



LUCIANA AFFONSO JUNQUEIRA

**MUCILAGEM DA *Pereskia aculeata* Miller COMO AGENTE
ESPESSANTE E EMULSIFICANTE**

**LAVRAS – MG
2018**

LUCIANA AFFONSO JUNQUEIRA

**MUCILAGEM DA *Pereskia aculeata* Miller COMO AGENTE ESPESSANTE E
EMULSIFICANTE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
Orientador

**LAVRAS – MG
2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Junqueira, Luciana Affonso.

Mucilagem da *Pereskia aculeata* Miller como agente
espessante e emulsificante / Luciana Affonso Junqueira. - 2018.
117 p. : il.

Orientador(a): Jaime Vilela de Resende.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.
Bibliografia.

1. Hidrocoloides. 2. Emulsões. 3. Reologia. I. de Resende,
Jaime Vilela. . II. Título.

LUCIANA AFFONSO JUNQUEIRA

**MUCILAGEM DA *Pereskia Aculeata* Miller COMO AGENTE ESPESSANTE E
EMULSIFICANTE**

**MUCILAGE FROM *Pereskia aculeata* Miller AS A THICKENING AND
EMULSIFYING AGENT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 11 de abril de 2018.

Dra. Bruna de Souza Nascimento UFLA
Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado UFLA
Dra. Joyce Maria Gomes da Costa UFVJM
Dr. Fabiano Freire Costa UFJF

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
Orientador

**LAVRAS – MG
2018**

*A Deus por me guiar,
Aos meus pais, Luciano e Waldisa, por serem meu porto seguro,
Dedico esse trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora por guiarem meu caminho e me darem forças em todos os momentos.

Aos meus pais, Waldisa e Luciano, pelo amor incondicional, por me incentivarem e serem minha luz.

Às minhas irmãs, Maria Beatriz e Marina, pela amizade e companheirismo.

Ao meu namorado, Robson, pelo amor, companheirismo, incentivo e compreensão.

A todos os meus amigos de Lavras e Poços de Caldas, pela amizade e por sempre estarem ao meu lado.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, por terem me acolhido e concedido à oportunidade de realização do curso de Doutorado em Ciência dos Alimentos.

Ao meu orientador, prof. Jaime Vilela de Resende, pela orientação, ensinamentos, paciência e amizade.

A prof.^a Tatiana Nunes Amaral pela amizade que construímos ao longo desses anos e por seu companheirismo e grande competência indispensáveis à minha formação.

Ao prof. Fabiano Freire Costa pela disponibilidade ao longo desse curso com seus ensinamentos e amizade.

À prof.^a Vanelle Maria da Silva e ao prof. Diego Botrel Alvarenga pela disponibilidade, ensinamentos e contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

Aos membros da banca, Mônica, Prof.^a Joyce, Prof.^a Bruna e Prof. Fabiano pela disponibilidade e por contribuírem com esse trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Ciência dos Alimentos (UFLA) pelos ensinamentos e aos funcionários pela atenção, amizade e disponibilidade.

Aos colegas do Laboratório de Refrigeração de Alimentos e alunas de iniciação científica pela amizade e ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Os hidrocoloides da *Pereskia aculeata* Miller (HOPN) apresentam função espessante, emulsificante e estabilizante. O objetivo deste trabalho foi avaliar como a concentração e a temperatura afetam as características reológicas dos HOPN e como a presença de sacarose e NaCl, e o pH afetam a função emulsificante e estabilizante. Para a análise reológica as gomas de HOPN foram preparadas nas concentrações de 1 %; 2 %; 3 %; 4 % e 5 % (m/m). As análises foram realizadas nas temperaturas de 2 °C; 12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C. Os testes reológicos realizados foram: cisalhamento estacionário ($\dot{\gamma} = 0,1$ a 300 s^{-1}), cisalhamento dinâmico oscilatório ($\tau = 0,5$ a 700%) ($f = 1 \text{ Hz}$) e varredura de frequência ($f = 0,1$ a 10 Hz) ($\tau = 1 \%$). Os modelos lei da potência e exponencial e o modelo de Arrhenius foram utilizados para avaliar o efeito da concentração e temperatura, respectivamente. Um fatorial de dois níveis foi usado para avaliar os efeitos do pH (4-7), concentração de sacarose (0-15 % m/m) e concentração de NaCl (0-1 % m/m) nas propriedades emulsificante e estabilizante através de cremeação, atividade e estabilidade emulsificante, condutividade elétrica, potencial zeta, reologia, distribuição de tamanho de partículas e microscopia ótica. A Lei da Potência foi o modelo que melhor explicou o comportamento reológico das gomas caracterizadas como fluidos pseudoplásticos. A concentração de HOPN exerceu efeito positivo na viscosidade aparente ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) e a temperatura efeito negativo, explicados pelos modelos exponencial e de Arrhenius, respectivamente. A região de viscoelasticidade linear (LVE) excedeu a deformação de 1 % em todas as gomas o que as caracterizaram como gel polimérico natural. Quanto maior a concentração de HOPN, maior é a deformabilidade e maior é a resistência estrutural. As gomas com concentração de 1 % a 2 °C não apresentam um comportamento definido, as concentrações de 1 % (12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C), 2 %; 3 % e 4 % (2 °C; 12 °C; 22 °C) foram caracterizadas como soluções concentradas e as gomas nas concentrações de 4 % (32 °C e 42 °C) e 5 % foram caracterizadas como gel. Quanto às emulsões a presença de NaCl favoreceu o processo de cremeação. Em 7 dias apenas as emulsões com sacarose e com sacarose e NaCl (pH = 7) não sofreram desestabilização visível, mesmo comportamento observado após o descongelamento. Os valores de potencial zeta variaram de $(-18,3 \pm 1,2) \text{ mV}$ a $(-26,96 \pm 0,12) \text{ mV}$, sendo que as emulsões em pH 4 na presença de NaCl apresentaram os menores valores. As emulsões foram classificadas como fluidos pseudoplásticos com comportamento de fluxo explicado pela Lei da Potência. Os valores de diâmetro médio ponderado em superfície das gotículas de óleo presente nas emulsões variaram de $(4,57 \pm 0,08) \mu\text{m}$ a $(6,32 \pm 0,16) \mu\text{m}$. Concluiu-se que os HOPN são eficientes em formar emulsões e espessar soluções sendo os resultados apresentados importantes para futuras aplicações dos HOPN na indústria alimentícia.

Palavras-chave: Ora-pro-nóbis. Reologia. Estabilidade. Emulsão. Goma.

ABSTRACT

The hydrocolloids of *Pereskia aculeata* Miller (HOPN) have a thickening, emulsifying and stabilizing function. The objective of this work was to evaluate how concentration and temperature affect the rheological characteristics of HOPN and how the presence of sucrose, NaCl and pH affect the emulsifying and stabilizing function. For the rheological analysis the HOPN, gums were prepared at concentrations 1%; 2%; 3%; 4% and 5% (w/w). The analyzes were performed at 2°C; 12°C; 22 °C; 32°C and 42°C. The rheological tests were: shear rate ($\dot{\gamma} = 0.1$ to 300 s^{-1}), oscillating dynamic shear ($\tau = 0.5\%$ to 700%) ($f = 1 \text{ Hz}$) and frequency sweep ($f = 0.1$ to 10 Hz) ($\tau = 1 \%$). The exponential and power law models and the Arrhenius model were used to evaluate the effect of concentration and temperature, respectively. A two-level factorial was used to evaluate the effects of pH (4-7), sucrose concentration (0-15% w/w) and NaCl concentration (0-1% w/w) on the emulsifying and stabilizing properties through creaming, emulsifying and stability activity, electrical conductivity, zeta potential, rheology, particle size distribution and optical microscopy. The power law model best explained the rheological behavior of the gums, being characterized as pseudoplastic fluids. The HOPN concentration exerted a positive effect on the apparent viscosity ($\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$) and temperature exerted negative effect explained by the exponential and Arrhenius models, respectively. The linear viscoelasticity region (LVE) exceeded 1 % deformation in all gums that were characterized as natural polymeric gel. The higher concentration of HOPN, the greater the deformability and structural resistance. Gums at a 1% concentration at 2°C do not present a defined behavior, gums with concentrations of 1% (at 12°C, 22°C, 32°C and 42°C), 2%; 3% and 4% (2°C, 12°C, 22°C) were characterized as concentrated solutions and those at 4% (32°C and 42°C) and 5% were characterized as gels. As for the emulsions, the presence of NaCl, the cream process was favored. In 7 days only emulsions with sucrose and sucrose and NaCl (pH = 7) did not undergo visible destabilization; the same was observed after thawing. The zeta potential values ranged from $(-18.3 \pm 1.2) \text{ mV}$ to $(-26.96 \pm 0.12) \text{ mV}$, with the emulsions at pH 4 in the presence of NaCl presenting the lowest values. The emulsions were classified as pseudoplastic fluids with flow behavior explained by the Power Law. The values of mean diameter weighted by emulsion oil droplet surface ranged from $(4.57 \pm 0.08) \mu\text{m}$ to $(6.32 \pm 0.16) \mu\text{m}$. It was concluded that HOPNs are efficient in forming emulsions and thickening solutions and the results presented are important for future HOPN applications in the food industry.

Keywords: Ora-pro-nóbis. Rheology. Stability. Emulsion. Gum.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 -	Característica ambifílica dos agentes emulsificantes.....	16
Figura 2 -	Etapas da formação de uma emulsão contendo água e óleo quando um agente emulsificante é adicionado.....	16
Figura 3 -	Representação esquemática de emulsões (a) óleo em água, (b) água em óleo, (c) água-em-óleo-em-água e (d) óleo-em-água-em-óleo.....	18
Figura 4 -	Representação esquemática dos vários tipos de desestabilização de emulsões óleo em água.....	20
Figura 5 -	Classificação do comportamento reológico de fluidos.....	25
Figura 6 -	Curvas de escoamento para diferentes tipos de fluidos.....	25
Figura 7 -	Representação esquemática de um fluido. (1) Fluido em repouso (2) Fluido após a aplicação de uma taxa de cisalhamento.....	26
Figura 8 -	Imagens do ora-pro-nóbis.....	35
Quadro 1 -	Classificação dos modelos reológicos aplicados a curvas de escoamento em ensaios estacionários.....	28

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

Figura 1 -	Processo de extração dos HOPN.....	52
Figura 2 -	Reogramas das curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação das gomas de HOPN nas diferentes concentrações e temperaturas (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 %; (d) 4 %; (e) 5 %.....	56
Figura 3 -	Influência da concentração no parâmetro índice de consistência (Pa.s) da Lei da Potência.....	58
Figura 4 -	Influência da concentração no parâmetro índice de comportamento de fluxo (adimensional) da Lei da Potência.....	59
Figura 5 -	Influência da temperatura nos parâmetros da Lei da Potência (a) índice de consistência (Pa.s) (b) índice de comportamento de fluxo (adimensional).....	61
Figura 6 -	Reogramas das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das gomas de HOPN nas diferentes concentrações e temperaturas (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 %; (d) 4 %; (e) 5 %.....	62
Figura 7 -	Influência da concentração na viscosidade aparente das gomas de HOPN nas diferentes temperaturas.....	64
Figura 8 -	Reogramas que apresentam os parâmetros G' e G'' em função da tensão de deformação (%) da goma de HOPN (a) 5% a 2 °C; (b) 3% a 2 °C.....	67
Figura 9 -	Dependência do módulo de armazenamento (G') da tensão de deformação a 42 °C.....	68
Figura 10 -	Módulos de armazenamento (G') e perda (G''), das gomas com concentração de (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 % de HOPN, em função da frequência a 22 °C.....	71
Figura 11 -	Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular das gomas nas concentrações de (a) 4 % a 2 °C; (b) 4 % a 42 °C; (c) 5 % a 2 °C; (d) 5 % a 42 °C.....	73
Figura 12 -	Efeito da concentração nos parâmetros viscoelásticos (G' e G'') em toda as temperaturas.....	76

Figura 13 -	Efeito da temperatura nos módulos viscoelásticos nas diferentes concentrações (a) G' ; (b) G''	78
-------------	--	----

ARTIGO 2

Figura 1 -	Imagens do processo de desestabilização das emulsões (a) frescas (F); (b) após 24 horas de armazenamento a temperatura ambiente (F); (c) após 24 horas de descongelamento (C); (d) após 30 minutos a 70 °C (Q); (e) após 24 horas do processo de aquecimento (Q).....	93
Figura 2 -	Índice de cremação nas emulsões (a) após 7 dias à temperatura ambiente; (b) após 24 horas à -18 °C e descongelamento à temperatura ambiente; (c) após 30 minutos à 70 °C e após 24 horas do tratamento de 30 minutos à 70 °C, para todas as emulsões.....	97
Figura 3 -	Índice de atividade emulsificante (IAE) e índice de estabilidade (IE) das emulsões.....	98
Figura 4 -	Condutividade elétrica das emulsões.....	102
Figura 5 -	Reograma da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento das emulsões óleo em água.....	103
Figura 6 -	Viscosidade Aparente em função da taxa de cisalhamento das emulsões (a) 4 e 7; (b) S4 e S7 adicionadas de sacarose; (c) N4 e N7 adicionadas de NaCl; (d) SN4 e SN7 adicionadas de sacarose e NaCl.....	104
Figura 7 -	Curvas de distribuição de tamanho de partícula das emulsões óleo em água de HOPN e micrografias óticas das emulsões utilizando a objetiva de aumento de 40 vezes.....	108

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1 -	Valores dos parâmetros reológicos para as gomas segundo os modelos de Newton, Lei da Potência e Hershell-Bulkley.....	57
Tabela 2 -	Modelagem estatística do efeito da concentração de HOPN nos parâmetros reológicos da Lei da Potência nas gomas de HOPN nas diferentes temperaturas.....	58
Tabela 3 -	Modelagem estatística do efeito da temperatura (modelo de Arrhenius) nos parâmetros reológicos da Lei da Potência nas gomas de HOPN nas diferentes concentrações.....	60
Tabela 4 -	Influência da concentração na viscosidade aparente (100 s^{-1}) nas diferentes temperaturas.....	64
Tabela 5 -	Viscosidade aparente (100 s^{-1}) e parâmetros do modelo de Arrhenius.....	65
Tabela 6 -	Valores de G' , G'' e $\tan\delta$ na LVE.....	69
Tabela 7 -	Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das gomas de HOPN ($f=1\text{Hz}$).....	74
Tabela 8 -	Parâmetros do modelo exponencial para os módulos viscoelásticos...	75

ARTIGO 2

Tabela 1 -	Fatorial com dois níveis, concentrações em $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de emulsão.....	87
Tabela 2 -	Potencial Zeta das emulsões de HOPN (mV).....	100
Tabela 3 -	Dados e Parâmetros do ajuste ao modelo reológico Lei da Potência..	105
Tabela 4 -	Valores de diâmetros médios ponderados em número (d_{10} , d_{50} e d_{90}), diâmetro médio ponderado em superfície (d_{32}) e diâmetro médio ponderado em volume (d_{43}) das gotículas das emulsões.....	106

