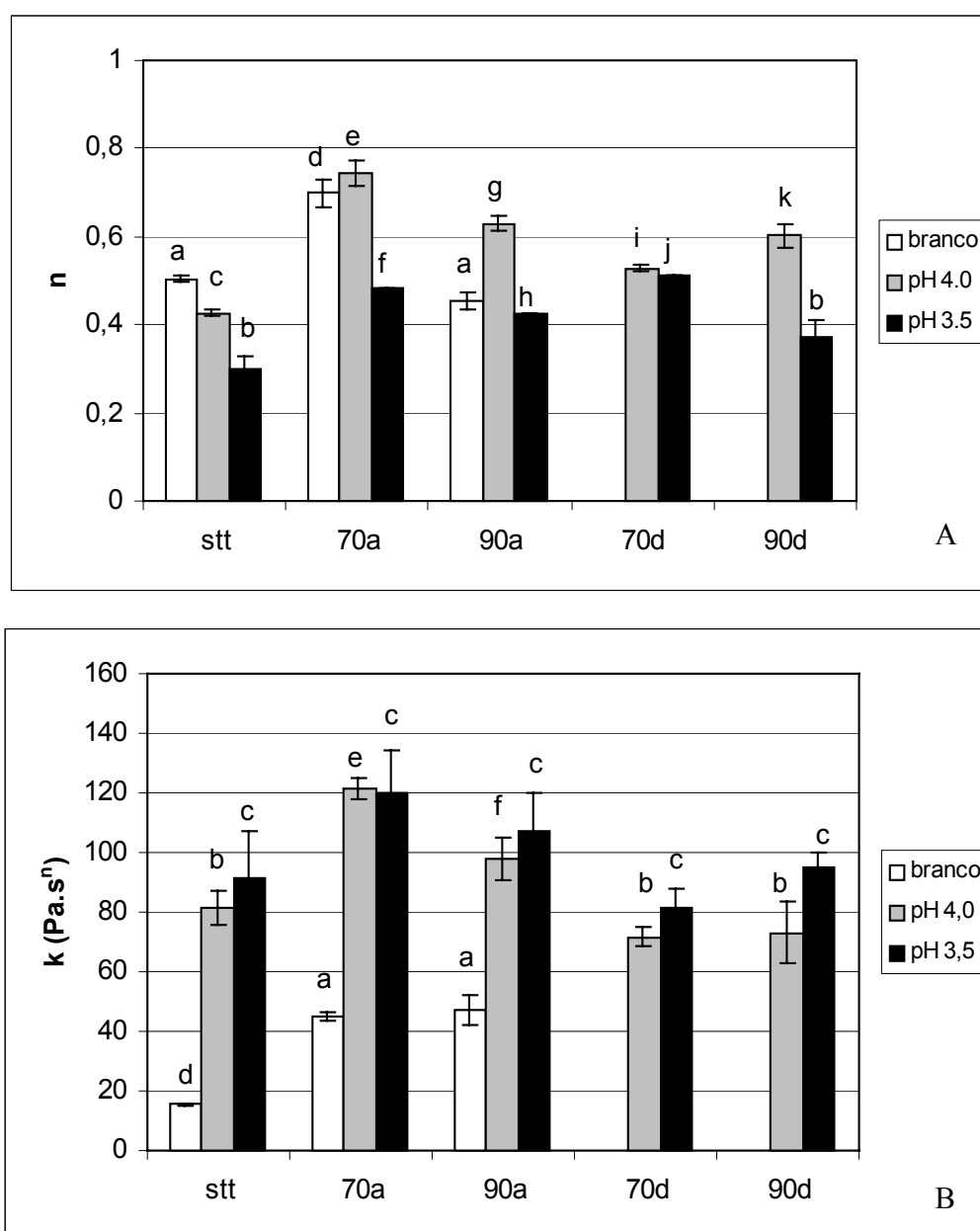


Figura 17. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelatina 1% em pHs 4,0; 3,5 e branco, submetidos a diferentes tratamentos. Colunas com letras iguais não apresentam valores com diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

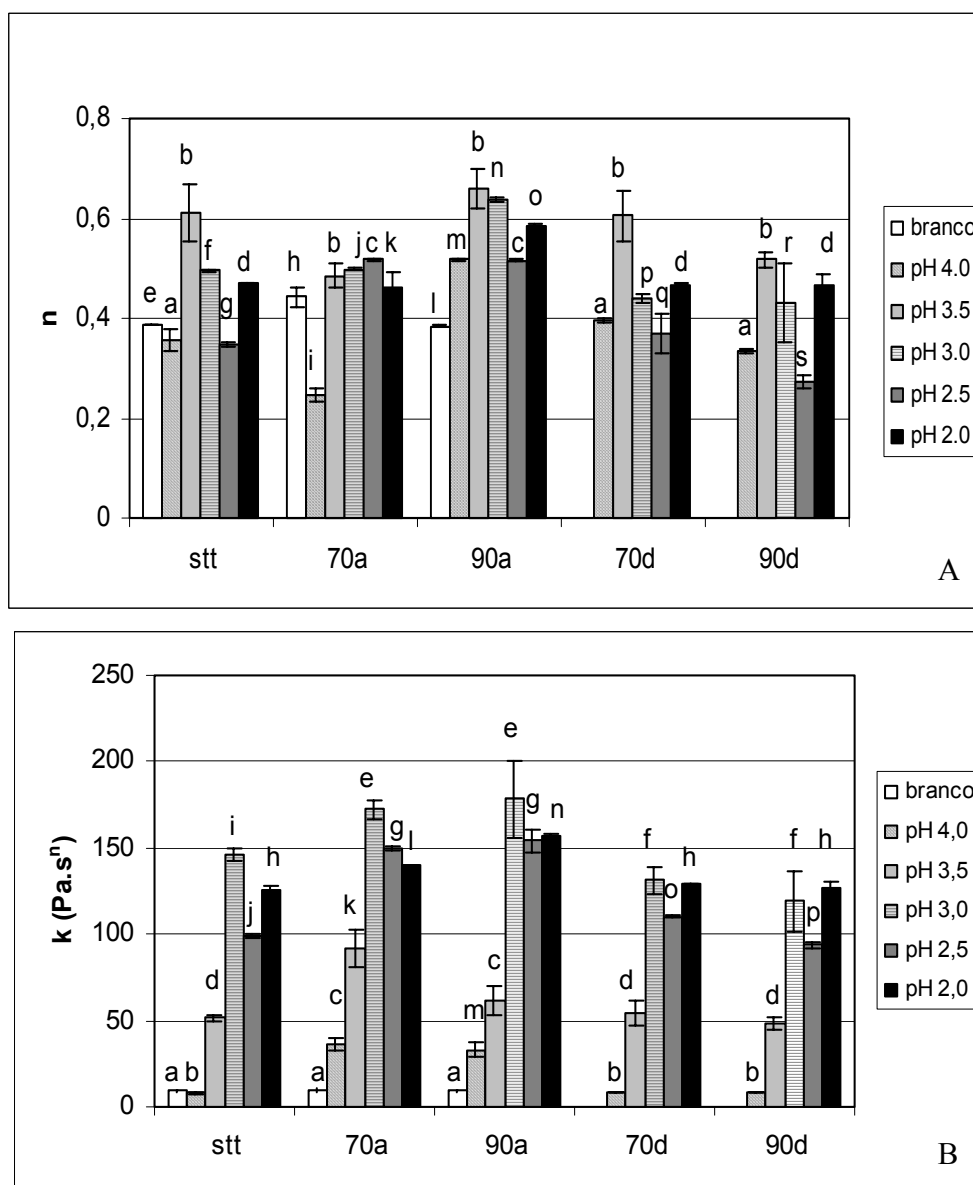


Figura 18. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelatina 0,5% em pHs de 4,0 a 2,0 e branco, submetidos a diferentes tratamentos. Colunas com letras iguais não apresentam valores com diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

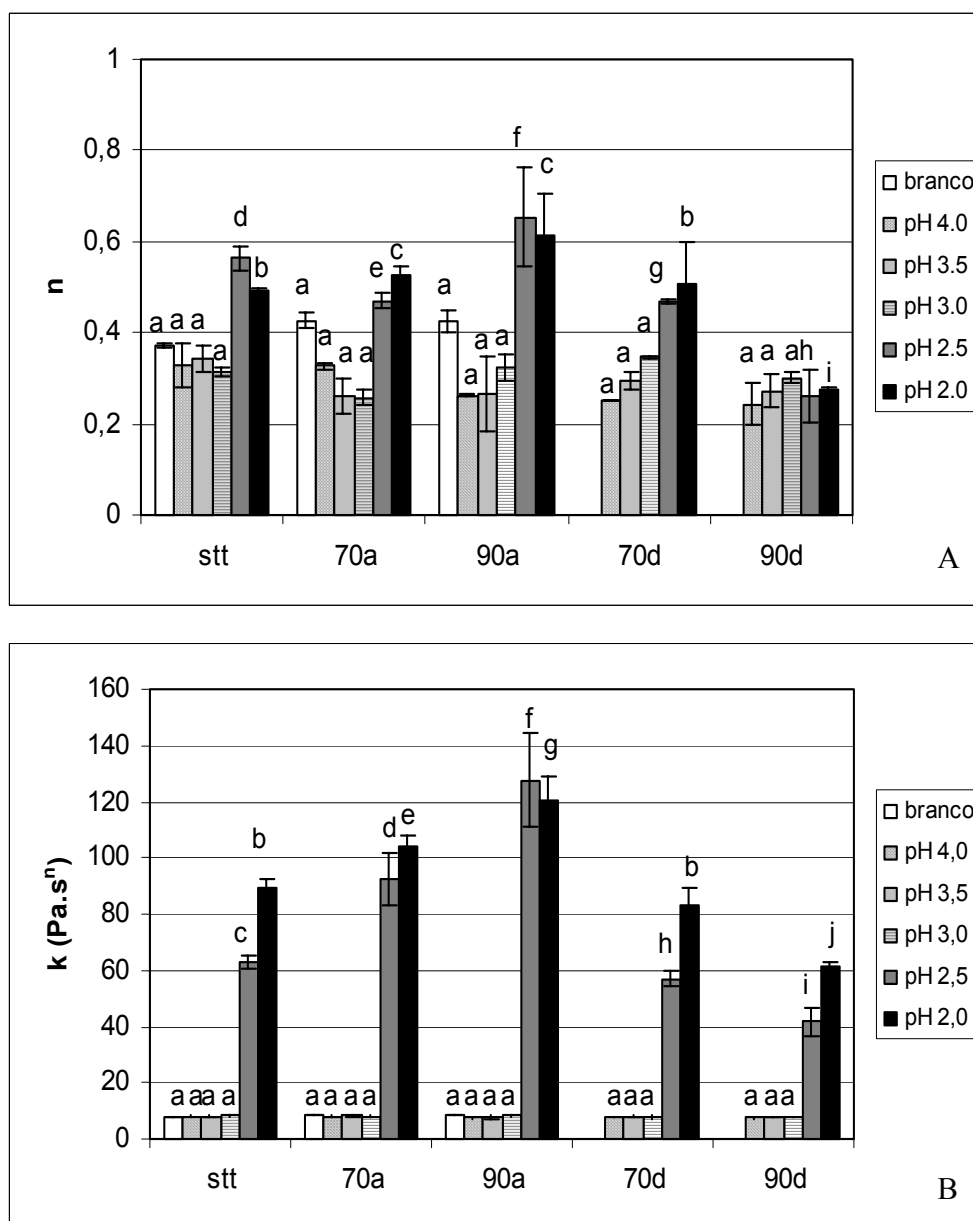


Figura 19. Valores de n (A) e k (B) para os géis de gelatina 0,2% em pHs de 4,0 a 2,0 e branco, submetidos a diferentes tratamentos. Colunas com letras iguais não apresentam valores com diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

A análise dos valores de n a partir das Figuras 17 – 19 não permite derivar uma tendência única de comportamento das amostras em relação à concentração, pH e tratamento térmico. No entanto algumas características, ainda que particulares, podem ser observadas. Nos géis de gelana 1%, o valor de n tende a diminuir com a diminuição do pH, ou seja, o gel se torna mais pseudoplástico. Como a diminuição do pH leva à formação de uma rede que tende a ser mais densamente agregada isso explica o aumento da pseudoplasticidade, uma vez que os agregados possuem peso molecular crescente com o decréscimo do pH. Comportamento análogo foi observado em amostras de requeijão “light” em relação ao teor de proteína, um componente de alto peso molecular (Baroni et al., 1999). Em relação aos géis não auto-sustentáveis com concentração 0,2% pHs 5,9 (branco), 4,0; 3,5 e 3,0 e o branco de concentração 0,5%, os dados apresentados permitem que se observe que não há distinção entre eles quando se consideram os valores de n e k . No gel não auto-sustentável de concentração 0,5% e pH 4,0, observa-se influência do tratamento térmico e os valores de n e k tendem a ser maiores quando as amostras são submetidas a tratamento térmico antes da acidificação. Esse fato é um indício da influência da concentração sobre os valores de n e k .