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Aditivos alimentares	15
2.1.1 Emulsificantes	15
2.1.1.1 Emulsão	17
2.1.2 Espessantes	22
2.1.2.1 Reologia	23
2.1.2.2 Classificação reológica dos materiais	24
2.1.2.3 Modelos reológicos	27
2.1.2.4 Tipos de testes reológicos para alimentos	29
2.1.2.4.1 Testes estacionários	29
2.1.2.4.2 Testes oscilatórios em pequena amplitude	29
2.1.2.4.3 Testes dinâmicos	30
2.1.2.3 Reologia de gomas	31
2.2 Hidrocoloides	32
2.3 Ora-pro-nóbis (<i>Pereskia aculeata</i> Miller)	34
3 CONCLUSÃO GERAL	38
REFERÊNCIAS	39
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	46
ARTIGO 1	47
1 INTRODUÇÃO	49
2 MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1 Extração dos hidrocoloides do ora-pro-nóbis	51
2.2 Preparo das gomas	52
2.3 Análises Reológicas	52
2.3.1 Teste de cisalhamento estacionário	53
2.3.1.1 Viscosidade Aparente	53
2.3.1.2 Testes de cisalhamento dinâmico oscilatório	53
2.4 Análises Estatísticas	54
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1 Teste de cisalhamento estacionário	55
3.2 Teste de Cisalhamento Dinâmico Oscilatório	65
3.2.1 Varredura de Tensão de Cisalhamento	65
3.2.2 Varredura de Frequência	70
4 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	80
ARTIGO 2	83
1 INTRODUÇÃO	85
2 MATERIAL E MÉTODOS	87
2.1 Delineamento Experimental	87
2.2 Preparo da solução emulsificante	87

2.3	Preparo das emulsões óleo em água.....	88
2.4	Estabilidade das Emulsões	88
2.4.1	Índice de cremação.....	88
2.4.2	Índice de atividade emulsificante e Índice de estabilidade das emulsões.....	88
2.5	Potencial Zeta.....	89
2.6	Condutividade Elétrica.....	89
2.7	Reologia	89
2.8	Distribuição do tamanho de gotículas	90
2.9	Microscopia Ótica	91
2.10	Análise estatística.....	91
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
3.1	Estabilidade das Emulsões	92
3.1.1	Índice de cremação.....	92
3.1.2	Índice de atividade emulsificante e Índice de estabilidade das emulsões.....	98
3.2	Potencial Zeta.....	99
3.3	Condutividade Elétrica.....	101
3.4	Reologia	102
3.5	Tamanho de partícula.....	105
4	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS	112

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos utilizam grande quantidade de aditivos alimentares em suas formulações para modificar as características físicas, químicas, biológicas e sensoriais dos alimentos, garantindo assim a qualidade dos produtos desde as etapas do processamento até o consumo.

Os agentes emulsificantes são aditivos que permitem a dispersão de um líquido imiscível em outro na forma de gotículas por reduzir a tensão interfacial entre esses líquidos, formando as chamadas emulsões. Esses compostos ficam adsorvidos no redor das gotículas de óleo impedindo a desestabilização da emulsão. Já os agentes espessantes são responsáveis por aumentar a viscosidade do meio em que são aplicados, conferindo aos alimentos a textura característica.

Entre os aditivos utilizados, os hidrocoloides, também chamados de gomas, apresentam grande importância, podendo ser utilizados como agentes emulsificantes, estabilizantes, espessantes e geleificantes. Os hidrocoloides são compostos por biopolímeros (proteínas e polissacarídeos) e devido a grande demanda mundial por esses aditivos, novas fontes de origem vegetal têm sido extensivamente estudadas.

O ora-pro-nóbis (OPN), nome popular da espécie *Pereskia aculeata* Miller, é uma planta de fácil cultivo e baixo custo com alta disponibilidade no Brasil. O OPN apresenta em sua composição grande quantidade de proteínas e polissacarídeos, principalmente arabinogalactana, permitindo a extração de hidrocoloides viáveis para a aplicação como emulsificante e espessante em alimentos.

Os alimentos são sistemas complexos formados por grande variedade de compostos que geram diferentes meios. Parâmetros como temperatura, pH, concentração de solutos, concentração de hidrocoloides, etapas de processamento, entre outros, interferem na capacidade emulsificante e espessante dos hidrocoloides.

Desta maneira, este estudo teve como objetivo a avaliação do efeito da concentração de hidrocoloides extraídos do ora-pro-nóbis (HOPN) e da temperatura no comportamento reológico das gomas obtidas, e avaliar as características emulsificantes desses hidrocoloides em presença de sacarose, cloreto de sódio e diferentes valores de pH.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aditivos alimentares

Aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, desde o processamento até a manipulação do alimento (ANVISA, 1997).

Continuamente as universidades e centros de pesquisa têm pesquisado novos aditivos para aplicação em alimentos com objetivos de utilizar recursos regionais como fonte de aditivos, reduzindo custos e obtendo-se aditivos naturais, os quais, muitas vezes são caracterizados como hidrocoloides (ALI RAZAVI et al., 2016; BALAGHI et al., 2011; BEHROUZIAN; RAZAVI; KARAZHIYAN, 2013; BUSCH et al., 2018; CAPITANI; NOLASCO; TOMÁS, 2016; HESARINEJAD; KOOCHKEI; RAZAVI, 2014; HOSSEINI-PARVAR et al., 2010; OSANO et al., 2014)

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) classifica os aditivos alimentares em 23 categorias, de acordo com a função que desempenham nos alimentos. Entre elas, agente de massa, antiespumante, antiemectantes, antioxidantes, corantes, conservadores, edulcorantes, emulsificantes ou emulsionantes, estabilizantes, espessantes e geleificantes (ANVISA, 1997).

2.1.1 Emulsificantes

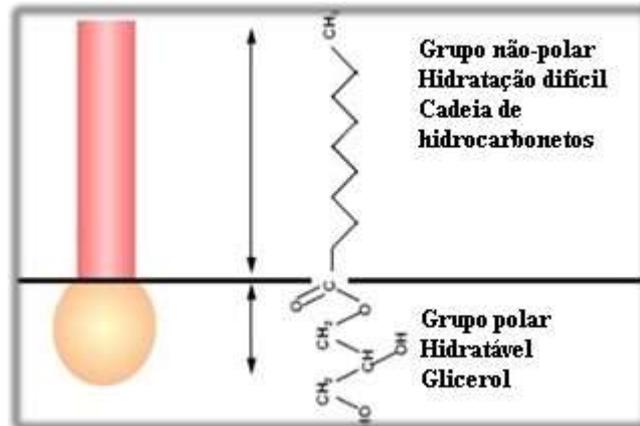
Os emulsificantes são substâncias que tornam possível a formação e/ou a manutenção de uma mistura homogênea de duas ou mais fases imiscíveis, como óleo e água, nos alimentos, por exemplo na produção industrial de sorvete, maionese, molhos, entre outros (ANVISA, 1997).

Os agentes emulsionantes atuam reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e permitindo que novas superfícies sejam criadas quando energia é incorporada ao sistema, assim permite a formação de um maior número de gotículas e previne a coalescência das partículas através da formação de barreiras esféricas e eletrostáticas ao redor das gotículas (FELLOWS, 2006).

Quase todos os agentes emulsificantes são caracterizados por serem moléculas anfifílicas (Figura 1), ou seja, a mesma molécula tem uma parte polar e uma parte

apolar. A parte polar é chamada hidrofílica sendo a parte solúvel em água, geralmente consiste em um grupo dissociável ou grupos hidroxilados, e a parte apolar é chamada de lipofílica ou hidrofóbica, consiste em uma cadeia alquila longa interagindo com a fase lipídica (FELLOWS, 2006; PATRÓN, 2013).

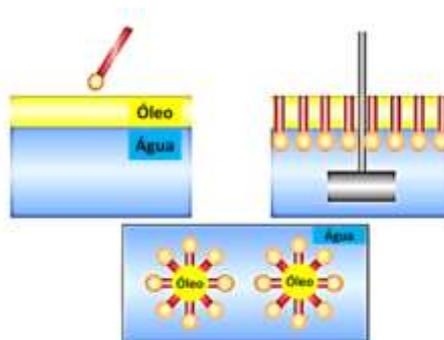
Figura 1- Característica ambifílica dos agentes emulsificantes.



Fonte: Patrón (2013).

Sendo assim, quando um agente emulsificante é adicionado a um sistema contendo água e óleo ele torna compatível a mistura dos dois líquidos. Ao ser adicionado o agente forma um filme na interface dos dois líquidos fazendo pontes entre esses componentes, orientando-se com a terminação polar na fase aquosa e a não polar na fase oleosa. Esse filme reduz a tensão interfacial entre os líquidos e a dispersão de um no outro, através da agitação como demonstrado na Figura 2 (FELLOWS, 2006; PATRÓN, 2013).

Figura 2 - Etapas da formação de uma emulsão contendo água e óleo quando um agente emulsificante é adicionado.



Fonte: Patrón (2013).

Por isso as proteínas são amplamente utilizadas para essa finalidade. Quando adicionadas ao sistema contendo água e óleo diminuem a tensão interfacial facilitando a formação das gotículas quando a homogeneização é realizada, e permanecem adsorvidas às superfícies das gotículas de óleo recém-formadas formando membranas protetoras ao redor das gotículas que impedem a coalescência (BOS; VAN VLIET, 2001).

Alguns importantes agentes emulsificantes usados em alimentos são goma arábica (RAY et al., 1995; WILLIAMS; WEDLOCK; PHILLIPS, 1986), isolado proteico do soro de leite (DEMETRIADES; COUPLAND; MCCLEMENTS, 1997; DICKINSON, 1999), lecitina, amido modificado (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002; XU et al., 2017), isolado proteico de soja (SUI et al., 2017) entre outros.

Segundo Sherman (1982), as características desejáveis de um agente emulsificante são: reduzir suficientemente a tensão interfacial; adsorver-se rapidamente sobre as gotículas dispersas para formar um filme que não irá destruir-se quando duas gotas colidirem; apresentar uma estrutura molecular específica com a extremidade polar atraída para a água e a extremidade não polar atraída para o óleo; ser mais solúvel na fase contínua para estar prontamente disponível para adsorção; apresentar um potencial eletrocinético adequado e afetar a viscosidade da emulsão. Além disso, ele deve ser eficiente em baixas concentrações e relativamente barato.

2.1.1.1 Emulsão

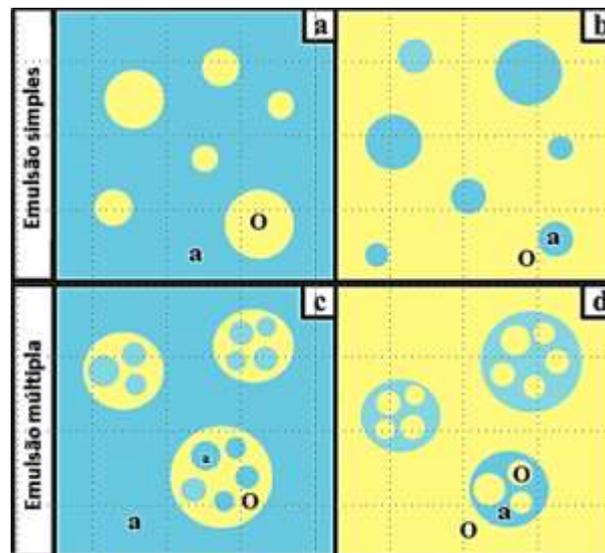
Emulsões são sistemas homogêneos (heterogêneos em escala molecular) formados por dois materiais imiscíveis, em que uma das fases, chamada de fase dispersa, é distribuída na outra na forma de pequenas gotas esféricas, essa segunda fase é chamada fase contínua (ABDOLMALEKI et al., 2016; DALGLEISH, 2003; MCCLEMENTS, 2005). A fase dispersa pode também ser chamada de fase descontínua ou fase interna e a fase contínua pode também ser chamada de fase de dispersão ou fase externa (GUZEY; MCCLEMENTS, 2006; MCCLEMENTS, 2007).

Na indústria de alimentos normalmente a água constitui a fase contínua e o óleo a fase dispersa, mas exceções podem ocorrer, como por exemplo, a margarina que é uma emulsão em que a fase contínua é composta por óleo. Por esta definição, um número considerável de alimentos contém emulsões como parte de sua estrutura ou foram preparadas como emulsões em algum estágio de seu processamento. Os exemplos incluem maionese, creme e alguns

molhos, sobremesas, sorvetes, produtos derivados cárneos, entre outros (MCCLEMENTS, 2005).

As emulsões são classificadas como emulsões simples ou emulsões múltiplas. As emulsões simples podem ser óleo em água (o/a) ou água em óleo (a/o) como mostrado nas Figuras 3 (a) e (b), respectivamente. Já as emulsões múltiplas constituem sistemas mais complexos em que os tipos mais simples são as emulsões duplas de água em óleo em água (a/o/a) (Figura 3 (c)) ou óleo em água em óleo (o/a/o) (Figura 3 (d)) (GROSSIORD J.L.; SEILIER M., 2001).

Figura 3 - Representação esquemática de emulsões (a) óleo em água, (b) água em óleo, (c) água-em-óleo-em-água e (d) óleo-em-água-em-óleo.



Fonte: Bouyer et al. (2012).

As emulsões também podem ser classificadas quanto ao tamanho das gotículas da fase dispersa em: macro, micro e nano emulsões. As macroemulsões são emulsões com tamanhos de gotículas variando de 0,1 a 100 μ m (FLANAGAN; SINGH, 2006). As microemulsões geralmente contêm um emulsificante que induz a formação do sistema. Normalmente apresentam baixa viscosidade e são termodinamicamente estáveis devido à sua tensão interfacial muito baixa e ao tamanho de gotícula suficientemente pequeno variando de 0,1 a 100 nm (FLOOK; CAMERON; WREN, 2004). Já as nanoemulsões apresentam tamanhos de gotículas na escala nanométrica, isto é, com um diâmetro médio de 20 a 200 nm sendo termodinamicamente mais estáveis que as microemulsões (MCCLEMENTS, 2011).

O comportamento das emulsões é definido pelas três partes do sistema: a gordura ou o óleo que está normalmente no interior das gotículas nas emulsões alimentícias, o material interfacial que está ao redor deste material lipídico e a fase aquosa. Cada uma dessas fases pode ser quimicamente complexa (DALGLEISH, 2006).

O lipídeo pode ser parcial ou totalmente cristalino e pode estar sujeito a alterações químicas, tais como lipólise ou oxidação. O material interfacial pode ser composto de proteínas, polissacarídeos ou pequenos emulsionantes, como monoglicerídeos, ésteres ou fosfolipídeos, ou misturas de vários desses componentes. A fase aquosa pode conter íons, que podem desestabilizar as emulsões, ou macromoléculas como polissacarídeos que podem contribuir para a estabilização ou desestabilização. Portanto, para entender as propriedades funcionais das emulsões, é necessário compreender as propriedades destas três partes, individual e coletivamente (DALGLEISH, 2006).

Segundo Fennema (2007), além dessas características, as propriedades das emulsões são determinadas pelos seguintes critérios:

- tipo de emulsão, isto é, o/a ou a/o. Isso irá determinar, entre outras coisas, com que líquido a emulsão pode ser diluída;
- a distribuição do tamanho das gotas;
- a fração de volume da fase dispersa que, na maioria dos alimentos, encontra-se entre 0,01 e 0,4. A fração de volume exerce um grande efeito sobre a viscosidade da emulsão variando entre um líquido fino a uma espécie de pasta com o aumento da fração de volume.
- a composição e espessura da camada superficial ao redor das gotículas que irá determinar as propriedades interfaciais, e as forças de interação coloidais.