Já os valores de k , com exceção das amostras que não formam gel, tendem a aumentar com o incremento da concentração, com a diminuição do pH e com o tratamento térmico antes da acidificação, num padrão análogo ao que se observou em relação à força dos géis (item 2 – Propriedades Mecânicas). Como o próprio nome “índice de consistência” indica, o valor de k constitui um parâmetro do grau de estruturação da amostra, o que explica sua analogia com os parâmetros de propriedades mecânicas, bem como a sua variação com as condições de formação das amostras.

É interessante notar ainda que, para muitas amostras, a temperatura de tratamento térmico (70 ou 90°C), tanto antes como depois da acidificação, não influencia de forma significativa o comportamento dos géis, conforme se observa pelas letras iguais que aparecem nas Figuras 17B –19B.

3.2. Tensão Residual e Consistência

A tensão residual após a relaxação é uma medida do grau de solidez da amostra. Numa amostra totalmente líquida, a tensão desaparece instantaneamente ao se parar o movimento do equipamento e, num sólido ideal, não se observa nenhum decaimento da tensão. O “grau de solidez”, no entanto, está apenas fracamente associado à consistência. Geralmente, amostras que oferecem uma alta resistência ao escoamento, como manifestado pela tensão aparente a uma determinada altura, também tendem a exibir um elevado grau de solidez e vice-versa. No entanto, a magnitude dos dois parâmetros pode variar independentemente, dependendo da natureza da microestrutura do material (Chanasattru et al., 2002; Corradini e Peleg, 2000; Suwonsichon e Peleg, 1999a, c).

A Tabela 8 apresenta os valores da tensão aparente para todas as amostras estudadas após relaxação por 300s. Foram considerados, de forma arbitrária, indicativos da presença de tensão residual significativa valores de tensão aparente acima de 200 Pa e de baixa tensão residual valores de 10 a 200 Pa. A magnitude da tensão aparente considerada como tensão residual nos trabalhos encontrados na literatura costumam ser maiores, mas o tempo de relaxação considerado é sempre menor, de cerca de 120s (Corradini e Peleg, 2000; Corradini et al., 2000; Lorenzo et al., 1997; Suwonsichon e Peleg, 1999). Valores em *itálico* indicam ausência de tensão residual e correspondem às amostras que não formaram gel

auto-sustentável. Apesar de esses valores não serem iguais a zero, não se pode considerar que esses valores sejam representativos de uma tensão residual, uma vez que são muito baixos, podendo constituir apenas efeitos de tensão superficial sobre o fluido. Já os valores em negrito indicam presença de alta tensão residual. Os demais valores representam presença de baixa tensão residual.

Tabela 8. Tensão aparente (Pa) após relaxação por 300s para as amostras de gelana. Valores em **negrito** e **normal** representam, respectivamente, altos e baixos valores de tensão residual; valores em *itálico* indicam ausência da mesma. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença não significativa entre as médias ($p < 0,05$)

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,50%	0,20%
branco	stt	80,08 ± 9,27 ^a	9,08 ± 1,08 ^a	6,01 ± 0,29 ^a
	70a	138,43 ± 11,02 ^b	9,77 ± 0,35 ^a	7,92 ± 0,38 ^a
	90a	230,45 ± 27,24 ^c	8,99 ± 0,14 ^a	7,64 ± 0,33 ^a
	stt	356,82 ± 26,53 ^d	9,63 ± 0,52 ^b	7,34 ± 0,72 ^a
	70a	733,50 ± 67,34 ^e	13,82 ± 1,83 ^h	8,79 ± 0,31 ^a
4	90a	491,59 ± 36,92 ^f	8,87 ± 0,79 ⁱ	9,17 ± 0,89 ^a
	70d	717,88 ± 38,73 ^g	12,61 ± 1,04 ^b	8,39 ± 0,86 ^a
	90d	1811,34 ± 57,65 ^g	9,94 ± 0,76 ^b	8,99 ± 0,88 ^a
	stt	2671,59 ± 122,45 ^h	123,44 ± 3,33 ^j	8,87 ± 0,31 ^a
	70a	722,36 ± 36,92 ⁱ	94,44 ± 4,16 ^c	9,12 ± 0,83 ^a
3,5	90a	4442,97 ± 91,95 ^j	101,53 ± 7,57 ^c	8,28 ± 0,03 ^a
	70d	2835,86 ± 137,43 ^k	72,36 ± 2,74 ^k	8,40 ± 0,02 ^a
	90d	2470,51 ± 180,74 ^h	99,04 ± 3,33 ^l	8,62 ± 0,84 ^a
	stt	-	233,46 ± 10,89 ^m	9,15 ± 0,70 ^a
	70a	-	244,33 ± 10,39 ^d	9,27 ± 0,50 ^a
3	90a	-	235,20 ± 0,90 ^d	7,60 ± 0,68 ^a
	70d	-	323,95 ± 23,84 ^e	9,99 ± 0,34 ^a
	90d	-	236,31 ± 6,77 ^e	8,31 ± 0,10 ^a
	stt	-	345,52 ± 11,20 ⁿ	110,66 ± 2,92 ^b
	70a	-	228,88 ± 10,84 ^f	116,48 ± 4,01 ^e
2,5	90a	-	380,93 ± 15,93 ^f	111,25 ± 1,73 ^f
	70d	-	242,23 ± 4,05 ^o	105,65 ± 9,91 ^b
	90d	-	353,21 ± 5,28 ^p	103,86 ± 3,97 ^b
	stt	-	248,22 ± 16,21 ^g	97,96 ± 3,67 ^c
	70a	-	474,27 ± 12,10 ^q	99,24 ± 5,31 ^d
2	90a	-	313,08 ± 8,31 ^r	85,69 ± 8,76 ^d
	70d	-	420,26 ± 32,57 ^s	80,26 ± 6,49 ^c
	90d	-	304,46 ± 10,58 ^g	94,01 ± 2,60 ^g

As amostras que formaram gel auto-sustentável (exceção feita ao branco 1% não submetida a tratamento térmico, mas que é uma solução altamente viscosa), apresentaram tensão residual significativa (pelo menos na escala de tempo do experimento). O valor da tensão residual varia da mesma forma que os valores de k , o que é bastante lógico, visto serem ambos parâmetros que refletem o grau de estruturação da amostra.

Fluidos Newtonianos e pseudoplásticos são, por definição, líquidos que, em repouso, ou seja, quando a taxa de deformação é nula, não podem armazenar tensão (Corradini et al., 2000b). A presença de tensão residual faz com que o significado físico exato das constantes k e n do modelo lei de potência não seja tão claro como em fluidos meramente pseudoplásticos. No entanto, é suficiente dizer que, desde que os parâmetros mecânicos discutidos anteriormente sejam considerados como valores aparentes, e não sejam utilizados para o cálculo de um modelo dependente de constantes reológicas, eles são válidos como medidas de textura e podem ser utilizados para comparação entre produtos. Além disso, eles são ainda preferíveis em relação às medidas empíricas convencionais usadas para avaliar a textura desses produtos (Suwonsichon e Peleg, 1999d).

Outra maneira de avaliar as propriedades de textura dos géis é em termos da tensão aparente a uma determinada altura da amostra. A desvantagem dessa medida de consistência é que seu valor depende da altura selecionada e da velocidade de execução do experimento. No entanto, como a tensão aparente é medida diretamente, sua determinação não depende da validade de nenhum modelo reológico e pode ser comparada com a tensão aparente de outros materiais determinada em condições semelhantes, independentemente de obedecerem ou não às equações apresentadas. A tensão aparente a uma determinada altura tem uma vantagem significativa em relação a medidas puramente empíricas de consistência

porque é menos afetada por artefatos criados pela variação da geometria (Corradini e Peleg, 2000; Suwonsichon e Peleg, 1999a, b, c, d).

Dessa forma, a consistência das amostras de gelana foi avaliada com base em sua tensão aparente a 50% da altura inicial (valor escolhido arbitrariamente) e seus valores encontram-se nas Figuras 20A – C.

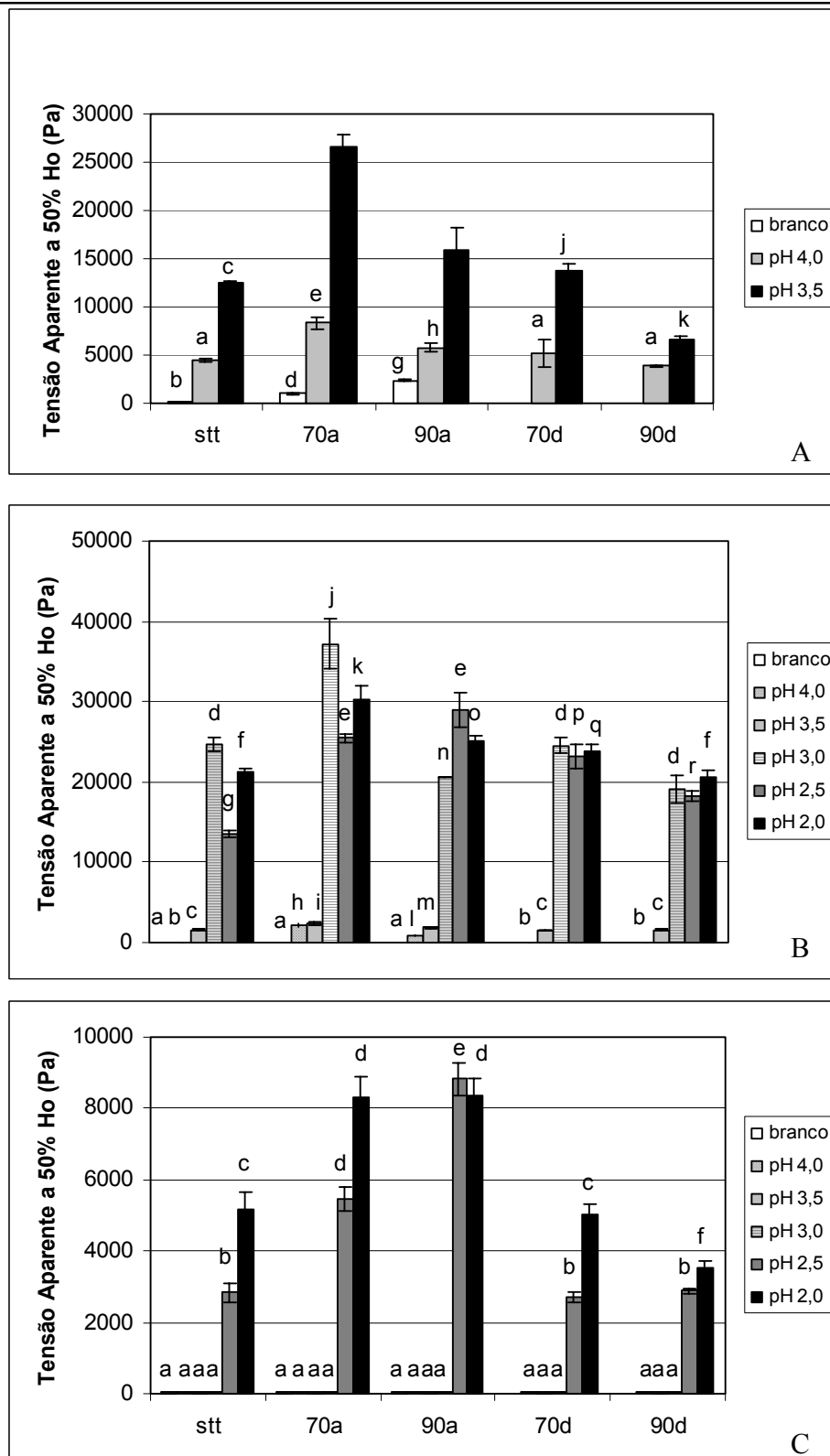


Figura 20. Tensão aparente a 50% da altura inicial para as amostras de gelatina 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C) para todos os tratamentos, pHs e branco. Colunas com letras iguais não apresentam valores com diferenças significativas entre si ($p < 0,05$).