Convencionalmente as emulsões são preparadas por aplicação de energia através de intensa agitação mecânica em um sistema contendo óleo, água e emulsionante, em um processo comumente denominado homogeneização. Esse processo pode ser realizado por um misturador de cisalhamento, um homogeneizador de válvula de alta pressão, um moinho coloidal, um microfluidificador ou um homogeneizador ultra-sônico. O emulsionante atua para estabilizar a camada interfacial entre os dispersos e a fase contínua que foi criada através da aplicação de energia ao sistema (FLANAGAN; SINGH, 2006; MCCLEMENTS, 2005; WALSTRA, 1993).

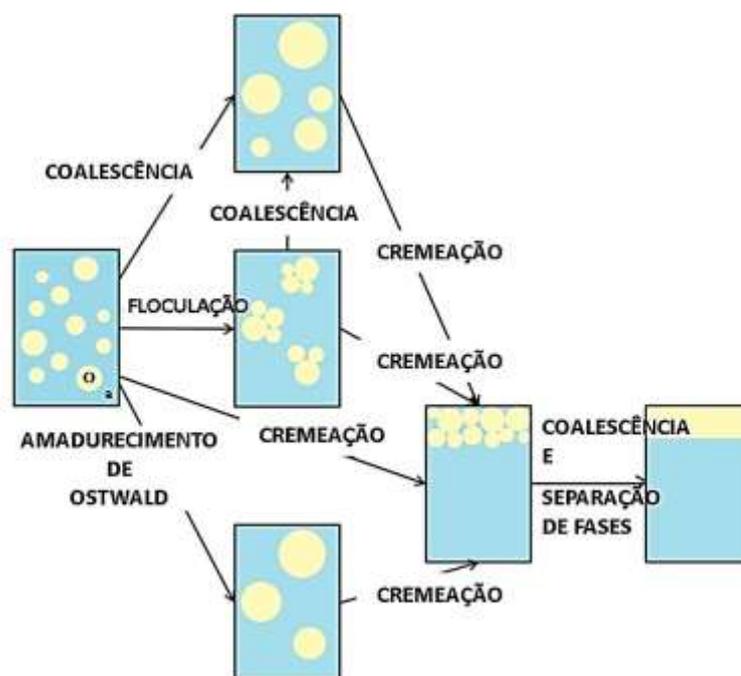
O agente emulsionante atua reduzindo a tensão interfacial, diminuindo a energia na superfície entre as duas fases e permitindo que novas superfícies sejam criadas quando a homogeneização é realizada e assim permite a formação de um maior número de gotículas de tamanhos menores (WALSTRA, 2003).

Segundo McClements (2005), a propriedade física mais importante das emulsões, do ponto de vista tecnológico, é sua estabilidade que se refere à capacidade de um sistema emulsionado resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo.

Durante o processo de homogeneização, a área interfacial entre as fases contínua e dispersa é aumentada devido à formação das gotículas, em comparação com a interface antes da dispersão; assim a energia livre interfacial é, portanto, aumentada. De acordo com as leis termodinâmicas, todos os sistemas evoluem em direção ao seu estado mínimo de energia global; assim as emulsões tendem a separar-se rapidamente para minimizar a área de contato interfacial e, conseqüentemente, a energia livre que resulta na instabilidade (BOUYER et al., 2012; WALSTRA, 1993).

Os mecanismos responsáveis pela desestabilização normalmente são: floculação, coalescência, cremação ou sedimentação e maturação de Ostwald (Figura 4); sendo que desses a floculação e a coalescência são os principais (BOUYER et al., 2012; WALSTRA, 1993, 2003) e todos os evoluem à cremação e separação de fases.

Figura 4 - Representação esquemática dos vários tipos de desestabilização de emulsões óleo em água.



Fonte: Bouyer et al. (2012).

O processo de floculação ocorre devido à supressão das cargas elétricas tendo-se inibição das repulsões eletrostáticas que faz com que as gotas se unam umas as outras, por depleção ou ponte, ficando separadas por uma camada finíssima da fase contínua. Isso leva a

um aumento aparente do tamanho das gotas e, portanto, a velocidade de cremação. Os glóbulos movem-se como um conjunto ao invés de individualmente. A floculação não implica na ruptura da película interfacial que envolve o glóbulo e, portanto, não se deve esperar mudança no tamanho dos glóbulos originais (BLIJDENSTEIN et al., 2004; ORDÓÑEZ, 2005). A floculação é o primeiro processo para a cremação e separação de fases da emulsão (BOUYER et al., 2012).

A desestabilização por coalescência das gotas é o resultado da junção das gotas devido a ruptura da película interfacial que leva a um aumento de tamanho das mesmas. Esse processo pode resultar em separação de fases em duas camadas por uma interface de superfície mínima. Esse mecanismo resulta do enfraquecimento e ruptura do filme líquido entre as gotas, com a perda da identidade de cada gota e por fim com a separação visual do óleo (TADROS, 2004).

Para que esse processo ocorra é necessário que as gotículas fiquem próximas por um longo intervalo de tempo; por isso, é um processo comum em emulsões floculadas ou desnatadas. A coalescência resulta em mudanças microscópicas significantes na condição da fase dispersa, como mudanças no tamanho médio de gotícula e distribuição do tamanho de partículas, mas pode não resultar imediatamente numa alteração macroscópica aparente do sistema. A separação de fases, por outro lado, é macroscopicamente aparente e é uma consequência do processo microscópico de coalescência da gota (DAMODARAN, 2006).

A fase dispersa tem densidade diferente da fase contínua, e dessa maneira, devido a ação da gravidade a fase dispersa tende a se mover para cima (flotação), ou para baixo (cremação), ocorrendo a separação das fases. A velocidade com que se produz é diretamente proporcional ao tamanho das gotas da fase dispersa e inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua ou dispersante (ORDÓÑEZ, 2005).

Finalmente, o amadurecimento de Ostwald é um mecanismo de difusão de moléculas de fase dispersa através da fase contínua, sem qualquer contato entre as gotículas, relacionado à solubilidade da fase dispersa na fase externa. Esta difusão ocorre a partir de pequenas gotículas para as maiores, impulsionadas por uma maior pressão de Laplace existente nas gotículas menores. Com o tempo, as gotículas pequenas tendem a sumir e as grandes a aumentarem (DAMODARAN, 2006).

Na indústria de alimentos para que as emulsões tornem-se cineticamente estáveis por um período de tempo necessário, são incorporadas substâncias conhecidas como estabilizantes. Os agentes estabilizantes são substâncias tensoativas que adsorvem à superfície das gotículas da emulsão para formar um revestimento protetor que impede que as gotículas

se agreguem umas às outras, como por exemplo, certas proteínas, polissacarídeos, fosfolipídios, surfactantes de moléculas pequenas e partículas sólidas (MCCLEMENTS, 2007).

Modificadores de textura também são substâncias utilizadas para aumentar a estabilidade das emulsões. Esses atuam aumentando a viscosidade da fase contínua ou formando uma rede de gel dentro da fase contínua, dificultando o movimento das gotículas devido à gravidade ou movimento browniano, além de fornecer ao produto a textura característica (MCCLEMENTS, 2007).

2.1.2 Espessantes

Segundo a ANVISA (1997), os espessantes são aditivos que quando empregados nos alimentos aumentam a sua viscosidade assegurando a sua consistência. Esses compostos são hidrossolúveis e hidrofílicos, apresentam propriedade espessante, ou seja, aumento de viscosidade, como principal função. Dessa maneira, são usados para dispersar, estabilizar ou evitar a sedimentação de substâncias em suspensão, por isso são empregados na indústria de alimentos e bebidas como agente estabilizador de sistemas dispersos, como suspensões (sólido-líquido), emulsões (líquido-líquido) ou espumas (gás-líquido) (LI; NIE, 2016; QUIROGA, 2017).

Os espessantes podem apresentar comportamento de fluido newtoniano ou de fluido não-newtoniano, o que divide esse comportamento é uma concentração crítica, chamada de concentração de sobreposição. Abaixo dessa concentração a dispersão dos agentes espessantes apresentam newtoniano e acima dessa concentração comportamento não-newtoniano (WILLIAMS, P. A., PHILLIPS, 2000).

Essas substâncias podem conferir alterações na textura dos alimentos através da formação de uma estrutura de gel. Essa estrutura é uma rede tridimensional que resiste ao fluxo sob pressão e retém sua forma estrutural (rigidez mecânica). O gel é um sistema viscoelástico com um módulo de armazenamento maior que o módulo de perda tendo características entre um líquido ideal e um sólido ideal. Esse sistema é caracterizado pela presença de partículas que apresentam ligações intermoleculares formando uma rede contínua (NAZIR; ASGHAR; ASLAM MAAN, 2016).

A gelificação é o fenômeno que envolve a associação das cadeias formando a rede tridimensional que aprisiona ou imobiliza a água dentro dela para formar a estrutura. A formação do gel é um processo espontâneo de simples dispersão de polímeros em condições

controladas de temperatura ou composição da solução (NAZIR; ASGHAR; ASLAM MAAN, 2016).

A formação dos géis pode ser classificada como fisicamente induzida (calor, pressão) ou quimicamente induzida (ácido, iônico, enzimáticas). No caso de gel de proteínas, a gelificação requer uma força motriz para desdobrar a estrutura proteica nativa, seguida de um processo de agregação que dará origem a rede tridimensional organizada ou a filamentos de moléculas reticuladas por ligações não covalentes ou menos frequentemente por ligações covalentes (TOTOSAUS et al., 2002).

Entre os principais espessantes utilizados pelas indústrias de alimentos estão os polissacarídeos (agar-agar, alginatos e carragena), pectinas (alto e baixo teor de metoxilas), gelatinas, exudados de plantas (gomas adraganta, arábica, karaya, guar, jataí, xantana e gelana), amidos modificados e os derivados de celulose (microcristalina e a carboximetilcelulose) (QUIROGA, 2017).

2.1.2.1 Reologia

Em 1928, Eugene C. Bigham citou pela primeira vez o termo reologia. A reologia é uma ciência que estuda o escoamento e a deformação de materiais líquidos ou semi-sólidos. Assim, através de análises reológicas é possível se obter informações sobre a forma como um determinado material reage quando sujeito a uma solicitação de caráter mecânico. Essa reação é expressão da sua estrutura que resulta da sua composição química, das diferentes interações entre os seus vários componentes, e do processamento a que foi sujeito (CASTRO, 2003).

Devido à complexidade da composição e dos processos a que os alimentos são submetidos, seu comportamento mecânico apresenta complexidades que podem ser compreendidas através do estudo reológico. Os dados reológicos permitem o melhoramento e controle da qualidade de produtos, facilitam o desenvolvimento de novos produtos e são utilizados na avaliação da textura e correlação com as propriedades sensoriais que são determinantes na aceitabilidade de produtos alimentares (CASTRO, 2003). Além disso, é útil em testes de vida de prateleira e no dimensionamento de sistemas para escoamento de fluidos envolvendo grande variedade de equipamentos (tubulações, trocadores de calor, filtros, bombas, misturadores, homogeneizadores, extrusores, entre outros) (FALGUERA et al., 2010; STEFFE, 1996). Contudo, o comportamento reológico dos alimentos é muito variado e complexo e além da natureza do material, ele pode variar dependendo das condições a que o material encontra-se submetido sendo o nível de tensão, velocidade de deformação, tempo e

temperatura determinantes (CASTRO, 2003; TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

2.1.2.2 Classificação reológica dos materiais

Basicamente os materiais podem ser divididos em sólidos ideais ou fluidos ideais. Sólidos ideais são materiais que se deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é armazenada e quando a tensão é removida a energia é completamente recuperada pelo sistema e o material retorna a seu formato original. Por isso, define-se que esses materiais apresentam comportamento elástico. Esses materiais obedecem à Lei de Hooke (Equação 1), quando submetidos a uma perturbação mecânica.

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (1)$$

em que σ é a tensão de cisalhamento (Pa), G é módulo de cisalhamento (Pa) e γ é a deformação (adimensional) (STEFFE, 1996).

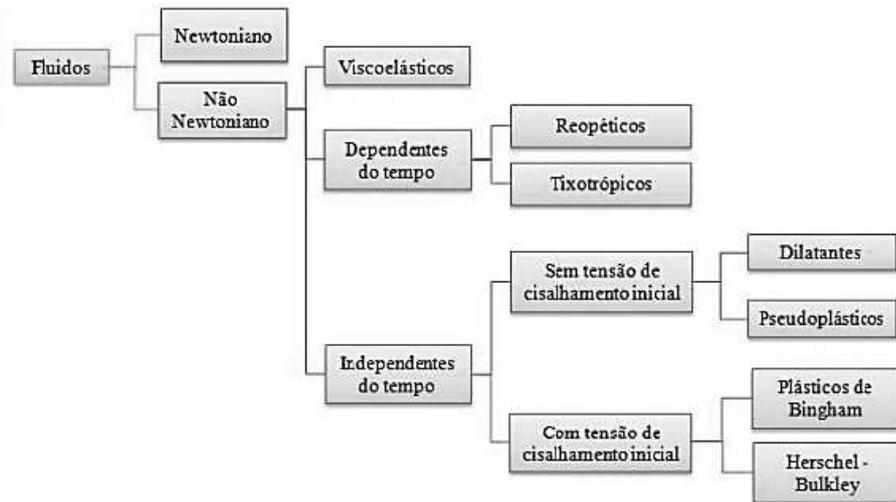
Fluidos ideais são os líquidos e gases que se deformam irreversivelmente, fluem e a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão apresentando comportamento viscoso (STEFFE, 1996a; TONELI; MURR; PARK, 2005). Normalmente os alimentos apresentam comportamento intermediário entre o elástico (sólidos ideais) e o viscoso (fluidos ideais) sendo classificados como materiais viscoelásticos (CASTRO, 2003). Quando um fluido é deformado por cisalhamento ele oferece uma resistência à deformação, essa resistência é a viscosidade que corresponde ao atrito interno nos fluidos devido às interações intermoleculares, sendo, função da temperatura (LIVI, 2004).

A viscosidade de um fluido não é uma propriedade que pode ser medida diretamente, ela depende da taxa de cisalhamento a que o fluido está submetido. Assim, através de curvas de escoamento o comportamento do fluido é determinado através da relação entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento e estes podem ser classificados como Newtonianos e não-Newtonianos, conforme mostra a Figura 5 (STEFFE, 1996a).

Para fluidos newtonianos a viscosidade do material independe da taxa de deformação aplicada, sendo obtida através de uma única medida de tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Porém, para identificar se um fluido apresenta comportamento newtoniano ou não newtoniano são necessários vários dados de tensão de cisalhamento nas correspondentes

taxas de cisalhamento, para então avaliar o comportamento de um fluido e concluir o comportamento reológico (STEFFE, 1996a).