Pode-se observar que, amostras que apresentaram maior tensão aparente, ou seja, de maior consistência, também mostraram maior tensão residual aparente após a relaxação, o que é consistente com o fato de que tanto a tensão residual como a consistência são manifestações da força e da integridade da estrutura do gel. O mesmo foi observado em concentrado de tomate (Lorenzo et al., 1997), pasta de feijão (Suwonsichon e Peleg, 1999a), iogurte praticamente intacto (Suwonsichon e Peleg, 1999c), mostarda (Suwonsichon e Peleg, 1999b), ricota (Suwonsichon e Peleg, 1999a) e doce de leite (Corradini e Peleg, 2000). Parece, portanto, que, pelo menos para as amostras consideradas, ambos os parâmetros mecânicos podem ser usados como medidas de consistência (Suwonsichon e Peleg, 1999a, b).

3.3. Viscosidade Extensional

A viscosidade extensional descreve a resistência do material ao escoamento extensional. A extensibilidade de um material pode estar fortemente correlacionada à habilidade da amostra de se alongar durante a deformação (Pollen et al., 2004). Sabe-se que a viscosidade extensional exerce um importante papel na ação de espalhamento, dado que, quanto maior a viscosidade, maior a resistência que a amostra oferece a esse parâmetro de qualidade (Baroni et al., 1999).

Ao contrário dos índices de comportamento (n) e de consistência (k), o valor da viscosidade extensional η_b é determinado diretamente da parte relevante da curva de escoamento obtida a partir dos dados experimentais, sem a necessidade de um modelo reológico constitutivo, podendo ser considerada uma medida mais confiável ou

representativa da consistência da amostra (Campanella e Peleg, 2002; Lorenzo et al., 1997; Suwonsichon e Peleg, 1999c).

A Tabela 9 mostra os valores de viscosidade extensional aparente calculada a 50% da altura inicial para todas as amostras de gelana.

A viscosidade extensional é sensível ao peso molecular e ao grau de ramificação dos polímeros. A natureza polimérica de alguns componentes dos alimentos, como proteínas e polissacarídeos, faz com que a viscosidade extensional seja uma propriedade reológica bastante útil na caracterização de alimentos. Essa sensibilidade de η_b às características dos constituintes também permite seu uso para o controle do processo e de qualidade (Padmanabhan, 1995). Apesar de todos os géis e soluções possuírem os mesmos constituintes, a modificação de parâmetros como concentração, pH e tratamento térmico permite manipular as características da estrutura formada e, por isso, a viscosidade aparente da amostra varia de acordo com as condições de formação das amostras, conforme se infere dos resultados apresentados (Tabela 9).

Tabela 9. Viscosidade extensional aparente (kPa.s) a 50% da altura inicial para as amostra de gelana. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença não significativa entre as médias ($p < 0,05$)

pH	t.t.	concentração		
		1%	0,50%	0,20%
branco	stt	$1,78 \pm 0,83$	$0,70 \pm 0,01^a$	$0,48 \pm 0,01^a$
	70a	$12,33 \pm 1,08$	$0,66 \pm 0,21^a$	$0,49 \pm 0,04^a$
	90a	$32,78 \pm 1,74$	$0,84 \pm 0,09^a$	$0,49 \pm 0,00^a$
4	stt	$71,95 \pm 8,48$	$0,46 \pm 0,02^b$	$0,58 \pm 0,03^a$
	70a	$34,77 \pm 3,81$	$30,50 \pm 2,95$	$0,67 \pm 0,01^a$
	90a	$47,07 \pm 3,59$	$9,99 \pm 0,42$	$0,66 \pm 0,084^a$
	70d	$45,46 \pm 3,70$	$0,53 \pm 0,02^b$	$0,62 \pm 0,09^a$
	90d	$53,76 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,05^a$
3,5	stt	$142,65 \pm 29,05^a$	$21,02 \pm 2,83^c$	$0,62 \pm 0,17^a$
	70a	$198,56 \pm 30,16^a$	$24,22 \pm 1,74^c$	$0,84 \pm 0,16^a$
	90a	$158,59 \pm 5,49^a$	$20,79 \pm 1,32^c$	$0,67 \pm 0,34^a$
	70d	$141,40 \pm 11,46^a$	$19,30 \pm 1,52^c$	$0,61 \pm 0,17^a$
	90d	$121,67 \pm 4,79^a$	$27,11 \pm 0,161^c$	$0,60 \pm 0,12^a$
3	stt	-	$360,47 \pm 17,26^d$	$0,66 \pm 0,03^a$
	70a	-	$541,68 \pm 32,22$	$0,71 \pm 0,04^a$
	90a	-	$379,57 \pm 33,23$	$0,75 \pm 0,04^a$
	70d	-	$344,82 \pm 35,29^d$	$0,61 \pm 0,02^a$
	90d	-	$295,15 \pm 41,08^d$	$0,58 \pm 0,07^a$
2,5	stt	-	$228,62 \pm 9,22^e$	$47,56 \pm 4,63^b$
	70a	-	$369,48 \pm 8,59^f$	$102,10 \pm 4,64$
	90a	-	$382,67 \pm 48,99^f$	$147,67 \pm 12,93$
	70d	-	$215,16 \pm 10,19^e$	$46,89 \pm 0,31^b$
	90d	-	$193,64 \pm 8,03$	$44,26 \pm 0,12^b$
2	stt	-	$276,32 \pm 15,29^g$	$89,13 \pm 9,68^c$
	70a	-	$302,06 \pm 32,86^h$	$151,69 \pm 14,28$
	90a	-	$328,87 \pm 22,06^h$	$181,01 \pm 6,51$
	70d	-	$255,70 \pm 2,08^g$	$84,30 \pm 4,13^c$
	90d	-	$268,01 \pm 2,74^g$	$64,50 \pm 2,21$

Não por coincidência, o comportamento da viscosidade aparente extensional tende a variar de forma análoga à consistência das amostras e, conseqüentemente, às suas propriedades mecânicas sob compressão. Isso porque todos esses parâmetros refletem a estrutura do gel/ solução. Quanto mais estruturada a amostra, maior sua resistência à deformação e ao espalhamento e, conseqüentemente, maior a viscosidade. As amostras de menor viscosidade e que, portanto, devem ser as de mais fácil espalhabilidade são as que não gelificam e que, mais uma vez, mostram resultados similares. Por se tratar de soluções bastante líquidas, elas oferecem pouca ou nenhuma resistência ao escoamento. Já as amostras mais viscosas e com menor grau de espalhabilidade são justamente as mais rígidas e menos elásticas com relação às propriedades mecânicas. A discussão acerca dos fatores que regem esse comportamento já foi feita no item 2 (Propriedades Mecânicas).

4. TURBIDIMETRIA

Os géis de gelana, em todas as condições estudadas, mostraram-se transparentes, inclusive em pH 2,0, ao contrário dos géis de gelana acidificados com HCl que se mostraram turvos e apresentaram separação de fase (Moritaka et al., 1995). Em vista disso, ensaios de determinação da absorbância em um determinado comprimento de onda (no caso da gelana a 490nm) fazem-se bastante interessantes para avaliar as características de formação dos géis. Menores absorbâncias representam menor turbidez e maior transparência dos géis (Tang et al., 2001).

A Figura 21 mostra os resultados de absorbância obtidos para os géis de gelana estudados em função do pH e do tratamento aplicado.

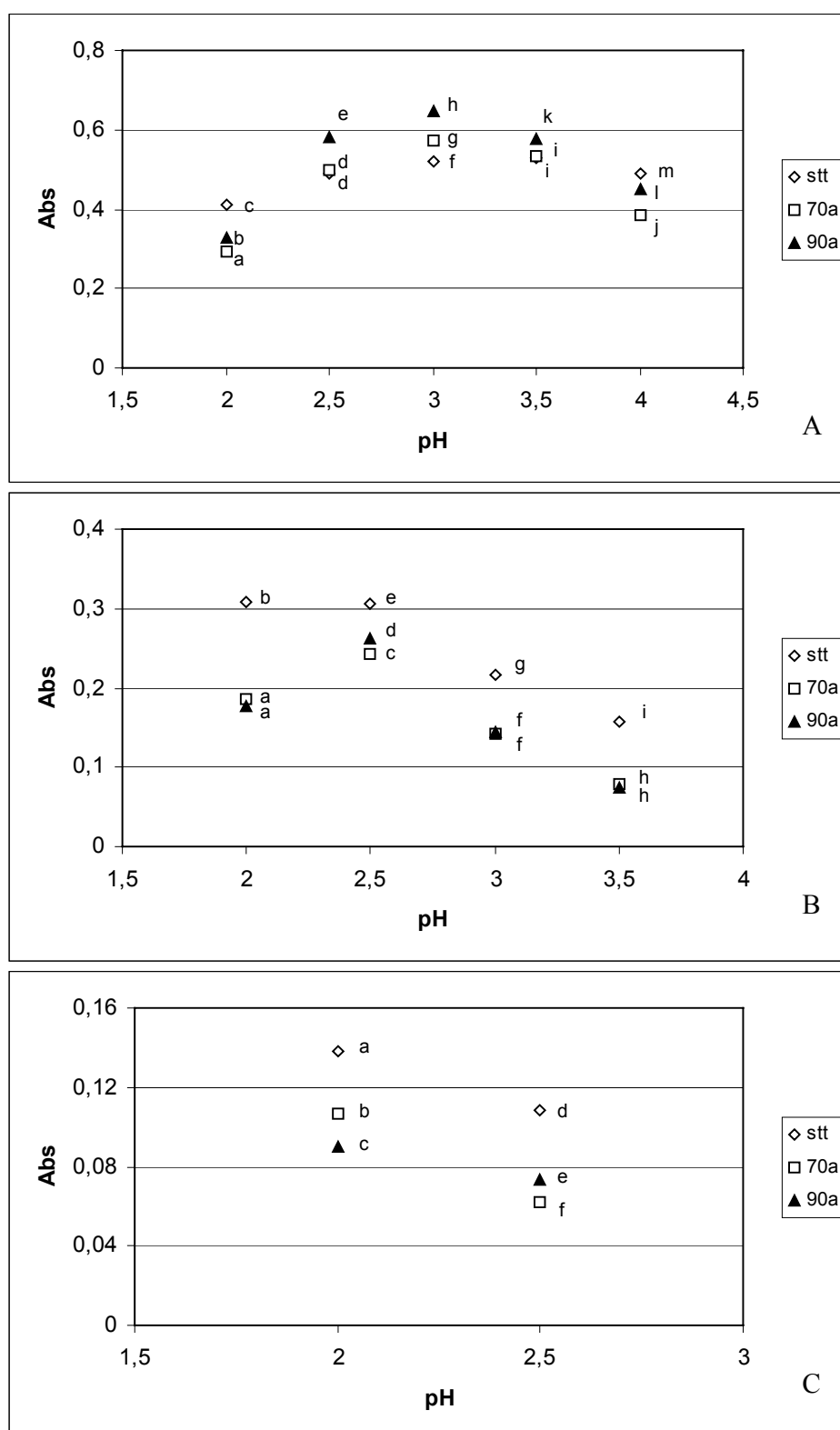


Figura 21. Absorbância em função do pH e do tratamento térmico dos géis de gelana 1% (A), 0,5% (B) e 0,2% (C). Símbolos com letras iguais não apresentam valores com diferenças significativas entre si ($p < 0,05$).

Independentemente do pH e do tratamento térmico aplicado, a absorbância e, conseqüentemente a turbidez (opacidade), aumentou com o incremento da concentração. Tal comportamento também foi observado em géis de gelana formados pela adição de cálcio (Tang et al., 2001). Conforme já discutido nos capítulos anteriores, o aumento da concentração faz com que a estrutura formada seja mais densamente ligada, aumentando também a espessura dos filamentos. Como a turbidez é causada pela difração da luz pelas partículas presas no interior da matriz do gel, maiores concentrações aumentam o número de partículas (filamentos) e a turbidez, bem como a absorbância dos géis aumentam.

De forma geral, menores pHs também representam maiores absorbâncias, conforme se infere da Figura 21. Como a diminuição do pH diminui o caráter aniônico das cadeias de gelana, aumentando, assim, a tendência à agregação, sistemas com menores pHs possuem estruturas mais agregadas e, portanto, apresentam maior absorbância. No entanto, é interessante notar a presença de um pico de máximo valor de absorbância para os géis de concentração 1% (pH 3,0) e 0,5% (pH 2,5). Além disso, o abaixamento da concentração desloca o pH em que se dá esse pico para valores mais baixos e, por isso, é provável que se o pH dos sistemas fosse ainda menor que 2,0, esse fato também poderia ter sido observado nos géis de concentração 0,2%.

A presença de um pico de máximo valor também ocorreu nos géis de gelana 1% em pH 2,0 com relação às propriedades mecânicas. No item 2, em que se discutiram essas propriedades, propôs-se que a diminuição do pH acarretaria um aumento da taxa de gelificação, que é função também da concentração do sistema. Sendo assim, para os géis de concentração 1% em pH 2,0, devido à elevada taxa de reação, ocorreria agregação local das moléculas e, conseqüentemente, a estrutura seria enfraquecida.

Os resultados de turbidimetria parecem confirmar essa hipótese, uma vez que o aumento/ diminuição da absorbância do sistema reflete o aumento/ diminuição da densidade tanto de ligação como dos filamentos em si, determinando a força do gel. A agregação local das moléculas resulta numa estrutura de poros maiores por onde a luz pode passar livremente e, portanto, a absorbância diminui. No entanto, no caso dos géis de concentração 1% o pico de máxima absorbância se dá em pH 3,0, ao contrário das propriedades mecânicas em que o efeito de diminuição é observado somente em pH 2,0. No caso dos géis de concentração 0,5%, estes apresentam o pico de turbidez em pH 2,5, o que não ocorreu em relação às suas propriedades mecânicas, as quais mostraram comportamento condizente com a tendência geral, ou seja, aumento da força e da elasticidade dos géis com a diminuição do pH. Provavelmente, se os géis dessa concentração fossem estudados em pHs ainda menores, um pico de tensão de ruptura poderia ter sido observado. Dessa forma, pode-se concluir que a absorbância é mais sensível às mudanças estruturais do que as propriedades mecânicas, antevendo o que ocorreria com as mesmas em pHs mais baixos.

O efeito do aumento da taxa de reação, que é dependente da concentração, também pode ser observado com relação ao tratamento aplicado às amostras (Figura 21). Para os géis de concentrações mais baixas (0,2 e 0,5%), a turbidez é maior para os géis não submetidos a tratamento térmico. Conforme já discutido anteriormente, a aplicação de tratamento térmico às amostras faz com que as moléculas passem por transição conformacional e, sob resfriamento, formam-se sítios potenciais de ligação. Conseqüentemente, a formação do gel pode se dar de forma muito mais uniforme do que nos géis não submetidos a tratamento térmico. A ausência de agregados concentrados em determinadas regiões parece ser responsável por uma estrutura que difrata mais a luz e,

portanto, apresenta-se mais transparente, como pode ser inferido dos resultados apresentados nas Figuras 21B – C.

No caso dos géis de gelana 1%, as amostras submetidas a tratamento térmico tendem a apresentar maior turbidez. O tratamento térmico seria responsável pela formação de uma estrutura mais homogênea, porém o aumento da concentração faz com que aumente o número e a densidade dos filamentos que formam a matriz do gel. Conseqüentemente, por se tratar de um sistema mais agregado (poros menores), a absorbância aumenta. Observa-se, portanto que, a altas concentrações de polissacarídeo, o efeito da concentração se sobrepõe ao do tratamento térmico.

Uma vez que o aumento da turbidez dos géis é resultante de uma estrutura mais densamente ligada, as medidas de absorbância dos géis devem estar diretamente relacionadas à força dos géis, sendo que maiores absorbâncias correspondem a géis mais fortes. A Figura 22 apresenta os dados de tensão de ruptura dos géis em função da absorbância para os pHs 2,5 e 2,0, que são os pHs em que se têm géis auto-sustentáveis nas três concentrações estudadas.

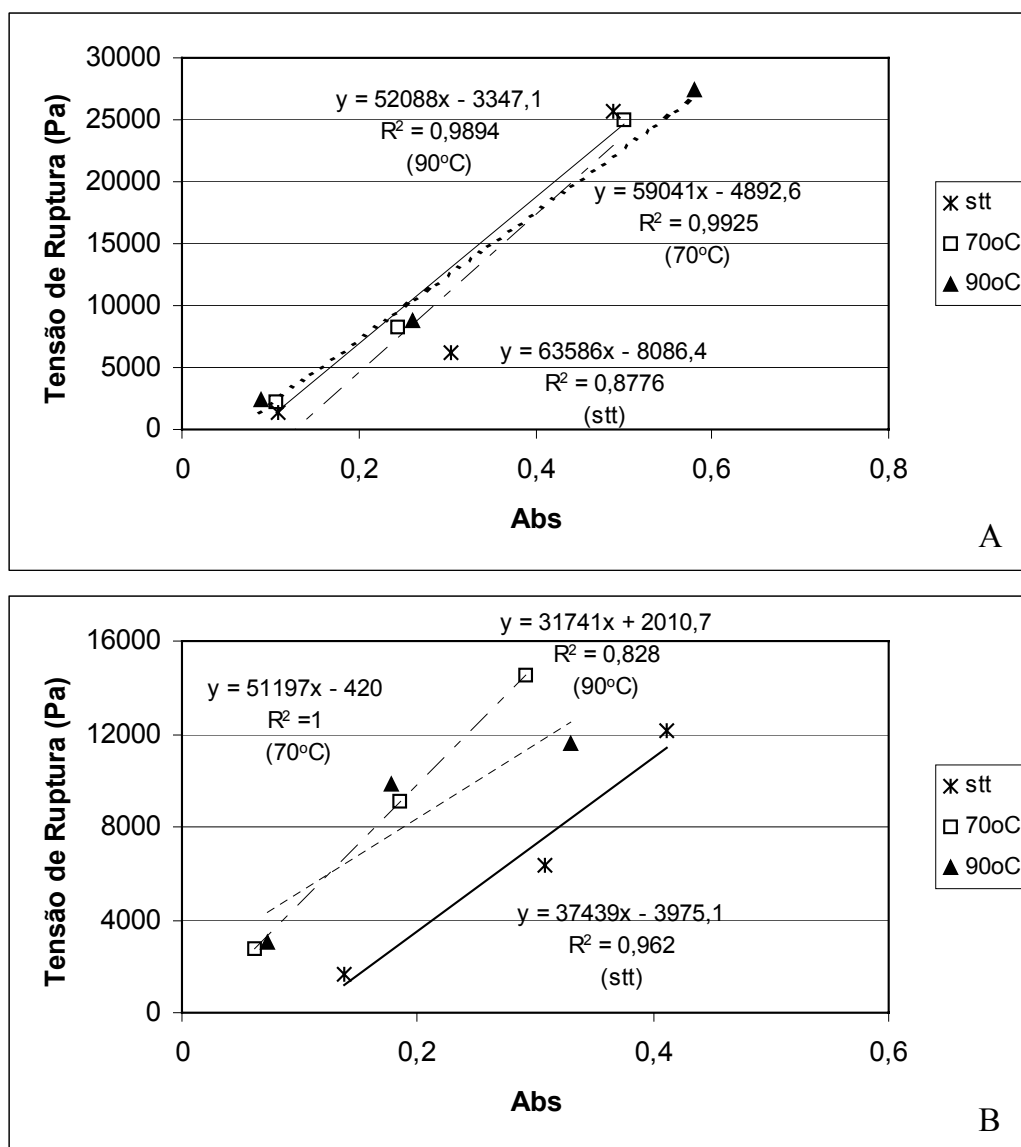


Figura 22. Tensão de ruptura em função da absorbância e do tratamento para os géis em pH final de 2,5 (A) e 2,0 (B).

Os resultados apresentados nas Figuras 22A – B mostram que, para os géis em pH 2,5 e 2,0, existe uma relação linear entre a absorbância e a força dos géis, sendo que maiores valores de absorbância correspondem a géis mais fortes.

No caso dos géis em pH 2,5 (Figura 22A), as retas apresentadas não diferem muito entre si, de modo que a aplicação de tratamento térmico às amostras, bem como a temperatura do mesmo, não afeta de forma significativa a relação entre a absorbância e a força dos géis. No entanto, o que se percebe, de forma geral, é que o efeito do pH é muito mais significativo do que o do tratamento térmico e o da temperatura do mesmo.

Os resultados apresentados mostram que existe uma relação direta e linear entre absorbância e tensão de ruptura dos géis, ou seja, o aumento da turbidez das amostras é causado pela presença de uma estrutura mais densamente ligada. Como os géis de gelana acidificados por GDL que possuem maiores concentrações de polímero são mais fortes, eles são também menos transparentes. No entanto, os dados de absorbância não revelam se a turbidez é causada pela formação de agregados mais numerosos ou maiores. Em vista dos resultados e das discussões expostas neste e nos capítulos anteriores, é mais provável que o aumento da turbidez seja causado por um aumento concomitante do número e do tamanho dos filamentos agregados, sendo dependente da concentração, do pH, do tratamento a que foram submetidas as amostras e, em menor grau, da temperatura de tratamento térmico.

5. ESTRUTURA FRACTAL DOS GÉIS DE GELANA

A análise da estrutura fractal dos géis de gelana considerados foi feita com base no modelo de Shih et al. (1990). Como a determinação de D no modelo se dá a partir das curvas do módulo de elasticidade (E) e do limite de linearidade (ϵ_0) em função da concentração, apenas os pHs 2,5 e 2,0 foram considerados, pois são as únicas condições em que se tem a formação de géis auto-sustentáveis nas três concentrações estudadas. A existência de auto-sustentabilidade dos géis é condição necessária para a obtenção dos valores de E e de ϵ_0 em compressão uniaxial. Acima desses pHs, apenas duas das concentrações poderiam ser consideradas, e os gráficos obtidos seriam, conseqüentemente, retas de coeficiente de correlação (R^2) igual a 1, o que levaria a crer que a estrutura seria fractal, quando na verdade isso poderia ser apenas um artifício criado pelas limitações do sistema estudado.

As Figuras 23 – 32 mostram os gráficos de E e ϵ_0 em função da concentração (ϕ) em escala logarítmica para os diversos tratamentos em pHs finais de 2,5 e 2,0. Como os gráficos de ϵ_0 em função de ϕ foram utilizados apenas para a determinação do tipo de regime de ligação do gel, a equação da reta correspondente não foi apresentada.