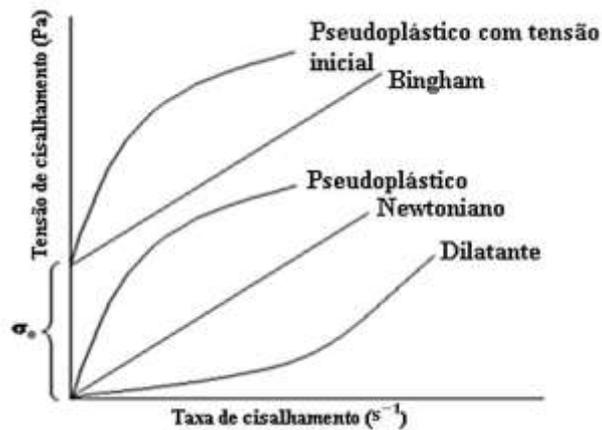
Figura 5 - Classificação do comportamento reológico de fluidos.



Fonte: Adaptado de Toneli, Murr e Park (2005).

Nos fluidos newtonianos a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade para esta relação é chamada de viscosidade newtoniana (μ) (Figura 6). Muitos alimentos, como leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja exibem um comportamento newtoniano (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

Figura 6 - Curvas de escoamento para diferentes tipos de fluidos.



* σ_0 é a tensão inicial de escoamento

Fonte: Toneli, Murr e Park (2005).

Os fluidos não newtonianos são aqueles que não apresentam uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento. Nesses fluidos a viscosidade depende da taxa de cisalhamento ou do tempo de aplicação, e é chamada de viscosidade aparente sendo designada em relação a uma determinada taxa de cisalhamento ou tempo. Nessa classificação encontram-se a maioria dos fluidos alimentícios (CASTRO, 2003; STEFFE, 1996; VIDAL-BEZERRA, 2000). Fluidos não newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. Nos fluidos independentes do tempo a viscosidade aparente do fluido depende unicamente da taxa de cisalhamento, podendo ser classificados como pseudoplásticos, dilatantes, fluido de Bingham ou pseudoplásticos com tensão inicial, como mostra a Figura 6.

A maioria dos fluidos com comportamento não-newtoniano e independentes do tempo são classificados como pseudoplásticos. Esses fluidos não apresentam tensão inicial (VIDAL-BEZERRA, 2000), apresentam um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2005), sendo que os dados de taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento formam uma linha convexa (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

Segundo Schramm (2006), esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação e, conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor, como pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática de um fluido. (1) Fluido em repouso (2) Fluido após a aplicação de uma taxa de cisalhamento.



Fonte: Schramm (2006).

Nos fluidos dilatantes a viscosidade aparente do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão. Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000; STEFFE, 1996).

O fluido de Bingham se comporta como um sólido sob condições estáticas devendo ser aplicada uma certa quantidade de força antes que o fluxo seja induzido, chamada de tensão inicial e, após essa tensão inicial, comporta-se como fluido newtoniano. Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: molhos de tomate, maionese, clara de ovo batida e margarina (SCHRAMM, 2006).

Para o caso de fluidos com comportamento dependente do tempo, a viscosidade aparente também depende da duração da taxa de deformação, como ocorre nos fluidos tixotrópicos e reopéticos. Quando a viscosidade aparente diminui com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação, o fluido é classificado como tixotrópico. Quando o fluido sofre aumento da viscosidade aparente com o tempo são denominados reopéticos. Grande parte dos fluidos alimentícios é classificada como tixotrópicos (STEFFE, 1996a; TONELI; MURR; PARK, 2005).

2.1.2.3 Modelos reológicos

A descrição do comportamento reológico ao escoamento dos materiais é feita através de modelos que relacionam como a tensão de cisalhamento varia com a taxa de deformação (TONELI; MURR; PARK, 2005). No Quadro 1 são apresentadas as equações constitutivas e os valores característicos dos parâmetros para as diferentes classificações dos fluidos, normalmente utilizados para descreverem o comportamento de alimentos. Além disso, exemplos descritos por cada modelo são citados.

Estes modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas como concentração, temperatura, pH, índice de maturação, entre outros, e esses modelos podem ser isotérmicos ou não isotérmicos. No primeiro caso, descrevem o comportamento de um fluido a uma temperatura fixa, e no último, incluem relações específicas, como funções da temperatura. Dependendo do modelo utilizado, possuem ou não tensão inicial (VIDAL-BEZERRA, 2000).

No geral, as equações que relacionam a viscosidade do material a essas grandezas podem assumir muitas formas e não há um único modelo que seja aplicável a todas as situações.

Quadro 1 - Classificação dos modelos reológicos aplicados a curvas de escoamento em ensaios estacionários.

Classificação Do Fluido	Equação Constitutiva	τ_0	k	n	Exemplos
Newtoniano	$\tau = k (\dot{\gamma})$	0	>0	1	Água, leite, suco de frutas clarificado.
Pseudoplástico	$\tau = k (\dot{\gamma})^n$	0	>0	$0 < n < 1$	Sucos concentrados, gomas, purês.
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n$	>0	>0	$0 < n$	Pastas, algumas emulsões, algumas gomas.
Dilatante	$\tau = k (\dot{\gamma})^n$	0	>0	$1 < n$	Suspensão 40% de amido de milho.
Plástico Bingham	$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})$	>0	>0	1	Purê de tomate.
Casson	$\tau^{0,5} = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^{0,5}$	>0	>0	0,5	Suspensão de partículas em meio newtoniano, como chocolate.

* τ : tensão de cisalhamento (Pa); $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento (s^{-1}); n : índice de comportamento de fluxo (adimensional); k : índice de consistência (Pa.s); τ_0 : tensão inicial (Pa).
Fonte: Adaptado de Steffe (1996).

A influência da temperatura sobre a viscosidade de fluidos newtonianos pode ser expressa, segundo a equação de Arrhenius, envolvendo a temperatura absoluta (T), a constante universal dos gases (R) e a energia de ativação para a viscosidade (E_a), como mostra a equação 2.

$$x = x_0 \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

Os valores de E_a e da constante x_0 são determinados a partir dos dados experimentais. Valores elevados de energia de ativação indicam uma mudança mais rápida da viscosidade com a temperatura (TONELI; MURR; PARK, 2005), ou seja, maior dependência da viscosidade em relação à temperatura.

2.1.2.4 Tipos de testes reológicos para alimentos

A análise reológica dos materiais pode ser realizada por testes de cisalhamento estacionário ou dinâmico (CASTRO, 2003).

2.1.2.4.1 Testes estacionários

Os testes em regime estacionário consistem na aplicação de um gradiente de tensão de cisalhamento, linear ou logarítmico, unidirecional relativamente à amostra em estudo. É usualmente utilizado para a determinação de viscosidade aparente e curvas de escoamento, permitindo a classificação dos fluidos, como exposto na Figura 6. É uma técnica importante, mas que provoca a destruição da estrutura dos sistemas e não descreve por completo o comportamento reológico dos materiais (CASTRO, 2003).

Nos testes estáticos, ou ensaios de fluência-recuperação, a amostra é submetida a uma tensão constante durante um período prolongado, permitindo a análise dos elementos estruturais com tempos de resposta mais longos. Desta forma, é aplicada instantaneamente à amostra em estudo uma tensão constante durante um período de tempo, período durante o qual a deformação sofrida pela amostra é registrada. Neste tempo a tensão é instantaneamente removida, mas a variação da deformação continua a ser registrada. Os resultados são analisados em termos de susceptibilidade (Pa) definida como a razão entre a deformação resultante e a tensão constante aplicada (CASTRO, 2003; STEFFE, 1996).

2.1.2.4.2 Testes oscilatórios em pequena amplitude

A análise oscilatória em pequena amplitude consiste em testar a amostra de uma forma não destrutiva. É aplicada à amostra uma tensão que é uma função senoidal do tempo e regista-se a deformação resultante (SCHRAMM, 2006).

Estes testes são utilizados para avaliar as propriedades viscoelásticas dos fluidos. Algumas considerações devem ser realizadas no desenvolvimento das equações que descrevem o teste dinâmico oscilatório: a deformação é a mesma em todos os pontos na amostra, a inércia da amostra pode ser negligenciada e o material se comporta como uma substância viscoelástica linear (STEFFE, 1996).

Na região de viscoelasticidade linear a tensão utilizada nos testes é muito pequena garantindo que a resposta do material está na faixa linear, cuja tensão é proporcional à

deformação aplicada. Deste modo, as propriedades reológicas medidas, nesta faixa, independem da deformação ou tensão aplicadas, sendo somente dependentes do tempo, frequência ou temperatura do teste, refletindo, portanto, alterações estruturais no material em estudo (STEFFE, 1996).

Outro parâmetro avaliado pelo teste oscilatório dinâmico é a tangente de perda que representa a relação entre os comportamentos viscoso e elástico, como mostrado na Equação 3 (STEFFE, 1996).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3)$$

O ângulo δ pode variar de 0° a 90° representando a defasagem entre G' e G'' . Em que, G' representa o módulo de armazenamento (comportamento elástico), e G'' o módulo de perda (comportamento viscoso). Se igual a 0° , a tensão e a deformação estão em fase e trata-se de um material puramente elástico. Assim, G'' é igual a 0, pois não existe dissipação de energia. Por outro lado, se igual a 90° , a tensão e a deformação estão 90° fora de fase e trata-se de um material puramente viscoso. Neste caso, G' é igual a 0, pois o material não armazena energia. No caso de materiais viscoelástico, δ situa-se entre 0 e 90° .

2.1.2.4.3 Testes dinâmicos

Após a determinação da região de viscoelasticidade linear, os testes reológicos dinâmicos: varredura de frequência, varredura de temperatura e varredura de tempo, podem ser realizados. Esses são testes amplamente realizados em análises de gomas (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2015; PANG et al., 2014; RAFE; RAZAVI, 2013; RAZMKHAH et al., 2016a, 2016b; RINCÓN et al., 2009; VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006; YOUSEFI; RAZAVI, 2015)

A varredura de frequência mostra como o comportamento elástico e viscoso do material muda com a taxa de aplicação da amplitude de deformação. Neste teste, a frequência varia enquanto a deformação e a temperatura são mantidas constantes, logo G' e G'' são determinados em função da frequência. O valor de deformação no qual o teste é realizado é obtido na região onde a viscoelasticidade é linear, garantindo que apenas a taxa de aplicação da amplitude de deformação é responsável pela variação dos módulos G' e G'' (STEFFE, 1996).

Na varredura de temperatura os módulos dinâmicos são então obtidos em função da temperatura, fixando-se a frequência e a amplitude de deformação. Tal teste é bastante útil no estudo de situações que envolvem mudanças no comportamento reológico induzidas por temperatura, como por exemplo processos de geleificação (STEFFE, 1996).

A amplitude de deformação, a temperatura e a frequência são mantidas constantes, enquanto G' e G'' são determinados em função do tempo, na varredura de tempo (STEFFE, 1996).

2.1.2.3 Reologia de gomas

Soluções de hidrocoloides são amplamente utilizados para melhorar ou modificar a textura dos alimentos, sendo utilizados como agentes espessantes e emulsificantes (KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013). Dessa forma, a avaliação das características reológicas das gomas é fundamental para sua aplicação na indústria de alimentos. Essa avaliação permite a realização de projetos, avaliações e modelagem de processos, e é um indicativo da qualidade dos alimentos em que essas gomas serão aplicadas (BUSCH et al., 2018; TONELI; MURR; PARK, 2005).

As soluções de gomas geralmente são fluidos caracterizados como não newtonianos apresentando comportamento pseudoplásticos, caracterizando-se, portanto pela diminuição na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação aplicada. Geralmente, começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais, não havendo a presença de uma tensão residual (HOSSEINI-PARVAR et al., 2010; KARAZHIYAN et al., 2009; KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013; VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006).

Diversos modelos têm sido aplicados para descrever o comportamento reológico de soluções de hidrocoloides, como exemplo, modelos lineares (newtoniano ou Bingham), lei da potência, Herschel-Bulkley, e o modelo de Casson. Dentre esses, o modelo da Lei da Potência é o mais utilizado para descrever o comportamento reológico de gomas estudadas atualmente (KARAZHIYAN et al., 2009; KOOCHKEKI et al., 2009a; KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001; VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006).

As soluções de hidrocoloides normalmente exibem propriedades dependentes do tempo, principalmente a tixotropia, caracterizada por uma redução na viscosidade aparente com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante (ABU-JDAYIL; MOHAMEED, 2004).

O efeito da concentração na viscosidade aparente dos hidrocoloides é geralmente descrito por uma relação exponencial ou pela lei da potencia (KARAZHIYAN et al., 2009; RAO; KENNY, 1975).

A temperatura também tem uma influência importante no comportamento de fluxo das gomas. O efeito da temperatura na viscosidade a uma taxa de cisalhamento especificada é geralmente expresso pelo modelo de Arrhenius, tendo-se uma redução da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. Segundo Karazhiyan et al. (2009), isso ocorre devido a um aumento na mobilidade das macromoléculas com o aumento da temperatura resultando em menor resistência ao fluxo.

Nas varreduras de tensão as gomas apresentam duas regiões diferentes, uma de viscoelasticidade linear onde G' e G'' são praticamente constantes e quando uma determinada tensão crítica é atingida tem-se uma região não linear na qual G' e G'' começam a diminuir acentuadamente (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014) sendo que quanto mais resistente for a estrutura da goma, mais tempo ela permanecerá na região de viscoelasticidade linear (STEFFE, 1996).

Nas varreduras de frequência que caracterizam o comportamento viscoelástico das gomas, normalmente o módulo de armazenamento (G') apresenta-se superior ao módulo de perda (G'') e possíveis cruzamentos ocorrem apenas em valores de frequência mais elevados mostrando que gomas se comportam mais como materiais elásticos, isto é, as deformações são essencialmente elásticas e recuperáveis (FARAHNAKY et al., 2010; HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014; RAFE; RAZAVI, 2013).

O aumento na concentração de hidrocoloides provoca aumentos nos módulos G' e G'' , devido a um aumento na quantidade de zonas intermoleculares, resultando em estruturas cada vez mais complexas. No entanto, o efeito da temperatura nesses parâmetros depende dos sistemas estudados.

2.2 Hidrocoloides

Os hidrocoloides são biopolímeros, proteínas e polissacarídeos, que possuem cadeia longa e alto peso molecular. Devido à presença de hidroxilas são hidrofílicos, formando dispersões viscosas e/ou géis quando dispersos em água. Essas dispersões são sistemas intermediários entre uma verdadeira solução e uma suspensão, sendo classificados como coloide. Considerando-se estas duas propriedades, eles são apropriadamente denominados como hidrófilo coloides ou hidrocoloides (GARTI, 1999; SAHA; BHATTACHARYA, 2010).

Assim, a principal razão para o extensivo uso de hidrocoloides em alimentos é por se ligarem a água e por modificarem dessa maneira as propriedades dos componentes dos alimentos (LI; NIE, 2016). Esses compostos, também chamados de gomas, são amplamente utilizados em produtos alimentícios para melhorar a textura e a estabilidade dos alimentos, retardar a sedimentação de partículas sólidas em suspensão, cremeação de gotículas de óleo ou bolhas, cristalização de água ou açúcar, agregação de partículas dispersas e sinéreses de redes de gel (LI; NIE, 2016).