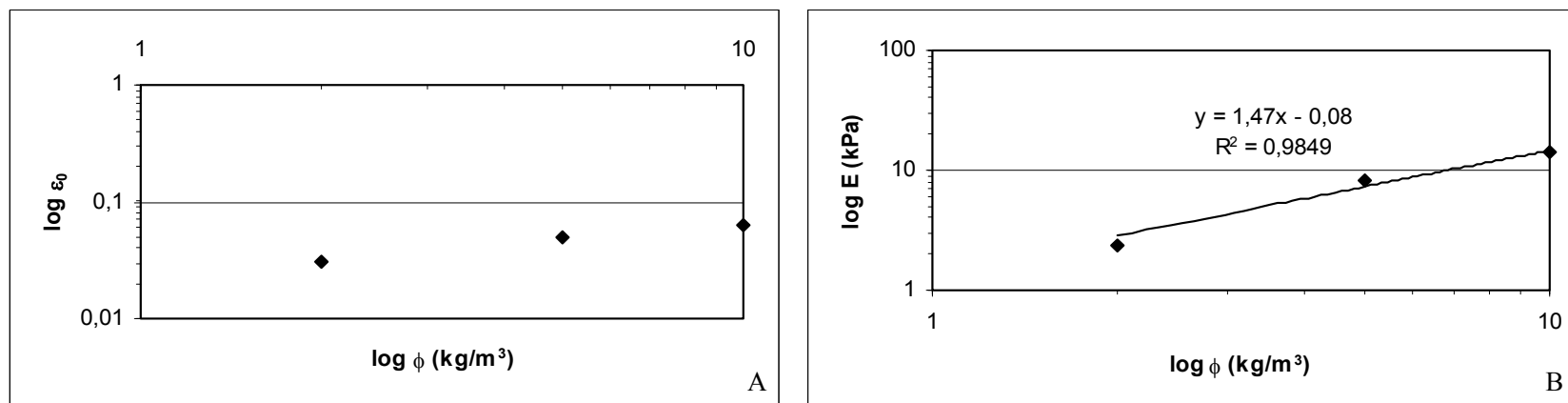


Figura 23. Valores de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH final de 2,5 para os géis não submetidos a tratamento térmico.

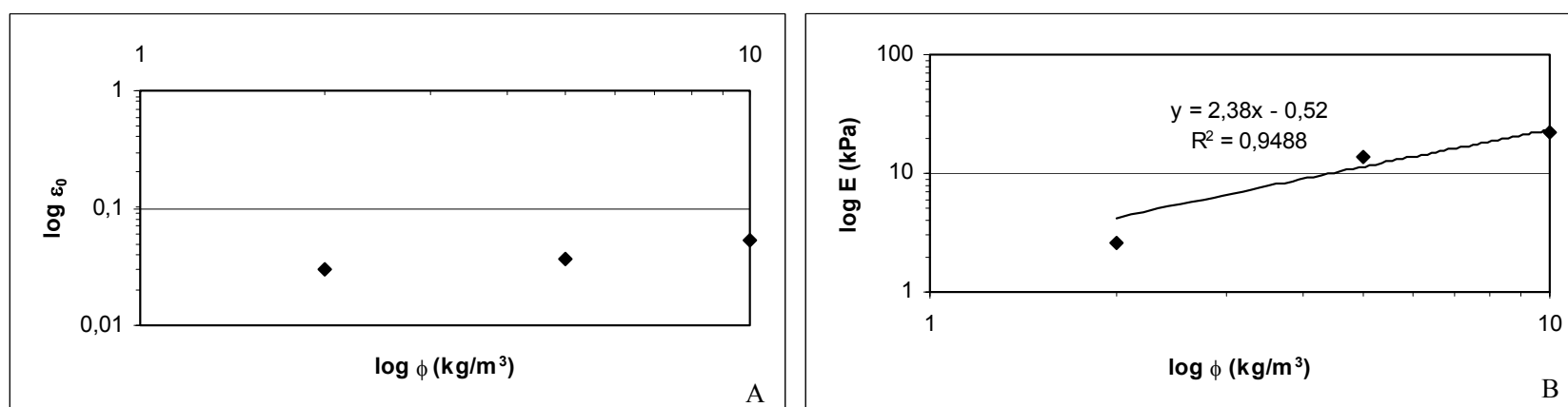


Figura 24. Valores de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH final de 2,5 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min antes da acidificação.

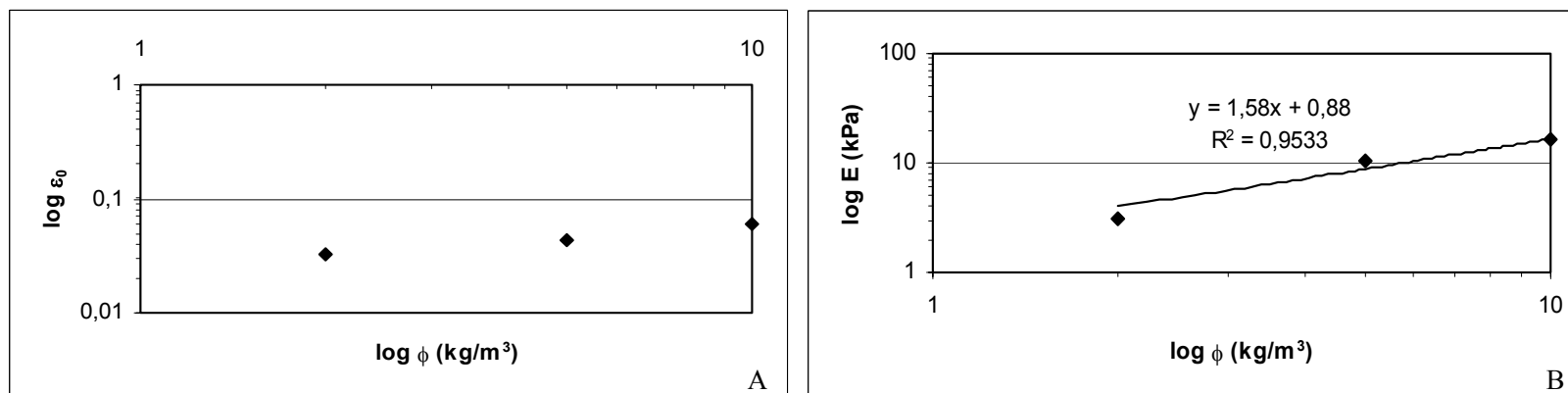


Figura 25. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,5 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min antes da acidificação.

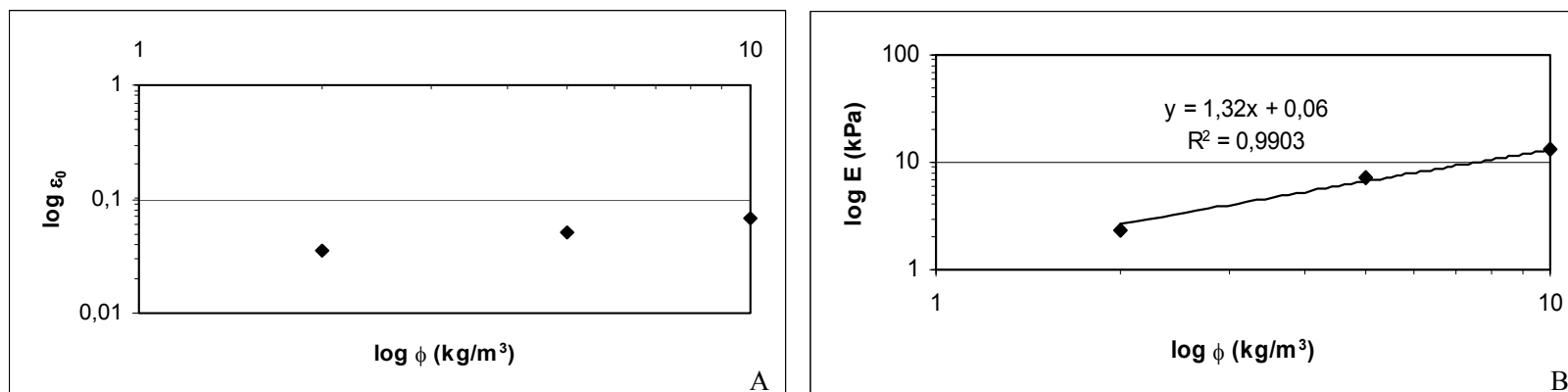


Figura 26. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,5 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min depois da acidificação.

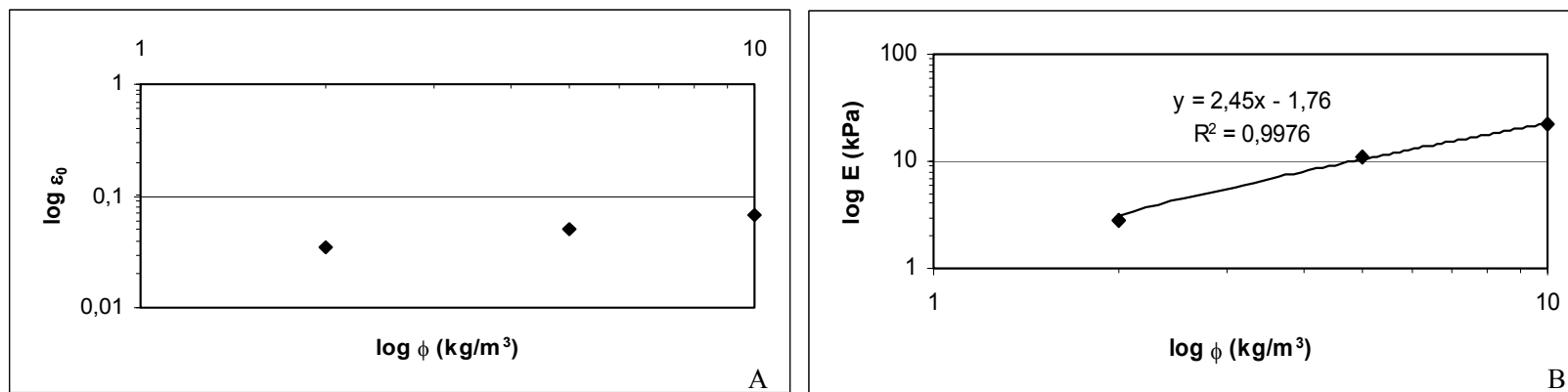


Figura 27. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,5 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min depois da acidificação.

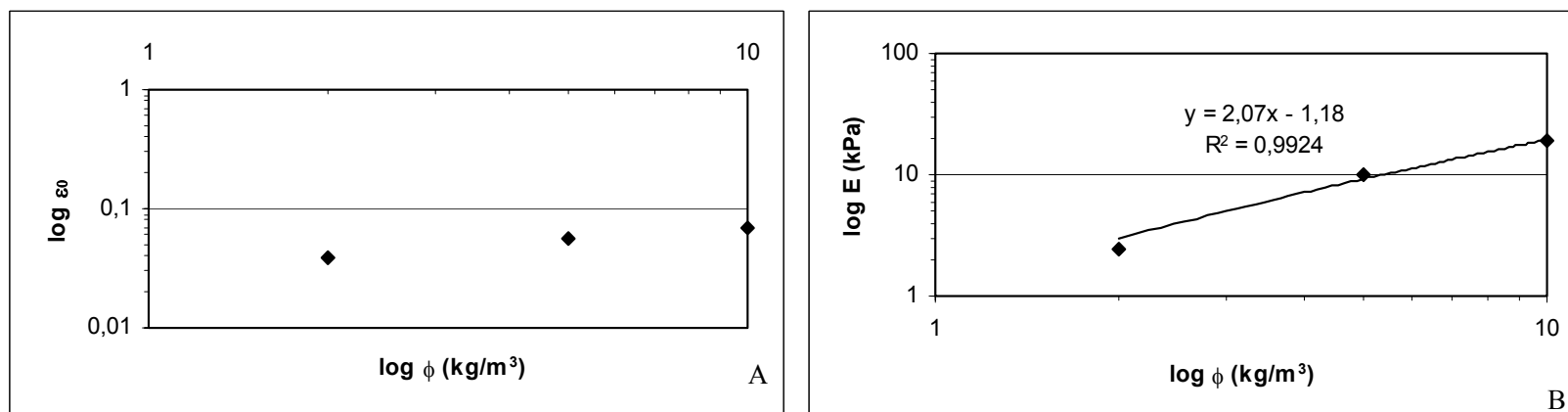


Figura 28. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,0 para os géis não submetidos a tratamento térmico.

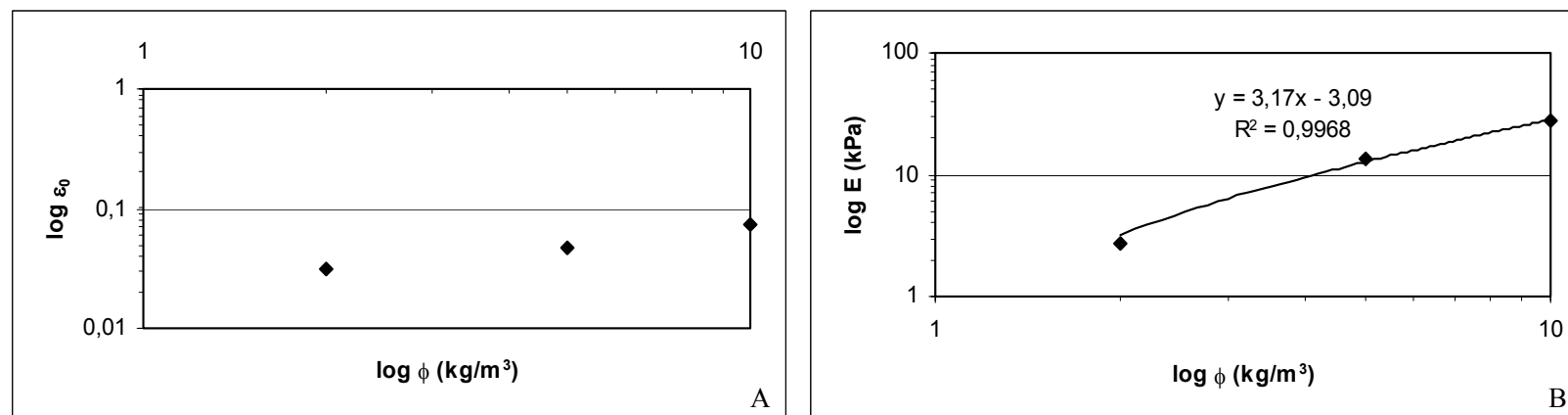


Figura 29. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH final de 2,0 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min antes da acidificação.

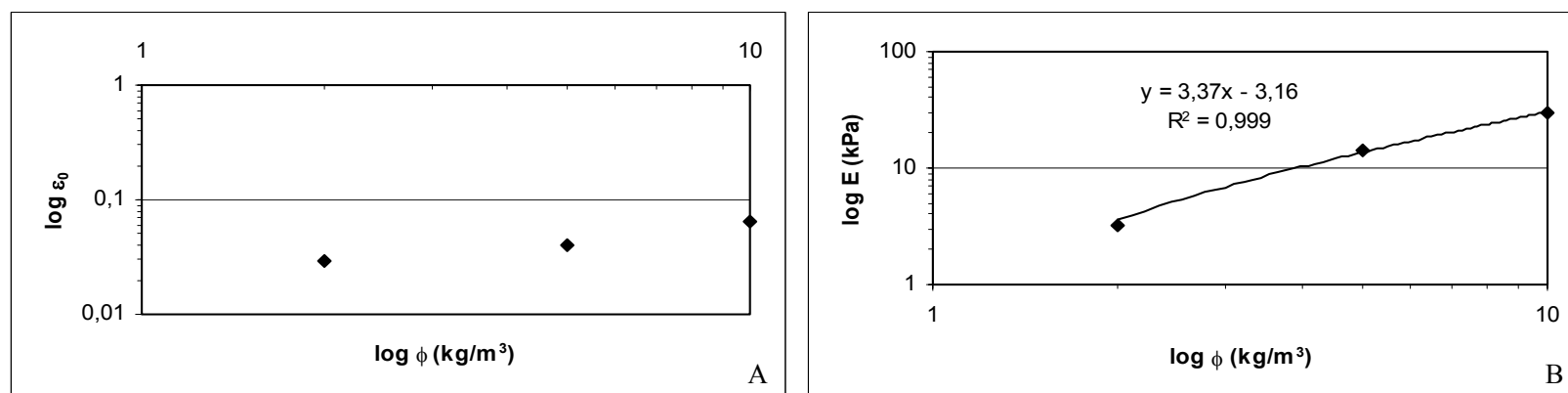


Figura 30. Valores de ϵ_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelana em pH final de 2,0 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min antes da acidificação.

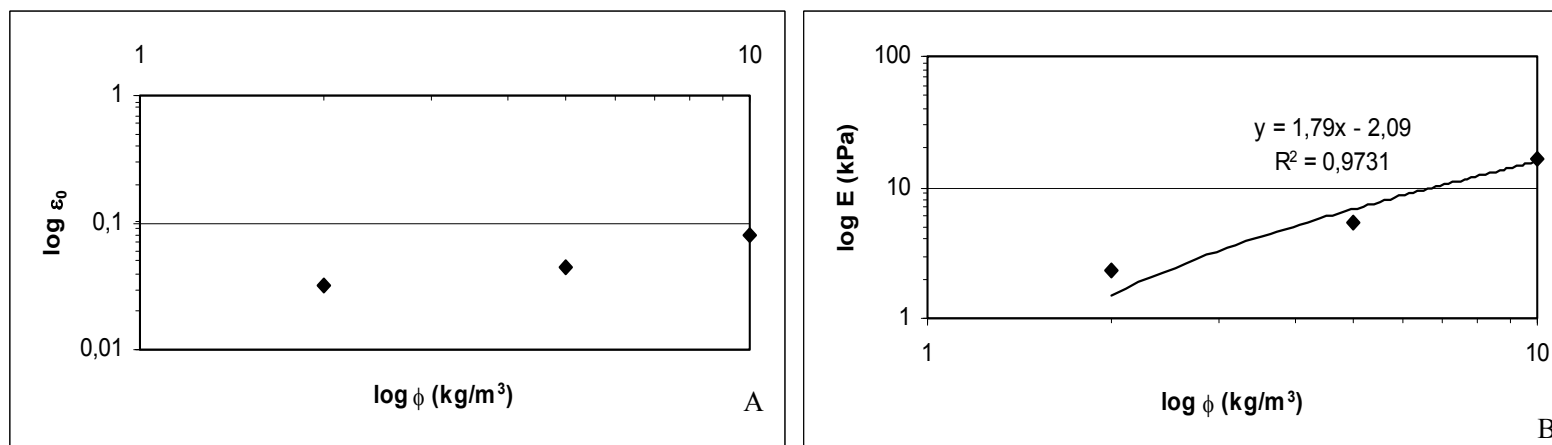


Figura 31. Valores de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,0 para os géis aquecidos a 70°C/ 30min depois da acidificação.

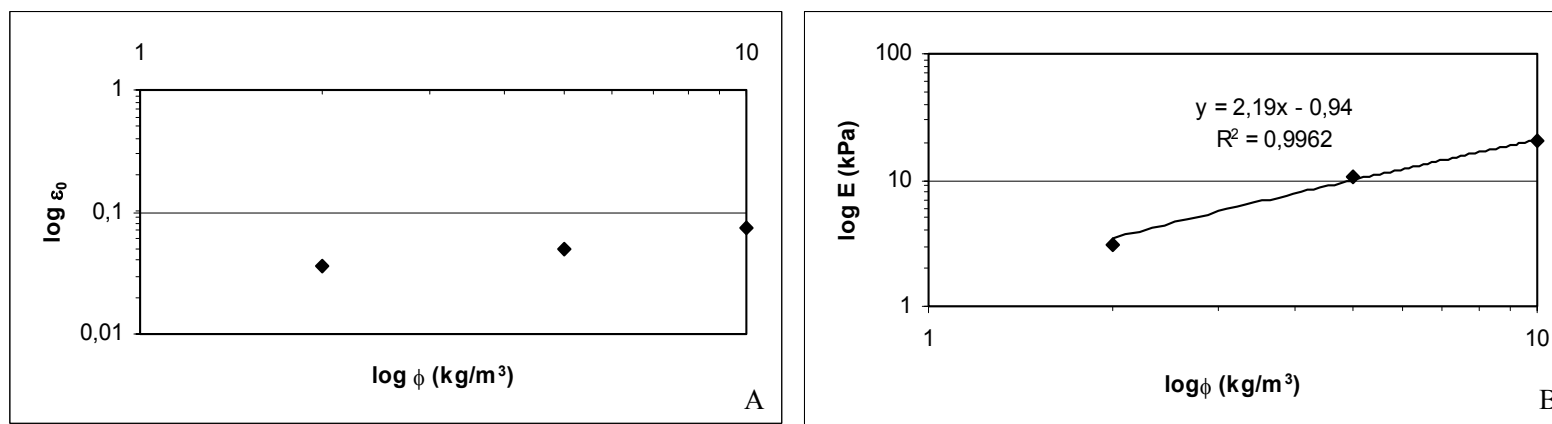


Figura 32. Valores de ε_0 (A) e E (B) em função da concentração (ϕ) de gelatina em pH final de 2,0 para os géis aquecidos a 90°C/ 30min depois da acidificação.

Como ε_0 diminui com o aumento da concentração para géis que possuem regime de ligação forte e aumenta no regime de ligação fraca, o tipo de regime de ligação do gel pode ser identificado pelo sinal do coeficiente angular dos gráficos de ε_0 em função de ϕ (Hagiwara et al., 1997). A análise das Figuras 23 – 32 permite concluir que os géis de gelana possuem estrutura fractal e os sistemas obedecem ao regime de ligação fraca. Definido o regime de ligação, a dimensão fractal do sistema pode ser obtida a partir do gráfico de E em função de ϕ .

De acordo com a equação 8, no regime de ligação fraca para que se possa determinar D não é necessário conhecer a dimensão fractal do esqueleto dos flocos (x), que é um valor arbitrário e varia entre 1,0 e 1,3 (Shih et al., 1990). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10 e o valor de d foi igual a 3.

Tabela 10. Dimensão fractal (D) dos géis de gelana em pH 2,5 e 2,0

t.t.	pH	
	2,5	2,0
stt	2,32	2,52
70°C a	2,58	2,68
90oC a	2,37	2,70
70oC d	2,24	2,44
90°C d	2,59	2,53

Os resultados obtidos mostram que D tende a ser maior em pH 2,0 do que em 2,5. Além disso, quando comparados com os sistemas que não passaram por tratamento térmico, os valores de D são mais elevados nas amostras submetidas a tratamento térmico antes da adição de GDL e menores nas submetidas a ele depois da acidificação. Como D reflete o

grau de agregação do sistema, os resultados obtidos para D confirmam os resultados anteriormente apresentados em relação às propriedades mecânicas dos géis e reforçam o fato de que a acidificação por GDL é um meio efetivo de se obter géis fortes mesmo em condições bastante ácidas.

Os valores de D obtidos são bem altos e equiparáveis aos obtidos por Wu e Morbidelli (2001) para géis de albumina do soro bovino (BSA) e de isolado protéico do soro do leite (WPI), com concentrações variando de 12 a 20%.