Dessa forma, os hidrocoloides participam de uma ampla gama de atividades nos sistemas alimentares sendo chamados de agentes vinculantes (salsichas), clarificantes (cerveja), turbulentos (sucos), gelificantes (sobremesas), espessantes (molhos), emulsionantes (molhos de salada, sorvetes, sobremesas), floculantes e agentes de turvação, além de estabilizadores, substitutos de gorduras, etc. Dentre esses as funções espessante, geleificante, estabilizante e emulsionante caracterizam a maioria das gomas (GARTI, 1999; LI; NIE, 2016; WILLIAMS, P. A., PHILLIPS, 2000).

Tanto as proteínas como os polissacarídeos contribuem para as propriedades estruturais e texturais dos alimentos, através da sua agregação e do comportamento de gelificação. Além disso, as proteínas são conhecidas por sua capacidade de emulsificação e de formar espumas. As proteínas atribuem aos hidrocoloides sua excelente capacidade de hidrofiliabilidade e polidispersidade, abaixam a tensão interfacial devido à sua adsorção na interface podendo formar películas nessa interface proporcionando a repulsão eletrostática e esférica entre as gotas, e os polissacarídeos por suas propriedades de retenção de água e espessamento (CORREDIG; SHARAFBAFI; KRISTO, 2011; DICKINSON, 2003; LI; NIE, 2016; VAN AKEN, G. A.; VAN VLIET, 2002). Vardhanabhuti e Ikeda (2006) afirmam que os hidrocoloides extraídos de vegetais têm a vantagem sobre os extraídos de fontes animais devido à sua imagem amigável em relação aos consumidores.

Os hidrocoloides de origem vegetal são encontrados nas plantas superiores obtidos de exsudatos, sementes, frutos e tubérculos. Esses hidrocoloides encontrados em espécies vegetais formam um subgrupo denominado gomas. São exemplos de gomas utilizados na indústria de alimentos: goma arábica, alginatos, agarose (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009), amido, pectina, celulose, as galactomananas e os carragenos. Extensos estudos foram realizados com a finalidade de determinar a composição química e a funcionalidade desses polissacarídeos (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002; CHEN et al., 2013; DOKIĆ; KRSTONOŠIĆ; NIKOLIĆ, 2012; MONTERO; PE, 2002; NAKAUMA et al., 2008; PEREZ HERRERA; VASANTHAN, 2018).

Para hidrocoloides extraídos de novas fontes vegetais extensos estudos têm sido realizados com finalidade de atender a demanda do mercado por ingredientes obtidos dessas fontes com funcionalidade mais específicas nos alimentos (HESARINEJAD; KOOCHKEI; RAZAVI, 2014; KAUSHIK et al., 2017; KOOCHKEI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013; LIMA JUNIOR et al., 2013; NAJI-TABASI, S., & RAZAVI, 2015; NAJI; RAZAVI; KARAZHIYAN, 2012; RAZMKHAH et al., 2016a, 2016b).

2.3 Ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller)

O ora-pro-nóbis, que no latim significa "orai por nós", foi assim batizada pelo costume de ser colhida no quintal de igrejas, para ser preparada para o almoço, quando o padre iniciava a reza final da missa da manhã (MATHIAS, 2010). O nome indígena é Mori (NOELLI, 1998) ou Guaiapá (Tupi-Guarani) (MUNIZ, 2008) e significa “planta que produz frutos com muitos espinhos finos”.

Embora ora-pro-nóbis seja o nome mais conhecido no Brasil outras designações sinônimas são encontradas para a espécie, como: lobrobó, lobrodo, guaiapá, groselha-da-américa, cereja-de-barbados, cipó-santo, mata velha, trepadeira-limão, espinho-preto, jumbeba, espinho-de-santo-antônio e rosa-madeira (SILVA JUNIOR et al., 2010).

O ora-pro-nóbis, nome popular da espécie *Pereskia aculeata* Miller é considerada detentora do maior número de caracteres primitivos da família Cactaceae. É caracterizada por arbustos com troncos lenhosos e plantas arbóreas com folhas largas e finas como pode ser visto na Figura 8 (MAUSETH; LANDRUM, 1997).

A espécie atualmente é utilizada como alimento humano e também como medicamento fitoterápico popular, sendo que o consumo tem aumentado nos últimos anos por ser rica em nutrientes recomendados para a dieta alimentar diária, como sais minerais, vitaminas e proteínas, podendo ser utilizada tanto na forma crua quanto processada. Além disso, é uma planta que produz frutos comestíveis em abundância. Desta forma, vários estudos relativos ao OPN têm sido realizados para viabilizar o uso dessa espécie em aplicações tecnológicas e nutricionais.

Figura 8 - Imagens do ora-pro-nóbis.



Fonte: Mathias (2010).

Almeida Filho e Cambraia (1974) foram os primeiros autores a estudarem a composição das folhas de ora-pro-nóbis apresentam alto valor nutritivo, sendo verificado um teor de proteínas médio de 25,5% em matéria seca (ALMEIDA FILHO; CAMBRAIA, 1974; DAYRELL; VIERIA, 1977) a 28,59% (TAKEITI et al., 2009). Devido a esse alto valor proteico quando comparado com outros vegetais esta espécie é popularmente chamada de “carne dos pobres”.

Dayrell e Vieira (1977) em seus estudos obtiveram os resultados para extrato etéreo de 5,83%, cinzas de 19,25%, fibra bruta 7,12%, cálcio 3,19% e fósforo 0,24%. Estudos mais recentes mostram valores de proteínas e de fibras próximos aos encontrados pelos autores citados (TAKEITI et al., 2009).

O ora-pro-nóbis possui um considerável teor de ferro, tanto na folha (140,36 ppm) quanto no caule (88,75 ppm), e um alto teor de fibras insolúveis nas folhas, sendo em torno de 29,62% em matéria seca (GIRÃO et al., 2003).

Estudos realizados por Sierakowski (1988), sobre a extração do polissacarídeo da mucilagem do ora-pro-nóbis revelam a presença de arabinogalactana. Os estudos mostram ainda que o polissacarídeo presente é constituído por uma heteroglicana formada principalmente por arabinose e galactose contendo também raminose e ácido galacturônico, e estes monômeros foram identificados por técnicas de análise de polissacarídeos convencionais e, a proporção molar dos monômeros arabinose, galactose, ramnose e ácido galacturônico encontrada foi de 5,1: 8,2: 1,8: 1,0, respectivamente. Essa mucilagem possui um conteúdo proteico de 3,5%.

Arabinogalactanas são macromoléculas constituídas por arabinose e galactose. Em algumas situações, elas se encontram como polissacarídeos livres e em outras associadas de forma covalente a proteínas, a associação pode ocorrer formando um proteoglicano quando a proteína substitui um polissacarídeo ou glicoproteínas em que o componente proteico é substituído por um ou mais resíduos de oligossacarídeos (GOTTSCHALK, 1972).

As arabinogalactanas constituem um grupo de macromoléculas caracterizado por uma elevada proporção de hidratos de carbono em que a galactose e arabinose são os monossacarídeos predominantes. Há também uma pequena proporção de proteína, contendo tipicamente altos níveis de hidroxiprolina (FINCHER; STONE, 1983) tendo uma estrutura molecular complexa e de difícil caracterização (ASPINALL, 1969; WHISTLER, 1970). Essas macromoléculas podem ser extraídas da maioria das plantas superiores estando presentes em muitas das suas excreções e são consideradas polissacarídeos solúveis em água (PAULSEN; BARSETT, 2005). Dentro do âmbito industrial, pode-se citar o intenso uso de arabinogalactanas da tão conhecida goma arábica extraída da Acácia Senegal, proveniente de árvores de diferentes espécies de *Acácia* (RANDALL; PHILLIPS; WILLIAMS, 1989).

Devido às características apresentadas, pesquisadores estudaram a espécie como potencial fonte de extração de aditivos. Lima Junior et al., (2013), estudaram e otimizaram o processo de extração desse novo aditivo. A estabilidade térmica e a microestrutural dos hidrocoloides extraídos do OPN e da goma formada por esses hidrocoloides foram estudadas

por Conceição et al. (2014). A aplicação desses hidrocoloides como agente emulsificante e estabilizante de emulsões foi comprovada por Lima Junior et al. (2013) e a ação espessante por Amaral et al. (2018).

O novo hidrocoloide extraído do OPN é um pó com características visualmente satisfatórias como cor clara, semelhante à cor de hidrocoloides comerciais como a pectina, e com propriedades que podem ser empregadas na indústria como agente espessante, gelificante e emulsificante (AMARAL et al., 2018) sendo utilizado no espessamento de alimentos e/ou na formação de emulsões.

3 CONCLUSÃO GERAL

Este estudo obteve como resultados os artigos 1 e 2 através dos quais concluiu-se que os HOPN podem ser aplicados e utilizados nas indústrias de alimentos, com as considerações necessárias referente a concentração e temperatura para serem utilizados como agente espessante e de presença de solutos e pH do meio para serem utilizados como agente emulsificante.

Os resultados encontrados têm importantes consequências para futuras aplicações dos HOPN na indústria alimentícia, como agente emulsificante, estabilizante e espessante, os HOPN são eficientes em formar emulsões e espessar soluções. A presença de sacarose favorece as características das emulsões e a presença de NaCl e o pH ácido influenciaram negativamente essas características que implicam na estabilidade das emulsões. Tanto a concentração quanto a temperatura influenciam o comportamento reológico das gomas e devem ser devidamente controladas para que se obtenham as características desejadas nos alimentos.

REFERÊNCIAS

- ABDOLMALEKI, K. et al. The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 342–348, 2016.
- ABU-JDAYIL, B.; MOHAMEED, H. A. Time-dependent flow properties of starch-milk-sugar pastes. **European Food Research and Technology**, v. 218, n. 2, p. 123–127, 2004.
- ALI RAZAVI, S. M. et al. Investigation of the interaction between sage seed gum and guar gum: Steady and dynamic shear rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 67–76, 2016.
- ALMEIDA FILHO, J.; CAMBRAIA, J. Estudo do valor nutritivo do ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Mill.). **Revista Ceres**, v. 21, p. 105–111, 1974.
- AMARAL, T. N. COMPORTAMENTO REOLÓGICO E PROPRIEDADES TÉRMICAS DA GOMA DA *Pereskia aculeata* Miller ADICIONADA DE SOLUTOS E HIDROCOLOIDES COMERCIAIS: APLICAÇÃO EM BEBIDA LÁCTEA FERMENTADA. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- AMARAL, T. N. et al. Blends of *Pereskia aculeata* Miller mucilage, guar gum, and gum Arabic added to fermented milk beverages. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 331–342, 2018.
- ANVISA. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. **Portaria nº 540 - SVS/MS, de 27 de outubro de 1997**, p. 01–07, 1997.
- ASPINALL, G. O. Gums and mucilages. In: **Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry**. New York: [s.n.]. p. 333–379.
- BALAGHI, S. et al. Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 7, p. 1775–1784, 2011.
- BEHROUZIAN, F.; RAZAVI, S. M. A.; KARAZHIYAN, H. Intrinsic viscosity of cress (*Lepidium sativum*) seed gum: Effect of salts and sugars. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 100–105, maio 2013.
- BLIJDENSTEIN, T. B. J. et al. Scaling behavior of delayed demixing, rheology, and microstructure of emulsions flocculated by depletion and bridging. **Langmuir**, v. 20, n. 26, p. 11321–11328, 2004.
- BOS, M. A. ; VAN VLIET, T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 3, p. 437–471, 2001.
- BOUYER, E. et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. **International journal of pharmaceutics**, v. 436, n. 1–2, p. 359–78, out. 2012.

- BUSCH, V. M. et al. Rheological characterization of vinal gum, a galactomannan extracted from *Prosopis ruscifolia* seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 333–341, 2018.
- CAPITANI, M. I.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Stability of oil-in-water (O/W) emulsions with chia (*Salvia hispanica* L.) mucilage. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 537–546, 2016.
- CASTRO, A. G. **A química e a reologia no processamento dos alimentos**. Lisboa: Instituto Piaget, 2003.
- CHANAMAI, R.; MCCLEMENTS, D. J. Comparison of Gum Arabic, Modified Starch, and Whey Protein Isolate as Emulsifiers: Influence of pH, CaCl₂ and Temperature. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 120–125, 2002.
- CHEN, H. et al. Characterization of emulsions prepared by egg yolk phospholipids with pectin, glycerol and trehalose. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 123–129, 2013.
- CONCEIÇÃO, M. C. et al. Thermal and microstructural stability of a powdered gum derived from *Pereskia aculeata* Miller leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 104–114, 2014.
- CORREDIG, M.; SHARAFBAFI, N.; KRISTO, E. Polysaccharide–protein interactions in dairy matrices, control and design of structures. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1833–1841, dez. 2011.
- CUNHA, P. L. R. .; PAULA, R. C. M. .; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da Biodiversidade Brasileira: uma Oportunidade de Transformar Conhecimento em Valor Econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649–660, 2009.
- DALGLEISH, D. C. Food emulsions. In: **Food emulsions**. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- DALGLEISH, D. G. Food emulsions—their structures and structure-forming properties. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 4, p. 415–422, jun. 2006.
- DAMODARAN, S. Protein Stabilization of Emulsions and Foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. 54–66, 2006.
- DAYRELL, M. S. .; VIEIRA, E. C. Leaf protein concentrate of the cactacea *Pereskia aculeata* Mill. **Nutrition Reports International**, v. 15, p. 539–545, 1977.
- DEMETRIADES, K.; COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Physical properties of whey protein stabilized emulsions as related to pH and NaCl. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 2, p. 342–347, 1997.
- DICKINSON, E. Stability and rheological implications of electrostatic milk protein ± polysaccharide interactions. **Food Science and Technology**, v. 9, p. 347–354, 1999.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25–39, 2003.

- DOKIĆ, L.; KRSTONOŠIĆ, V.; NIKOLIĆ, I. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 185–192, out. 2012.
- FALGUERA, V. et al. Rheological behaviour of concentrated mandarin juice at low temperatures. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 2194–2200, set. 2010.
- FARAHNAKY, A. et al. The impact of concentration, temperature and pH on dynamic rheology of psyllium gels. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 2, p. 294–301, 2010.
- FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.
- FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. São Paulo, Brasil: ARTMED, 2007.
- FINCHER, G. B.; STONE, B. A. ARABINOGLACTAN-PROTEINS : Structure, Biosynthesis, and Function. **Ann. Rev. Plant Physiol**, v. 34, p. 47–70, 1983.
- FLANAGAN, J.; SINGH, H. Microemulsions: A potential delivery system for bioactives in food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, n. 3, p. 221–237, 2006.
- FLOOK, K. J.; CAMERON, N. R.; WREN, S. A. C. Polymerised bicontinuous microemulsions as stationary phases for capillary electrochromatography: Effect of pore size on chromatographic performance. **Journal of Chromatography A**, v. 1044, n. 1–2, p. 245–252, 2004.
- GARTI, N. Hydrocolloids As Emulsifying Agents for Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 20, n. 1–2, p. 327–355, 1999.
- GIRÃO, L. V. C. et al. Avaliação da Composição Bromatológica de Ora-pro-nóbis. In: **Anais Congresso Brasileiro de Oleicultura**, p. 43-47, 2003.
- GOTTSCHALK, A. **Glycoproteins: their composition, structure and function**. 1. ed. New York: Elsevier, 1972.
- GROSSIORD J.L.; SEILIER M. W/O/W multiple emulsions: a review of the release mechanisms by break-up of the oily membrane. **STP Pharma**, v. 11, n. 5, p. 331–339, 2001.
- GUZEY, D.; MCCLEMENTS, D. J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. **Advances in colloid and interface science**, v. 128–130, n. 2006, p. 22-48, dez. 2006.
- HESARINEJAD, M. A.; KOOCHKEKI, A.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: Effect of concentration, temperature and heating/cooling rate. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 583–589, 2014.