Os valores de D (em torno de 2,5) indicam ainda que os géis de gelana, nas condições estudadas, obedecem ao modelo de crescimento fractal limitado por reação. De fato, o caráter aniônico das moléculas de gelana faz com que exista uma barreira energética eletrostática de repulsão entre as partículas que deve ser superada para que a agregação possa ocorrer, conforme prevê o modelo. Esse modelo prevê ainda que, geralmente, é necessária a ocorrência de inúmeros encontros entre duas partículas ou “flocos” antes que a ligação ocorra (Vreeker et al., 1992). Provavelmente, é por isso que não ocorre formação de géis auto – sustentáveis a baixas concentrações de polímero em pHs mais altos, ou seja, o aumento do pH faz com que a concentração crítica de gelificação aumente. Em pHs mais elevados, o caráter aniônico das moléculas de gelana é maior, aumentando a repulsão eletrostática a ser transposta para que ocorra a ligação. Soma-se a isso o fato de que, a baixas concentrações, tem-se um menor número de moléculas no sistema, o que aumenta o espaço entre elas e faz com que seu encontro seja dificultado. Dessa forma, o número de ligações é menor, não sendo suficiente para formar uma estrutura que se expanda por todo o sistema, ou seja, para que ocorra a transição sol – gel.

Segundo Mellema et al. (2000), se ocorre macrosinereze (ou seja, contração da matriz e expulsão do solvente), formam-se agregados muito compactos e o sistema não

pode mais ser considerado fractal. A ausência desse fenómeno nos géis de gelana estudados pode ser mais uma evidência de sua estrutura fractal.

VI. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho possibilitaram a caracterização do comportamento reológico e da microestrutura dos géis de gelana acidificados com GDL. Dessa forma, foi possível concluir que:

- O ponto de gel pôde ser observado nas amostras de concentração 1% em pHs 4,0; 3,5 e 3,0; nas de concentração 0,5% em pHs 3,5; 3,0; 2,5 e 2,0 e nas de concentração 0,2% em pHs 2,5 e 2,0. De modo geral, o tempo em que ocorreu o ponto de gel diminuiu com o aumento da concentração de polímero e com a submissão das amostras a tratamento térmico, sendo que a temperatura do mesmo parece exercer efeito secundário. Observou-se ainda que existe uma correlação linear entre o tempo em que se dá o ponto de gel (t_g) e o pH final da amostra, sendo que t_g tende a diminuir com a diminuição do pH final.
- Os géis auto-sustentáveis, independentemente da concentração, pH e tratamento, foram transparentes. Além disso, não apresentaram sinerese, indicando a alta estabilidade dos mesmos. A tensão de ruptura aumentou com a diminuição do pH e aumento da concentração de polissacarídeo. Além disso, a força dos géis foi maior quando as amostras foram submetidas a tratamento térmico antes da adição de GDL e diminuiu quando este foi realizado depois da acidificação, quando comparados aos géis não submetidos a tratamento térmico. Géis de concentração 1% em pH 2,0 apresentaram diminuição da força em relação aos de pHs mais elevados na mesma concentração, o que é consequência da agregação local das moléculas, devido à elevada taxa de agregação dessa amostra.

- A deformação de ruptura não obedeceu a um padrão tão claro como a tensão de ruptura, mas algumas tendências puderam ser observadas: ela diminuiu nas amostras de concentração 1% submetidas a tratamento térmico antes da acidificação; em géis de concentração 0,5%, essa diferenciação não foi tão evidente e a 0,2% os géis que se deformaram menos antes da ruptura foram os submetidos a tratamento térmico depois da acidificação.
- A capacidade de retenção de água (WHC) tornou-se maior com o aumento da concentração. Além disso, diminuiu com o abaixamento do pH nos géis de concentração 1% e 0,5%, mas nesse último a variação foi muito mais acentuada. A aplicação de tratamento térmico antes ou depois da acidificação, bem como a temperatura do mesmo não se mostraram como os fatores que mais influenciaram esse parâmetro. Já a 0,2%, a WHC aumentou com a diminuição do pH, tendendo a ser maior nos géis submetidos a tratamento térmico antes da acidificação.
- A microestrutura dos géis foi influenciada pelas condições de formação do mesmo (concentração, pH e tratamento térmico), correlacionando-se diretamente com as propriedades mecânicas e de capacidade de retenção de água (WHC).
- Com relação às propriedades reológicas extensionais, todas as amostras apresentaram comportamento de fluido lei da potência. Os géis não auto-sustentáveis não se distinguiram entre si em relação aos valores dos índices de comportamento (n) e de consistência (k). Os valores de k , para os géis auto-sustentáveis, variaram de forma análoga à força dos géis. Os géis auto-sustentáveis apresentaram tensão residual significativa (pelo menos na escala de tempo do experimento). Géis com maior tensão residual foram também os de maior consistência e de maior viscosidade extensional. Todos esses parâmetros variaram

da mesma forma que k e, conseqüentemente, de modo análogo à força dos géis, visto serem todos parâmetros que refletem o grau de estruturação da amostra.

- Independentemente do pH e do tratamento térmico aplicado, a absorvância e, conseqüentemente, a turbidez aumentaram com o incremento da concentração. De forma geral, menores pHs também representaram maiores absorvâncias, sendo esse efeito muito mais significativo do que o do tratamento térmico e temperatura do mesmo. Existe uma correlação linear entre absorvância e força dos géis. Além disso, de forma análoga ao que ocorreu em relação às propriedades mecânicas para o gel de concentração 1% em pH 2,0, notou-se a presença de um pico de máximo valor de absorvância para os géis de concentração 1% em pH 3,0 e 0,5% em pH 2,5, ou seja, o pico de absorvância se deu em pHs mais altos e em concentrações mais baixas do que o de tensão de ruptura. Dessa forma, a absorvância mostrou-se mais sensível às mudanças estruturais do que as propriedades mecânicas.
- Os géis de gelatina em pHs 2,5 e 2,0 apresentaram estrutura fractal com regime de ligação fraca e agregação segundo o modelo de crescimento fractal limitado por reação. Os valores de dimensão fractal (D) obtidos mostraram que esse parâmetro é influenciado de forma análoga à força dos géis. Como D é indicativo do grau de agregação do sistema, suas características se refletem diretamente sobre as propriedades mecânicas dos géis.

Os resultados obtidos reforçam o fato de que a acidificação por GDL é um meio efetivo de se obter géis fortes mesmo em condições bastante ácidas, sendo possível ainda a manipulação de textura do sistema pela escolha e combinação adequadas das condições de formação do gel.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. (1990). Microstructural principles of food processing & engineering. *Elsevier Applied Science*, 161-190.

ANVISA. In: <http://www.anvisa.gov.br>, 10/03/1998.

BARONI, A. F.; FREITAS, I. C.; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D.; MENEGALLI, F. C. Caracterização reológica de requeijão cremoso tradicional e com teor reduzido de gordura: viscosidade extensional e em cisalhamento. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 1 – 2, p. 21 – 29, 1999.

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids fluid mechanics. Vol 1: Fluid Mechanics**. 2 ed., New York: John Wiley & Sons, 1987, 649p.

BOHIDAR, H. B.; MAITY, S. Polarized light scattering study from gelatin solutions and gels. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1361 – 1370, 1998.

BROWNSEY, G. J.; MORRIS, V. J. Mixed and filled gels – models for foods. In: BLANSHARD, J. M. V.; MITCHELL, J. R. **Food structure – its creation and evaluation**. Butterworths, 1993. p. 7- 14.

CAMPANELLA, O. H.; PELEG, M. Determination of the yield stress of semi – liquid foods from squeezing flow data. **Journal of Food Science**, v. 52, n.1, p. 214 – 217, 1987a.

CAMPANELLA, O. H.; PELEG, M. Squeezing flow viscosimetry of peanut butter. **Journal of Food Science**, v. 52, n.1, p. 180 – 184, 1987b.

CAMPANELLA, O. H.; PELEG, M. Squeezing flow viscometry for nonelastic semiliquid foods – theory and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 42, n. 3, p. 241 – 264, 2002.

CAVALLIERI, A. L. F. **Influência da desnaturação térmica e do pH sobre as propriedades reológicas de proteínas do soro e sua compatibilidade termodinâmica com a xantana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

CHANASATTRU, W.; CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Determination of practically significant differences in the sensorily perceived consistency of semiliquid foods. **Journal of Texture Studies**, v. 33, p. 445 – 460, 2002.

CHANDRASEKARAN, R.; RADHA, A. Molecular architectures and functional properties of gellan gum and related polysaccharides. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, p. 143 – 148, 1995.

CLARK, A. H.; FARRER, D. B. Kinetics of biopolymer gelation – implications of a cascade theory description for the concentration, molecular weight, and temperature dependences of the shear modulus and gel time. **Journal of Rheology**, v. 39, p. 1429 – 1444, 1995.

CORRADINI, M. G.; ENGEL, R.; PELEG, M. Assesment of the extent of consistency loss in semiliquid foods by compression and shear. **Journal of Texture Studies**, v. 31, p. 363 – 378, 2000a.

CORRADINI, M. G.; STERN, V.; SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Squeezing flow of semi liquid foods between parallel Teflon coated plates. **Rheologica Acta**, v. 39, p. 452 - 460, 2000b.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Lubricated squeezing flow viscometry for *dulce de leche* (milk sweet). **Food Science and Technology International**, v. 6, n. 4, p. 339 – 344, 2000.

DAMRAU, E.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscometry of Newtonian liquids – theoretical and practical considerations. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 187 – 204, 1997.

DURAND, D.; GIMEL, J.C.; NICOLAI, T. Aggregation, gelation and phase separation of heat denatured globular proteins. **Physica A**, vol. 304, p. 253-265, 2002.

FLORY, P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 63, p. 3083-3090, 1941.

FUKADA, H.; TAKAHASHI, K.; KITAMURA, S.; YUGUCHI, Y.; URAKAWA, H.; KAJIWARA, K. Thermodynamics and structural aspect of the gelling process in the gellan gum/ metal salt aqueous solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 797 – 806, 2002.

GIVANASIS, I.; HARVEY, L. M.; McNEIL, B. Gellan gum. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 20, p. 177 – 211, 2000.

GUNNING, A. P.; KIRBY, A. R.; RIDOUT, M. J.; BROWNSEY, G. J.; MORRIS, V. J. Investigation of gellan networks and gels by atomic force microscopy. **Macromolecules**, v. 29, p. 6791 – 6796, 1996.

HAGIWARA, T.; KUMAGAI, H.; MATSUNAGA, T. Fractal analysis of the elasticity of BSA and β - lactoglobulin gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 45, p. 3807-3812, 1997.

HERMANSSON, A.M. Microstructure of protein gels related to functionality. In: YADA, R.Y.; JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L (Ed.). **Protein Structure-Function Relationships in Foods**. Blackie Academic & Professional. p.22-42, 1994.

HORINAKA, J.; MORI, H.; KANI, K.; MAEDA, S. Chain mobility of pectin in aqueous solutions studied by the fluorescence depolarization method. **Macromolecules**, v. 37, p. 10063 - 10066, 2004a.

HORINAKA, J.; KANI, K.; HORI, Y.; MAEDA, S. Effect of pH on the conformation of gellan chains in aqueous systems. **Biophysical Chemistry**, v. 111, p. 223 – 227, 2004b.

HORNE, D. S. Formation and structure of acidified milk gels. **International Dairy Journal**, vol. 9, p. 261-268, 1999.

IKEDA, S.; NITTA, Y.; TEMSIRIPONG, T.; PONGSAWATMANIT, R.; NISHINARI, K. Atomic force microscopy studies on cation – induced network formation of gellan. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 727 – 735, 2004.

IKEDA, S.; MORRIS, V. J.; NISHINARI, K. Microstructure of aggregated and nonaggregated κ - carrageenan helices visualized by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 1331 – 1337, 2001.

IKEDA, S.; FOEGEDING, E. A.; HAGIWARA, T. Rheological study on the fractal nature of the protein gel structure. **Langmuir**, vol. 15, p. 8584-8589, 1999.