HOSSEINI-PARVAR, S. H. et al. Steady shear flow behavior of gum extracted from *Ocimum basilicum* L. seed: Effect of concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 3, p. 236–243, 2010.

KARAZHIYAN, H. et al. Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2062–2068, 2009.

KAUSHIK, P. et al. Effect of extraction temperature on composition, structure and functional properties of flaxseed gum. **Food Chemistry**, v. 215, p. 333–340, 2017.

KOOCHEKI, A. et al. Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 490–496, 2009.

KOOCHEKI, A.; TAHERIAN, A. R.; BOSTAN, A. Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 446–456, 2013.

LI, J. M.; NIE, S. P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 46–61, 2016.

LIMA JUNIOR, F. A. et al. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, ago. 2013.

LIVI, C. P. **Fundamentos de fenômenos de transporte: um texto para cursos básicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MARCOTTE, M.; HOSHAHILI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, n. 8, p. 695–703, 2001.

MATHIAS, J. Ora-pro-nóbis. **Revista Globo Rural**, 2010. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1709673-4529,00.html>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

MAUSETH, J. D.; LANDRUM, J. V. Relictual vegetative anatomical characters in Cactaceae: the genus *Pereskia*. **Journal of Plant Research**, v. 110, n. 1, p. 55–64, 1997.

MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsion: Principle, Practices, and Techniques**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. **Soft Matter**, v. 7, n. 6, p. 2297–2316, 2011.

- MONTERO, P.; PE, M. Effects of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 375–385, 2002.
- MUNIZ, H. J. T. **Colecionando frutas**. 1. ed. São Paulo, Brasil: Arte e Ciência, 2008.
- NAJI-TABASI, S.; RAZAVI, S. M. A. New studies on basil (*Ocimum bacilicum* L.) seed gum: Part III – Steady and dynamic shear rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 243–250, 2015.
- NAJI, S.; RAZAVI, S. M. A.; KARAZHIYAN, H. Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (*Lepidium sativum*) and xanthan gums: A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 75–81, jul. 2012.
- NAKAUMA, M. et al. Comparison of sugar beet pectin, soybean soluble polysaccharide, and gum arabic as food emulsifiers. 1. Effect of concentration, pH, and salts on the emulsifying properties. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1254–1267, out. 2008.
- NAZIR, A.; ASGHAR, A.; ASLAM MAAN, A. Food Gels: Gelling Process and New Applications. **Advances in Food Rheology and Its Applications**, p. 335–353, 2016.
- NOELLI, F. S. Múltiplos usos de espécies vegetais pela farmacologia Guarani através de informações históricas. **Diálogos**, v. 2, n. 1, p. 177–199, 1998.
- ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. 1. ed. São Paulo, Brasil: ARTMED, 2005.
- OSANO, J. P. et al. Emulsifying properties of a novel polysaccharide extracted from basil seed (*Ocimum bacilicum* L.): Effect of polysaccharide and protein content. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 40–48, 2014.
- PANG, Z. et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 483–493, 2014.
- PATRÓN, J. Emulsificantes. **Food Ingredients Brasil**, v. 24, p. 50–68, 2013.
- PAULSEN, B. S. .; BARSETT, H. Bioactive pectic polysaccharides. In: **Advances in Polymer Science**. Lausanne: Springer, 2005. p. 69–101.
- PEREZ HERRERA, M.; VASANTHAN, T. Rheological characterization of gum and starch nanoparticle blends. **Food Chemistry**, v. 243, p. 43–49, 2018.
- QUIROGA, A. L. B. Espessantes. **Revista-fi Food Ingredients Brasil**, v. 40, p. 20–44, 2017.
- RAFE, A.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 3, p. 556–563, 2013.
- RANDALL, R. C., PHILLIPS, G. O., WILLIAMS, P. A. Fractionation and characterization of gum from *Acacia-senegal*. **Food Hydrocolloids**, v. 3, p. 65–75, 1989.

- RAO, M. A.; KENNY, J. F. Flow Properties of Selected Food Gums. **Canadian Institute of Food Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 142–148, 1975.
- RAY, A. K. et al. Functionality of gum arabic. Fractionation, characterization and evaluation of gum fractions in citrus oil emulsions and model beverages. **Topics in Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 123–131, 1995.
- RAZMKHAH, S. et al. Purification of cress seed (*Lepidium sativum*) gum: Physicochemical characterization and functional properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 166–174, 2016a.
- RAZMKHAH, S. et al. Protein-free cress seed (*Lepidium sativum*) gum: Physicochemical characterization and rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 14–24, 2016b.
- RINCÓN, F. et al. Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 1031–1037, 2009.
- SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. **Journal of food science and technology**, v. 47, n. 6, p. 587–597, 2010.
- SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Artiber, 2006.
- SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering : theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000. p. 348.
- SHERMAN, P. **Encyclopedia of Emulsion Technology**. 1. ed. New York: Basic Theory, 1982.
- SIERAKOWSKI, M. R. **Aspectos estruturais da mucilagem de *Pereskia aculeata* Miller (ora-pro-nobis)**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 1988.
- SILVA JUNIOR, A. A. DA; et al. Pão de ora-pro-nóbis: um novo conceito de alimentação funcional. **Agropecuária Catarinense**, v. 23, n. 1, p. 35–37, 2010.
- STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.
- SUI, X. et al. Impact of ultrasonic treatment on an emulsion system stabilized with soybean protein isolate and lecithin: Its emulsifying property and emulsion stability. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 727–734, 2017.
- TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 147–156, mar. 2005.
- TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108, p.227-258, 2004.

TAKEITI, C.Y. et al. Nutritive evaluation of non-conventional leafy vegetable (*Pereskia aculeata* Miller). **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.60, n.1, p.148-160, 2009.

TONELI, J. T. DE C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, p. 181–204, 2005.

TOTOSAUS, A. et al. A review of physical and chemical protein-gel induction. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 589–601, 2002.

VAN AKEN, G. A.; VAN VLIET, T. Flow-Induced Coalescence in Protein-Stabilized Highly Concentrated Emulsions : Role of Shear-Resisting. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 7364–7370, 2002.

VARDHANABHUTI, B.; IKEDA, S. Isolation and characterization of hydrocolloids from monoi (*Cissampelos pareira*) leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 6, p. 885–891, 2006.

VIDAL-BEZERRA, J. R. M. **Comportamento reológico da polapa de manga**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

WALSTRA, P. Principles of emulsion formation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 2, p. 333–349, 1993.

WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. New York: Marcel Decker, 2003.

WHISTLER, R. L. **The carbohydrates: chemistry and biochemistry**. 1. ed. London: Academic. 1970.

WILLIAMS, P. A., PHILLIPS, G. O. Introduction to food hydrocolloids. In: **Handbook of hydrocolloids**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 1–19.

WILLIAMS, P. A. ; WEDLOCK, D. J. ; PHILLIPS, G. O. **Gums and Stabilisers for the Food Industry**. Oxford: IRL Press, 1986.

XU, Y. et al. Effect of pH and ionic strength on the emulsifying properties of two Octenylsuccinate starches in comparison with gum Arabic. **Food Hydrocolloids**, p. 1–7, 2017.

YOUSEFI, A. R.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic rheological properties of wheat starch gels as affected by chemical modification and concentration. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 7–8, p. 567–576, 2015.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO EM
GOMAS DA *Pereskia aculeata* Miller: PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE
CISALHAMENTO ESTACIONÁRIO E DINÂMICO**

Luciana Affonso Junqueira^{a*}, Vanelle Maria da Silva, Tatiana Nunes Amaral, Jaime Vilela de Resende

Artigo preparado segundo as normas da NBR 6022 (ABNT 2003).

RESUMO

Esse trabalho estudou o efeito da concentração de HOPN e da temperatura nas propriedades reológicas desses hidrocoloides. As concentrações estudadas foram 1 %; 2 %; 3 %; 4 % e 5 % (m/m) nas temperaturas 2 °C; 12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C. O teste de cisalhamento estacionário foi realizado para determinação do comportamento do fluido ao escoamento e da viscosidade aparente ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$). Os testes de cisalhamento dinâmico oscilatório foram realizados variando-se a deformação de 0,5 % a 700 % ($f = 1 \text{ Hz}$). A varredura de frequência foi realizada variando-se a frequência de 0,1 a 10 Hz ($\tau = 1 \%$). Os modelos lei da potência e exponencial e o modelo de Arrhenius foram utilizados para avaliar o efeito da concentração e temperatura, respectivamente. As gomas foram classificadas como pseudoplásticas tendo o comportamento explicado pela Lei da Potência. A concentração de HOPN exerceu efeito positivo na viscosidade aparente ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) das gomas explicado pelo modelo exponencial e a temperatura efeito negativo explicado pelo modelo de Arrhenius. A região de viscoelasticidade linear excedeu a deformação de 1 % em todas as gomas caracterizando-as como gel polimérico natural. Quanto maior a concentração de HOPN maior é a deformabilidade das gomas e maior é a resistência estrutural. A varredura de frequência mostrou que as gomas com concentração de 1 % a 2 °C não apresentam comportamento definido, as concentrações de 1 % (12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C), 2 %, 3 % e 4 % (2 °C; 12 °C e 22 °C) são caracterizadas como soluções concentradas e nas concentrações de 4 % (32 °C e 42 °C) e 5 % são caracterizadas como gel. O efeito da concentração nos parâmetros G' e G'' foi explicado pelo modelo exponencial. Os dados obtidos apresentam resultados relevantes para aplicação dos HOPN industrialmente, concluindo-se que a concentração de HOPN e a temperatura de processamento devem ser controladas para obtenção das características desejadas nos alimentos.

Palavras-chave: Aditivos alimentares. Hidrocoloides. Ora-pro-nóbis. Modelo de Arrhenius.

1 INTRODUÇÃO

Hidrocoloides são aditivos largamente empregados em alimentos com diferentes finalidades, por exemplo, como espessantes, agentes gelificantes, modificadores de textura, emulsificantes e estabilizadores. Esses compostos são polissacarídeos de cadeias longas, lineares e flexíveis que aumentam a viscosidade dos sistemas mesmo em baixas concentrações (WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, 2000).

Atualmente, existe uma larga busca por hidrocoloides de origem vegetal, pois estes apresentam a vantagem sobre os de origem animal ou industrializados devido à sua imagem amigável aos consumidores, além de serem uma oportunidade de baixo custo com a funcionalidade adequada (BEHROUZIAN; RAZAVI; KARAZHIYAN, 2014; RAZMKHAH et al., 2016a).

Dentre os hidrocoloides de origem vegetal destaca-se aqui os extraídos da *Pereskia aculeata* Miller popularmente conhecida no Brasil como ora-pro-nóbis (OPN), é uma cactaceae que tem cultivo simples e alta produtividade. Os hidrocoloides extraídos do OPN (HOPN) apresentam propriedades que podem ser usadas na indústria como espessante, agente gelificante e/ou emulsionante (AMARAL et al., 2018; CONCEIÇÃO et al., 2014; LIMA JUNIOR et al., 2013; TAKEITI et al., 2009).

O processo de extração de hidrocoloides da *Pereskia aculeata* Miller foi desenvolvido por Lima Junior et al. (2013) motivado pelos trabalhos de Sierakowski (1982; 1988), que demonstraram que a espécie *Pereskia aculeata* Miller apresenta em sua composição o biopolímero arabinogalactana, aliado ao alto teor proteico (28,4g / 100g) e de minerais (TAKEITI et al., 2009).

Segundo Razmkhah (2016a), o estudo do comportamento reológico de gomas é importante principalmente quando elas são utilizadas para melhorar e/ou alterar as propriedades dos alimentos. Assim, vários estudos têm sido realizados com o intuito de se caracterizar as propriedades reológicas de gomas formadas com hidrocoloides extraídos de vegetais (BALAGHI et al., 2011; BEHROUZIAN; RAZAVI; KARAZHIYAN, 2014; HESARINEJAD; KOOCHKEI; RAZAVI, 2014; LIMA JUNIOR et al., 2013; MEDINA-TORRES et al., 2000; NAJI-TABASI, S., RAZAVI, 2017; RAZMKHAH et al., 2016b).

A concentração de hidrocoloides e a temperatura são parâmetros que apresentam grande influência sobre as propriedades reológicas das gomas de hidrocoloides (MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001). Os modelos lei da potência e exponencial podem ser aplicados na avaliação do efeito da concentração nos parâmetros

reológicos (HOSSEINI-PARVAR et al., 2010; KARAZHIYAN et al., 2009; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001). O modelo de Arrhenius é amplamente empregado para avaliar a influência da temperatura nos parâmetros reológicos, principalmente na viscosidade (BUSCH et al., 2018; KOOCHKEKI et al., 2009b; KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001). Muitas soluções de hidrocoloides são categorizadas como viscoelásticas e suas propriedades reológicas podem ser investigadas por técnicas reológicas dinâmicas (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2017).

Até o momento nenhum estudo investigou a influencia da concentração e da temperatura nas propriedades reológicas dos HOPN, bem como o uso de modelos matemáticos na avaliação dessas influências. Assim, é de fundamental importância que tal análise seja realizada para uma predição adequada dessas propriedades em diferentes processos e diferentes etapas de processamento em que esses hidrocoloides possam vir a ser utilizados.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades reológicas dos HOPN, incluindo: propriedades reológicas de cisalhamento dinâmico oscilatório (varreduras de tensão e varredura de frequência) e estacionário (curvas de escoamento e viscosidade aparente), além da dependência dessas propriedades da concentração e da temperatura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Extração dos hidrocoloides do ora-pro-nóbis

A extração dos hidrocoloides das folhas de OPN (HOPN) foi realizada de acordo com um processo adaptado de Lima Junior et al. (2013).

As folhas de OPN foram coletadas na Universidade Federal de Lavras (Lavras-MG, Brasil) no período de janeiro a junho de 2016. As folhas colhidas foram transportadas para o Laboratório de Refrigeração de Alimentos do Departamento de Ciência de Alimentos/UFLA, onde foram selecionadas, lavadas, pesadas e embaladas em sacos de polietileno identificados.

O material embalado foi armazenado em câmara fria à -18°C até o momento da extração da mucilagem.

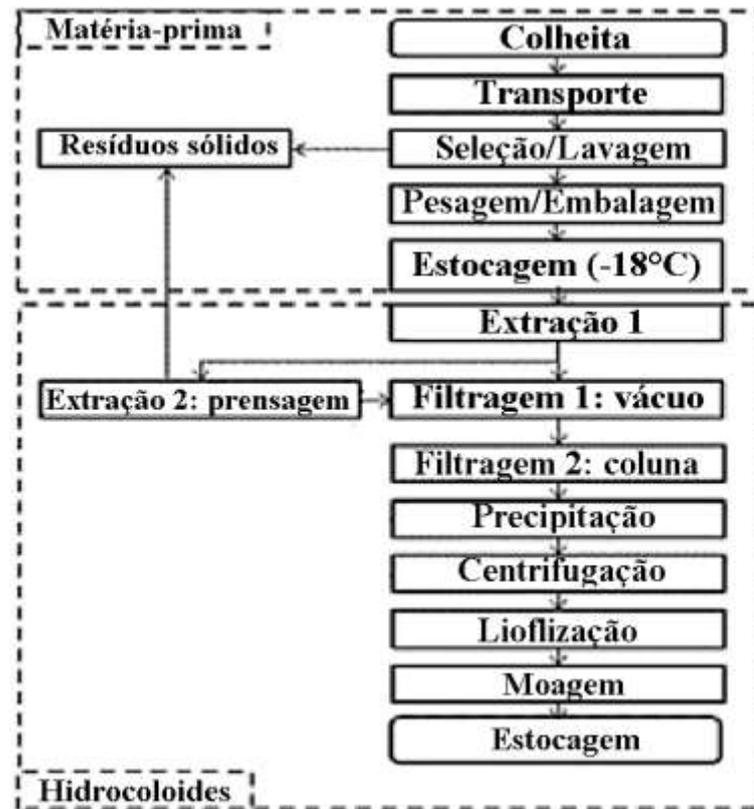
O processo de extração foi dividido em duas etapas, extração 1 e 2, como mostra a Figura 1. A extração 1 correspondeu à homogeneização das folhas de OPN em liquidificador industrial (Metvisa LG10, São Paulo, Brasil) com água fervente e posterior extração no banho de água termostático (Solab SL 150, Piracicaba, Brasil) em temperatura de $(75 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.

O material resultante da extração 1 foi submetido à extração 2, sendo prensado em prensa hidráulica (Tecnal TE 058, Campinas, Brasil). As frações líquidas derivadas das extrações 1 e 2 foram filtradas (filragem 1) utilizando-se uma bomba a vácuo, com funil de Buchner e tecido de organza como elemento filtrante, gerando o filtrado 1.

O filtrado 1 foi colocado numa coluna de leito fixo contendo carvão ativado para remover sólidos e pigmentos insolúveis (filtração 2). Esta coluna consiste em um tubo de PVC longo com 1,00 m e 0,11 m de diâmetro, contendo carvão ativado granulado (Dinâmica Química 1-2 mm). Esse processo gerou o filtrado 2.

O filtrado 2 foi precipitado com etanol 95% (Sigma-Aldrich) com uma proporção de 1:1 de álcool por litro de filtrado 2. O precipitado foi centrifugado em centrífuga (SP Labor SP701, Presidente Prudente, Brasil, 12 min, 628G) para remoção máxima de álcool e seco em liofilizador (Edwards, modelo L4KR, São Paulo, Brasil) à temperatura de -40°C e pressão de 0,0998 kPa (0,998 mbar) por 24 horas. O material desidratado foi moído em um moinho de bolas (Marconi, modelo MA350, Brasil) por 1 minuto e armazenado ao abrigo de luz e umidade em dessecador. O álcool etílico utilizado nestes passos foi recuperado por destilação e reutilizado para precipitação.

Figura 1 – Processo de extração dos HOPN.



Fonte: Amaral et al. (2018).

2.2 Preparo das gomas

As gomas foram preparadas segundo Lima Junior et al. (2013), utilizando-se água destilada à 80 °C e HOPN nas concentrações de 1 %; 2 %; 3 %; 4 % e 5 % (m/m) (PANG et al., 2014). O material foi homogeneizado em agitador magnético por 30 min à 80 °C, armazenado em BOD a 4 °C por 18 horas para total maturação e posteriormente analisado.

2.3 Análises Reológicas

As análises reológicas das gomas foram realizadas em um reômetro oscilatório HAAKE RheoStress 6000 (Thermo Scientific, Karlsruhe/Alemanha) acoplado a um controlador de temperatura HAAKE UTM Controller (Thermo Scientific). As análises foram realizadas com geometria de placa paralela (35 mm diâmetro) e GAP 0,5 mm.

Todas as análises foram realizadas em triplicata nas temperaturas de 2 °C; 12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C (RAZMKHAH et al., 2016b). As amostras foram deixadas por 5 minutos em repouso para recuperação da estrutura e equilíbrio da temperatura antes do início das análises.

2.3.1 Teste de cisalhamento estacionário

As propriedades de escoamento foram avaliadas variando-se a taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos reológicos: Lei de Newton (1), Lei da Potência (2) e Herschel-Bulkley (3) (KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013; NAJI-TABASI; RAVAZI, 2017).

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

$$\tau = \mu (\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

$$\tau = \mu (\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad (3)$$

Em que, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹), μ é a viscosidade (Pa.s), k coeficiente de consistência (Pa.sⁿ), n índice de comportamento de escoamento (adimensional) e τ_0 a tensão inicial.

2.3.1.1 Viscosidade Aparente

Os valores de viscosidade aparente foram avaliados a taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹, a qual segundo Steffe (1996), corresponde a uma deformação comumente sofrida por fluidos em tubulações industriais.

2.3.1.2 Testes de cisalhamento dinâmico oscilatório

As varreduras de tensão foram realizadas variando-se a deformação de 0,5 % a 700 %, e fixando a frequência em 1 Hz (RAZMKHAH et al., 2016b). Através deste teste foi possível realizar um estudo abrangente sobre as propriedades reológicas dinâmicas das gomas sendo determinados a região de viscoelasticidade linear (LVE), a deformação crítica em que o módulo de armazenamento inicia o decaimento (γ_L (%)), os módulos de armazenamento e de perda na região da LVE (G'_{LVE} (Pa) e G''_{LVE} (Pa)), tensão no ponto inicial de escoamento após

a LVE (τ_y (Pa)), tensão no ponto de fluidez em que o módulo de perda se iguala ao módulo de armazenamento (τ_f (Pa)), e fator de amortecimento na região da LVE ($\tan\delta_{LVE}$) (ALI RAZAVI et al., 2016; YOUSEFI; RAZAVI, 2015).

As análises de varredura de frequência foram realizadas a deformação de 1% variando-se a frequência de 0,1 a 10Hz (RAFE; RAVAZI, 2013).

2.4 Análises Estatísticas

Os dados reológicos foram analisados e ajustados aos modelos através do software SAS licenciado pela Universidade Federal de Lavras. O nível de significância adotado foi de $p < 0,05$.

O efeito da concentração de HOPN nas gomas em cada temperatura, nos parâmetros reológicos viscosidade aparente, G' e G'' e nos parâmetros do modelo reológico Lei da Potência (k e n), foi estudado utilizando-se os modelos da potência (4) e exponencial (5) (HOSSEINI-PARVAR et al., 2010; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001).

$$y = a_1 C^{b_1} \quad (4)$$

$$y = a_2 \exp(b_2 C) \quad (5)$$

Em que y é o parâmetro reológico; C a concentração de HOPN; e os parâmetros a_1 (Pa s. $\%^{-1}$), b_1 (adimensional), a_2 (Pa.s) e b_2 (1/%) foram calculados para cada modelo.

O efeito da temperatura nos parâmetros reológicos: viscosidade aparente, G' e G'' e nos parâmetros do modelo reológico Lei da Potência (k e n) das gomas de HOPN foi determinado no intervalo de 2 °C a 42 °C de acordo com o modelo de Arrhenius (6) a seguir.

$$x = x_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Em que x é o parâmetro reológico; x_0 a constante do material, E_a é a energia de ativação da variável (J/mol), R a constante de um gás ideal (J/mol.K) e T a temperatura absoluta (K).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

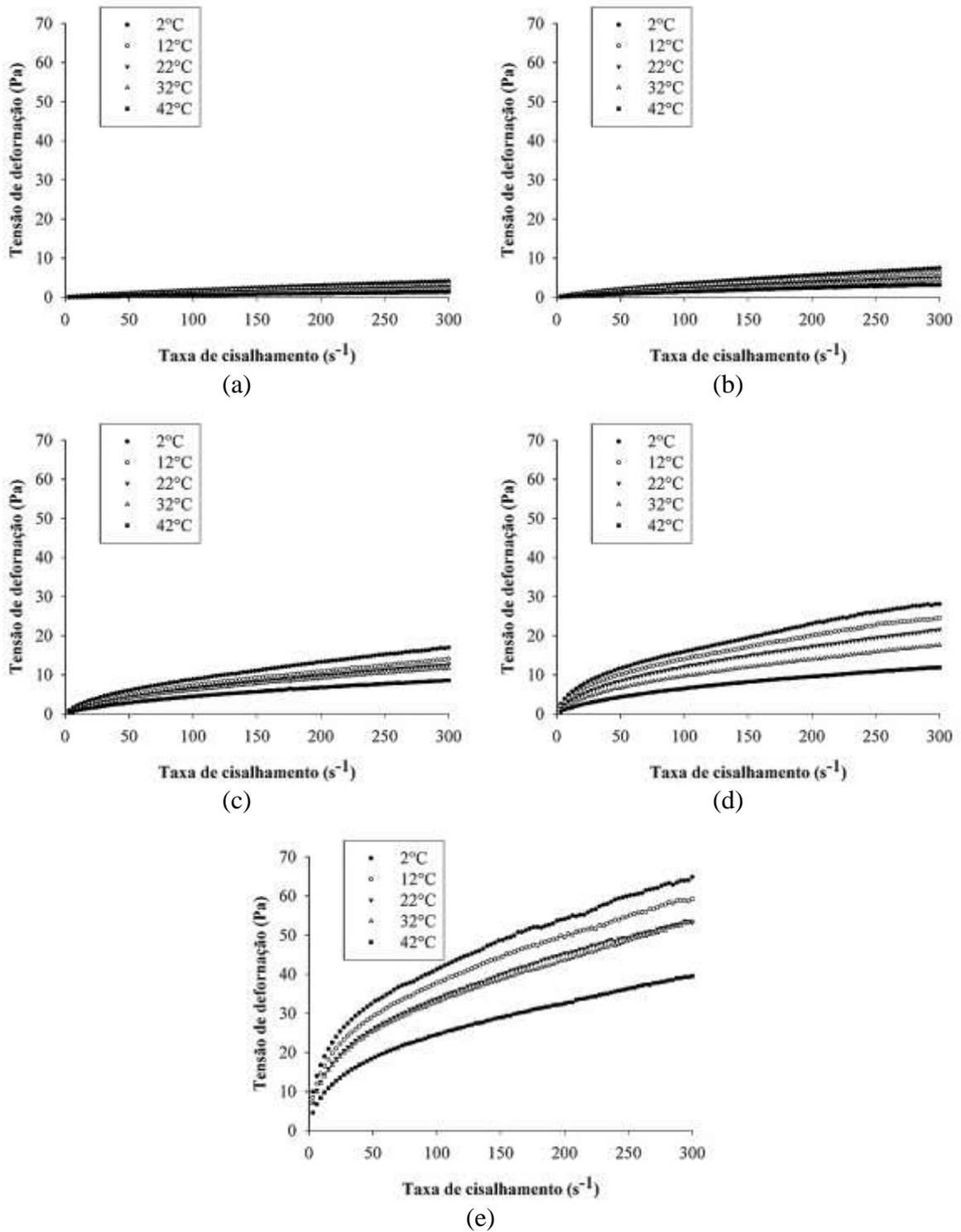
3.1 Teste de cisalhamento estacionário

Na Figura 2 são apresentados os reogramas obtidos através dos testes estacionários nos quais estão demonstradas as curvas de escoamento que relacionam a tensão de cisalhamento à taxa de deformação aplicada. Para os tratamentos com diferentes concentrações e temperaturas os modelos reológicos Lei de Newton, Lei da Potência e Herschel-Bulkley foram ajustados aos dados das curvas obtidos pela relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de deformação.

A Tabela 1 expõe os dados obtidos através dos ajustes dos dados aos modelos reológicos. Através do exposto conclui-se que o modelo reológico a que os dados melhor se ajustaram foi o Lei da Potência, devido aos maiores valores de coeficiente de correlação (R^2), menor quadrado médio do resíduo (QMRS) e por apresentar todos os parâmetros do modelo significativos ($p < 0,05$). A Lei da Potência é o modelo reológico que caracteriza fluidos não newtonianos e sem resistência inicial para escoar, como as gomas deste trabalho. Os parâmetros da Lei da Potência são o índice de consistência (k) e o índice de comportamento de fluxo (n). Segundo Steffe (1996), valores de n entre 0 e 1 e valores de k superiores a zero caracterizam fluidos pseudoplásticos, como ocorreu em todas as gomas de HOPN em todas as concentrações e temperaturas. A concentração de HOPN apresentou influência estatisticamente significativa nos valores de índice de consistência (k) e índice de comportamento de fluxo (n). A Tabela 2 mostra a modelagem estatística do efeito da concentração nos parâmetros reológicos da Lei da Potência nas diferentes temperaturas, sendo o modelo exponencial (Equação 5) o que melhor se ajustou aos dados dos dois parâmetros, tendo os maiores valores de coeficiente de correlação ($R^2 > 0,95$), e todos os parâmetros significativos ($p < 0,05$).

O índice de consistência foi influenciado positivamente pela concentração de HOPN, como pode ser visualizado na Figura 3. O índice de comportamento foi afetado negativamente pelo aumento da concentração de HOPN (Figura 4) tendo-se um afastamento do comportamento newtoniano ($n = 1$) com o aumento da concentração de hidrocoloides. Esse favorecimento no comportamento pseudoplástico ocorre devido à maior quantidade de macromoléculas nas gomas com maior concentração de hidrocoloides, resultando em maior número de aglomerados e interações (JOHNSTON-BANKS, 1990; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001).

Figura 2 – Reogramas das curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação das gomas de HOPN nas diferentes concentrações e temperaturas (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 %; (d) 4 %; (e) 5 %.



Fonte: Do autor (2018).

Assim como a concentração, a temperatura também apresentou influência estatisticamente significativa nos valores de índice de consistência (k) e índice de comportamento de fluxo (n). O efeito da temperatura nos parâmetros do modelo reológico Lei da Potência foi explicado pelo modelo de Arrhenius (KOOCHKEKI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013). Na Tabela 3 pode-se verificar que o modelo apresentou bom coeficiente de correlação ($R^2 > 0,91$) e todos os parâmetros significativos ($p < 0,05$).

A influência da temperatura nos parâmetros (k e n) pode ser verificada na Figura 5 e através dos gráficos verifica-se que a temperatura exerceu efeito negativo no índice de consistência e efeito levemente positivo no índice de comportamento de fluxo. Assim, pode-se concluir que a goma de HOPN torna-se menos pseudoplástica com o aumento da temperatura (HOSSEINI-PARVAR et al., 2010; VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006).