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.

KAMPF, N.; MARTINEZ, C. G.; CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Effect of two gums on the development, rheological properties and stability of egg albumen foams. **Rheologica Acta**, v. 42, p. 259 – 268, 2003.

KANI, K.; HORINAKA, J.; MAEDA, S. Effects of monovalent cation and anion species on the conformation in aqueous systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 168-173, 2005.

KASAPIS, S.; GIANNOULI, P.; HEMBER, M. W. N.; EVAGELIOU, V.; POULARD, C.; BENEDICTE, T. – B.; SWORN, G. Structural aspects and phase behaviour in deacylated and high acyl gellan systems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 38, p. 145 – 154, 1999.

KRALL, A. H.; HUANG, Z.; WEITZ, D. A. Dynamics of density fluctuations in colloidal gels. **Physica A**, v. 235, p. 19-33, 1997.

LAU, M. H.; TANG, J.; PAULSSON, A T. Texture profile and turbidity of gellan/ gelatin mixed gels. **Food Research International**, v.33, p. 665 – 671, 2000.

LEE, S.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscosimetry with a wide plate and a shallow container. **Journal of Texture Studies**, v. 23, p. 267 – 278, 1992.

LORENZO, M. A.; GERHARDS, C.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscometry of selected tomato products. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 543 – 567, 1997.

- LUCEY, J. A.; TAMEHANA, M.; SINGH, H.; MUNRO, P. A. A comparison of the formation, rheological properties and microstructure of acid skim milk gels made with bacterial culture or glucono- δ -lactone. **Food Research International**, v. 31, p. 147 – 155, 1998.
- MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Water holding capacity and microstructure of gellan gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p. 365 – 371, 2001.
- MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Effect of pH buffers on mechanical properties of gellan gels. **Journal of Texture Studies**, v. 30, p. 151 - 166, 1999.
- MELLEMA, M.; HEESAKKERS, J. W. M.; VAN OPHEUSDEN, J. H. J.; VAN VLIET, T. Structure and scaling behavior of aging rennet- induced casein gels examined by confocal microscopy and permeametry. **Langmuir**, vol. 16, p. 6847-6854, 2000.
- MILAS, M.; RINAUDO, M. The gellan sol- gel transition. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 177 – 184, 1996.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of glucose, mannose and konjac glucomannan on the gel – sol transition in gellan gum aqueous solutions by rheology and DSC. **Polymer Gels and Networks**, v. 6, p. 273 – 290, 1998.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Rheological and thermal studies of gel- sol transition in gellan gum aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 109-119, 1996.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of salts on the gel – sol transition of gellan gum by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology. **Thermochimica Acta**, v. 267, p. 269 – 287, 1995.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Gel – sol transition in gellan gum solutions. I. Rheological studies on the effects of salts. **Food Hydrocolloids**, v. 8, p. 505 – 527, 1994.
- MORITAKA, H.; NAITO, S.; NISHINARI, K.; ISHIHARA, M.; FUKUBA, H. Effects of gellan gum, citric acid and sweetener on the texture of lemon jelly. **Journal of Texture Studies**, v. 30, p. 29 – 41, 1999.
- MORITAKA, H.; NISHINARI, K.; TAKI, M.; FUKUBA, H. Effects of pH, potassium chloride, and sodium chloride on the thermal and rheological properties of gellan gum gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 1685 - 1689, 1995.
- MORRIS, E. R.; GOTHARD, M. G. E.; HEMBER, M. W. N.; MANNING, C. E.; ROBINSON, G. Conformational and rheological transitions of welan, rhamnan and acylated gellan. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 165 – 175, 1996.

MORTIMER, S.; RYAN, A. J.; STANFORD, J. L. Rheological behavior and gel – point determination for a model Lewis acid – initiated chain growth epoxy resin. **Macromolecules**, v. 34, p. 2973 – 2980, 2001.

NAGANO, T.; MORI, H.; NISHINARI, K. Effect of heating and cooling on the gelation kinetics of 7S globulins from soybeans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 42, p. 1415-1419, 1994.

NAGANO, T.; HIROTSUKA, M.; MORI, H.; KOHYAMA, K.; NISHINARI, K. Dynamic viscoelastic study on the gelation of 7S globulin from soybeans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 40, p. 941-944, 1992.

NAKAMURA, K.; TANAKA, Y.; SAKURAI, M. Dynamic mechanical properties of aqueous gellan solutions in the sol – gel transition region. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 101 – 108, 1996.

NICKERSON, M. T.; PAULSON, A. T.; SPEERS, R. A. Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre – gel formation. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 577 – 583, 2003.

NICKERSON, M. T.; PAULSON, A. T. Rheological properties of gellan, κ - carrageenan and alginate polysaccharides: effect of potassium and calcium ions on macrostructure assemblages. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 15 – 24, 2004.

NORZIAH, M. H.; FOO, S. L.; KARIM, A. A. Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre – gel formation. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 577 – 583, 2006.

OGAWA, E.; MATSUZAWA, H.; IWAHASHI, M. Conformational transition of gellan gum of sodium, lithium, and potassium types in aqueous solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 1 – 9, 2002.

OGAWA, E. Conformational transition of polysaccharide sodium – gellan gum in aqueous solutions. **Macromolecules**, v. 29, p. 5178 – 5182, 1996.

OHTSUKA, A.; WATANABE, T. The network structure of gellan gum hydrogels based on the structural parameters by the analysis of the restricted diffusion of water. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 135 – 140, 1996.

OSORIO, F.; GAHONA, E.; ALVAREZ, F. Water absorption effects on biaxial extensional viscosity of wheat flour dough. **Journal of Texture Studies**, v. 34, p. 147 – 157, 2003.

OULD ELEYA, M. M.; KO, S.; GUNASEKARAN, S. Scaling and fractal analysis of viscoelastic properties of heat- induced protein gels. **Food Hydrocolloids**, vol. 18, p. 315-323, 2004.

- PADMANABHAN, M. Measurement of extensional viscosity of viscoelastic liquid foods. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 311 – 327, 1995.
- POLLEN, N. R.; DAUBERT, C. R.; PRABHASANKAR, P.; DRAKE, M. A.; GUMPERTZ, M. L. Quantifying fluid food texture. **Journal of Texture Studies**, v. 35, p. 643 – 657, 2004.
- POWER, D. J.; RODD, A. B.; PATERSON, L.; BOGER, D. V. Gel transition studies on nonideal polymer networks using small amplitude oscillatory rheometry. **Journal of Rheology**, v. 42, p. 1021 – 1037, 1998.
- RENKEMA, J. M. S.; VAN VLIET, T. Heat- induced gel formation by soy proteins at neutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol.50, p.1569-1573, 2002.
- RODRÍGUEZ- HERNÁNDEZ, A I.; DURAND, S.; GARNIER, C.; TECANTE, A; DOUBLIER, J. L. Rheology- structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations. **Food Hydrocolloids**, v.17, p. 621 – 628, 2003.
- ROSS – MURPHY, S. B. Rheological characterization of gels. **Journal of Texture Studies**, v. 26, p. 391 – 400, 1995.
- SANDERSON, G. R. Gellan Gum. In: HARRIS, P (Ed.). **Food Gels**. Elsevier Applied Science, 1990. p. 201 – 231.
- SEMEANOVA, M. G.; SAVILOVA, L. B. The role of biopolymer structure in interactions between unlike biopolymers in aqueous medium. **Food Hydrocolloids**, vol. 12, p. 65-75, 1998.
- SHIH, W. H.; SHIH, W. Y.; KIM, S. I.; LIU, J.; AKSAY, I. A. Scaling behaviour of the elastic properties of colloidal gels. **Physical Review A**, vol. 42, n. 8, p. 4772 – 4779, 1990.
- STADING, M.; HERMANSSON, A M. Viscoelastic behaviour of β - lactoglobulin gel structures. **Food Hydrocolloids**, vol. 4, n.2, p. 121-135, 1990.
- STAUFFER, D. **Introduction to percolation theory**. Taylor & Francis, 1985. 121p.
- SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Rheological characterization of ricotta cheeses by imperfect squeezing flow viscometry. **Journal of Texture Studies**, v. 30, p. 89 – 103, 1999a.
- SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscometry of mustards with suspended particulates. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 217 – 226, 1999b.
- SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Rheological characterization of almost intact and stirred yogurt by imperfect squeezing flow viscometry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 911 – 921, 1999c.

SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscometry for commercial refried beans. **Food Science and Technology International**, v. 5, n. 2, p. 159 – 166, 1999d.

TAKAHASHI, R.; TOKUNOU, H.; KUBOTA, K.; OGAWA, E.; OIDA, T.; KAWASAE, T.; NISHINARI, K. Solution properties of gellan gum: change in chain stiffness between single- and double – stranded chains. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 516 – 523, 2004.

TANAKA, F. Thermoreversible gelation driven by coil – to – helix transition of polymers. **Macromolecules**, v. 36, p. 5392 – 5405, 2003.

TANG, J.; LELIEVRE, J.; TUNG, M. A; ZENG, Y. Polymer and ion concentration effects on gellan gel strength and strain. **Journal of Food Science**, v. 59, n.1, p. 216 – 220, 1994.

TANG, J.; TUNG, M. A.; ZENG, Y. Characterization of gellan gels using stress relaxation. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 279 – 295, 1998.

TANG, J.; TUNG, M. A; ZENG, Y. Mechanical properties of gellan gels in relation to divalent cations. **Journal of Food Science**, v. 60, n.4, p. 748 – 752, 1995.

TANG, J.; MAO, R.; TUNG, M. A.; SWANSON, B. G. Gelling temperature, gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 197 – 209, 2001.

URIEV, N. B.; LADYZHINSKY, I. YA. Fractal models in rheology of colloidal gels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 108, p. 1-11, 1996.

VERHEUL, M.; ROEFS, S. P. F. M.; MELLEMA, J.; de KRUIF, K. G. Power law behavior of structural properties of protein gels. **Langmuir**, vol. 14, n.9, p. 2263- 2268, 1998.

VREEKER, R; HOEKSTRA, L. L.; den BOER, D. C.; AGTEROF, W. G. M. Fractal aggregation of whey proteins. **Food Hydrocolloids**, vol. 6, n.5, p. 423-435, 1992.

WATANASE, M.; NISHINARI, K. Effect of potassium ions on the rheological and thermal properties of gellan gum gels. **Food Hydrocolloids**, v. 7, p. 449 – 456, 1993.

WEITZ, D. A.; OLIVERIA, M. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. **Physical Review Letters**, v. 52, p. 1433 – 1435, 1984.

WHITTAKER, L. E.; AL – RUQAIE, I. M.; KASAPIS, S.; RICHARDSON, R. K. Development of composite structures in the gellan polysaccharide / sugar system. **Carbohydrate Polymers**, v.33, p. 39 – 46, 1997.

WILLIAMS, P. R.; WILLIAMS, R. L.; JONES, R.; AL – HUSSANY, A.; RAVJI, S. New techniques in sol – gel characterisation – mechanical measurements and fractal characteristics. **Journal of Non – Crystalline Solids**, v. 293-295, p. 731-745, 2001.

WINTER, H. H.; CHAMBON, F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. **Journal of Rheology**, vol. 30, n.2, p. 367- 382, 1986.

WU, H.; MORBIDELLI, M. A model relating structure of colloidal gels to their elastic properties. **Langmuir**, vol. 17, p. 1030 – 1036, 2001.

YADA, R.Y.; JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L. **Protein structure-function relationships in foods**. Blackie Academic & Professional, p. 23-42, 1994.

YOSHIDA, H.; TAKAHASHI, M. Structural change of gellan hydrogel induced by annealing. **Food Hydrocolloids**, v. 7, p. 387 – 395, 1993.

ZIEGLER, G. R.; FOEGEDING, E. A. The Gelation of Proteins. **Advances in Food and Nutrition Research**, vol. 34, p. 203-298, 1990.