O efeito da concentração e da temperatura nos parâmetros índice de consistência e índice de comportamento de fluxo está em acordo com os trabalhos realizados por Koocheki et al. (2009), ao extrair a goma das sementes da espécie *Alyssum homolocarpum*; Marcotte (2001), ao estudar o efeito da temperatura e concentração nas gomas xantana, carragena, pectina e no amido; Vardhanabhuti (2006), ao caracterizar a goma extraída da espécie originária da Tailândia *Cissampelos parreira* e Hosseini-Parvar et al. (2010), ao estudar a goma extraída das sementes de *Ocimum basilicum* L.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros reológicos para as gomas segundo os modelos de Newton, Lei da Potência e Hershell-Bulkley

Concentração (%)	Temperatura (°C)	R ²	QMRS	n	R ²	QMRS	k	n	R ²	QMRS	τ_0	k	n
1	2	0,9583	0,23	0,014	0,9955	0,07	0,516	0,762	0,9950	0,07	-0,066	0,060	0,738
	12	0,9633	0,18	0,011	0,9962	0,06	0,040	0,768	0,9965	0,05	-0,090	0,052	0,729
	22	0,9635	0,15	0,010	0,9883	0,08	0,030	0,789	0,9884	0,08	-0,059	0,037	0,755
	32	0,9650	0,12	0,008	0,9915	0,06	0,024	0,784	0,9918	0,06	-0,058	0,031	0,743
	42	0,9755	0,08	0,006	0,9982	0,02	0,018	0,809	-3,6500	1,11	0,081	-0,049	-0,017
2	2	0,9187	0,58	0,027	0,9918	0,18	0,143	0,693	0,9920	0,17	-0,205	0,178	0,659
	12	0,9341	0,44	0,022	0,9928	0,14	0,102	0,718	0,9929	0,14	-0,126	0,121	0,691
	22	0,9361	0,35	0,018	0,9859	0,16	0,077	0,732	0,9861	0,16	-0,152	0,988	0,692
	32	0,9496	0,26	0,015	0,9982	0,05	0,059	0,743	0,9986	0,04	-0,132	0,079	0,698
	42	0,9637	0,18	0,011	0,9942	0,07	0,038	0,774	0,9942	0,07	-0,040	0,043	0,755
3	2	0,8285	1,81	0,064	0,9993	0,11	0,624	0,577	0,9993	0,11	0,042	0,613	0,580
	12	0,8135	1,48	0,053	0,9976	0,16	0,481	0,589	0,9977	0,16	-0,193	0,528	0,575
	22	0,8308	1,30	0,046	0,9979	0,14	0,403	0,596	0,9980	0,13	-0,326	0,482	0,569
	32	0,8550	1,21	0,044	0,9993	0,08	0,356	0,610	0,9995	0,07	-0,332	0,437	0,578
	42	0,8434	0,91	0,033	0,9988	0,07	0,267	0,608	0,9995	0,05	-0,466	0,385	0,552
4	2	0,6777	4,06	0,111	0,9990	0,21	1,577	0,505	0,9991	0,20	0,568	1,394	0,524
	12	0,6982	3,22	0,096	0,9987	0,20	1,291	0,518	0,9988	0,19	0,574	1,120	0,539
	22	0,7240	2,92	0,085	0,9994	0,12	1,049	0,530	0,9995	0,12	-0,436	1,187	0,511
	32	0,7667	2,29	0,069	0,9953	0,31	0,771	0,551	0,9954	0,31	-0,439	0,900	0,528
	42	0,7592	1,66	0,050	0,9881	0,35	0,561	0,547	0,9889	0,34	-0,835	0,829	0,488
5	2	0,2123	12,92	0,271	0,9979	0,59	6,945	0,391	0,9982	0,54	3,669	5,286	0,429
	12	0,3024	11,36	0,249	0,9965	0,74	5,909	0,405	0,9966	0,73	2,157	4,944	0,430
	22	0,3911	9,95	0,220	0,9922	1,03	5,028	0,410	0,9922	1,03	-0,039	5,046	0,409
	32	0,3469	9,53	0,202	0,9451	2,54	4,734	0,409	0,9448	2,55	0,115	4,681	0,410
	42	0,4077	6,69	0,144	0,9297	2,17	3,314	0,418	0,9296	2,17	-2,291	4,398	0,378

R²: coeficiente de correlação; QMRS: quadrado médio do resíduo; μ : viscosidade (Pa.s); n: índice de comportamento de fluxo (adimensional); k: índice de consistência (Pa.s); τ_0 : tensão inicial (Pa).

Fonte: Do Autor (2018).

Tabela 2 – Modelagem estatística do efeito da concentração de HOPN nos parâmetros reológicos da Lei da Potência nas gomas de HOPN nas diferentes temperaturas.

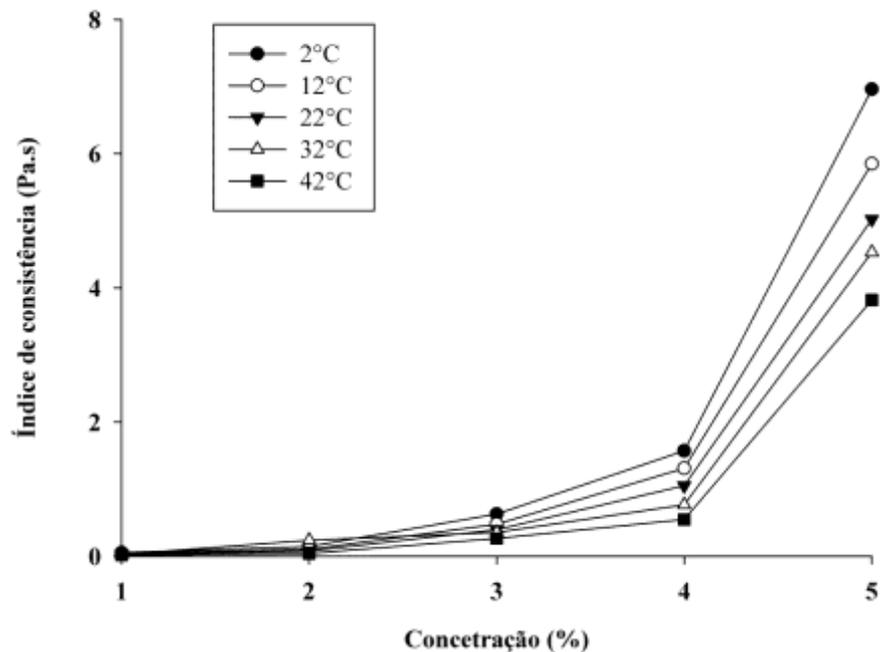
Temperatura (°C)	k (Pa.s)			n (-)		
	a ₂ (Pa.s)	b ₂ (% ⁻¹)	R ²	a ₂ (-)	b ₂ (% ⁻¹)	R ²
2	0,015	1,214	0,9947	0,940	-0,167	0,9761
12	0,010	1,256	0,9940	0,950	-0,162	0,9764
22	0,007	1,284	0,9929	0,987	-0,166	0,9741
32	0,006	1,297	0,9844	0,982	-0,160	0,9603
42	0,004	1,331	0,9787	1,007	-0,166	0,9517

k: índice de consistência (Pa.s); n: índice de comportamento de fluxo (adimensional); R²: coeficiente de correlação; a₂ e b₂: constantes empíricas.

Fonte: Do autor (2018).

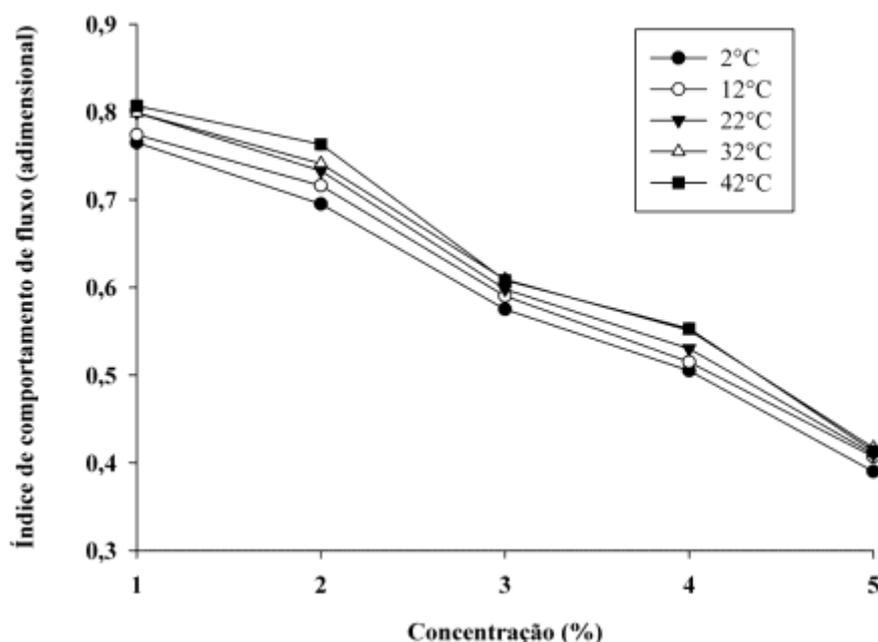
Segundo Steffe (1996), as curvas côncavas, obtidas entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, como as demonstradas nos reogramas (Figura 2), são curvas características de fluidos pseudoplásticos ou fluidos que se degradam com o cisalhamento.

Figura 3 – Influência da concentração no parâmetro índice de consistência (Pa.s) da Lei da Potência.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4 – Influência da concentração no parâmetro índice de comportamento de fluxo (adimensional) da Lei da Potência.



Fonte: Do Autor (2018).

Segundo Vardhanabhuti (2006), nos fluidos pseudoplásticos à medida que a taxa de cisalhamento é aumentada, as moléculas de biopolímeros, que são cadeias longas e aleatoriamente posicionadas, ficam cada vez mais alinhadas na direção do fluxo, resultando em menor interação entre as cadeias de polímero adjacentes.

Além disso, as macromoléculas se interligam para a formação da goma aprisionando água em seu interior e essas interligações são facilmente rompidas pelas forças de cisalhamento. Segundo Thanatcha e Pranee (2011); Kivrak et al. (2015); Razmkhah et al. (2016b), esses fatos reduzem a viscosidade aparente das gomas à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, como demonstrado nos reogramas da Figura 6, indicando a grande dependência das gomas de HOPN ao cisalhamento.

Os hidrocoloides que apresentam pseudoplasticidade são amplamente utilizados para melhorar ou modificar a textura dos alimentos e esse comportamento proporciona vantagens no processamento durante operações unitárias que apresentam alto cisalhamento, como bombeamento e enchimento, mantendo as características de qualidade inerentes ao produto (KOOCHKEI; TAHERIAN; BOSTAN, 2013). Além disso, a pseudoplasticidade permite que se tenha uma sensação agradável na boca ao consumir os alimentos (VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006).

Tabela 3 – Modelagem estatística do efeito da temperatura (modelo de Arrhenius) nos parâmetros reológicos da Lei da Potência nas gomas de HOPN nas diferentes concentrações.

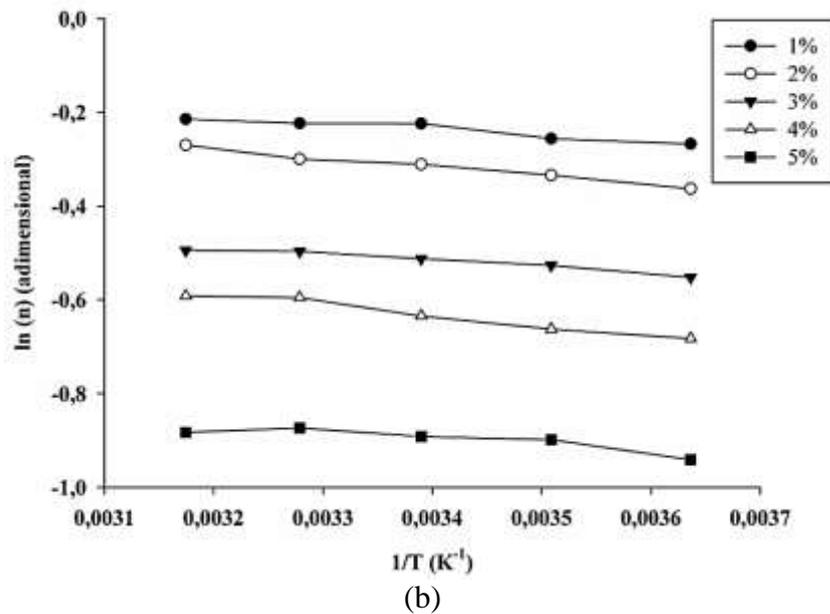
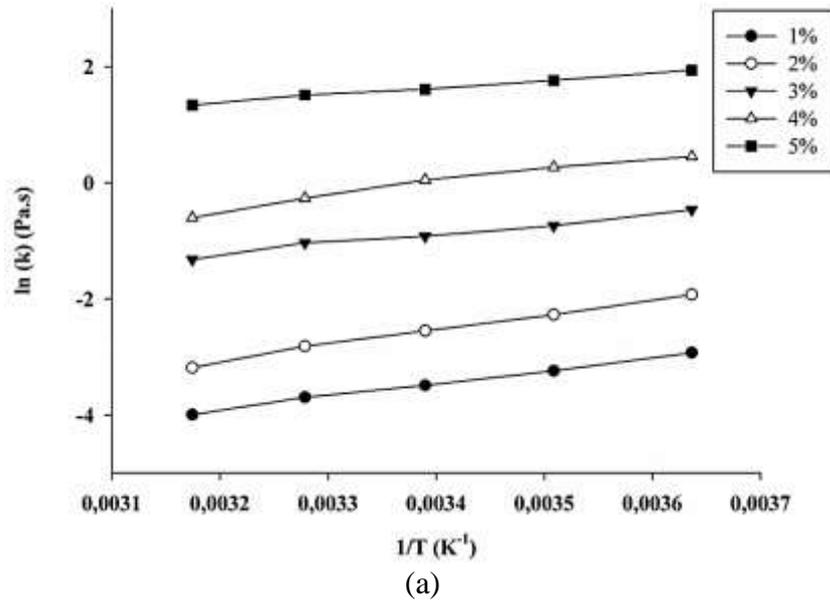
Concentração (%)	Parâmetros Reológicos	a	b	E _a (J/g.mol)	R ²
1	k	2249,80	11,110	18704,84	0,9960
	n	-122,21	0,178	-1016,05	0,9117
2	k	2650,60	-11,552	22037,09	0,9944
	n	-192,09	0,337	-1597,04	0,9845
3	k	1746,30	-6,827	14518,74	0,9799
	n	-131,99	-0,069	-1097,36	0,9449
4	k	2285,90	-7,783	19004,97	0,9736
	n	-216,98	0,103	-1803,97	0,9613
5	k	1262,80	-2,654	10498,92	0,9945
	n	-176,03	-0,294	-1463,51	0,9485

k: índice de consistência (Pa.s); n: índice de comportamento de fluxo (adimensional); R²: coeficiente de correlação; a e b: constantes empíricas; E_a: energia de ativação.

Fonte: Do autor (2018).

Esse é um comportamento comumente encontrado em gomas devido a grande quantidade de polissacarídeos e proteínas em suas composições, sendo relatado por diversos autores entre os quais: goma extraída de sementes de sálvia (ALI RAZAVI et al., 2016), goma extraída de semente de agrião (RAZMKHAH et al., 2016a, 2016b), goma guar, xantana, carragena, pectina (MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001), hidrocoloides de folhas de Monoi (*Cissampelos pareira*) (VARDHANABHUTI; IKEDA, 2006), gomas extraídas das sementes de *Lepidium perfoliatum* (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014), entre outras.

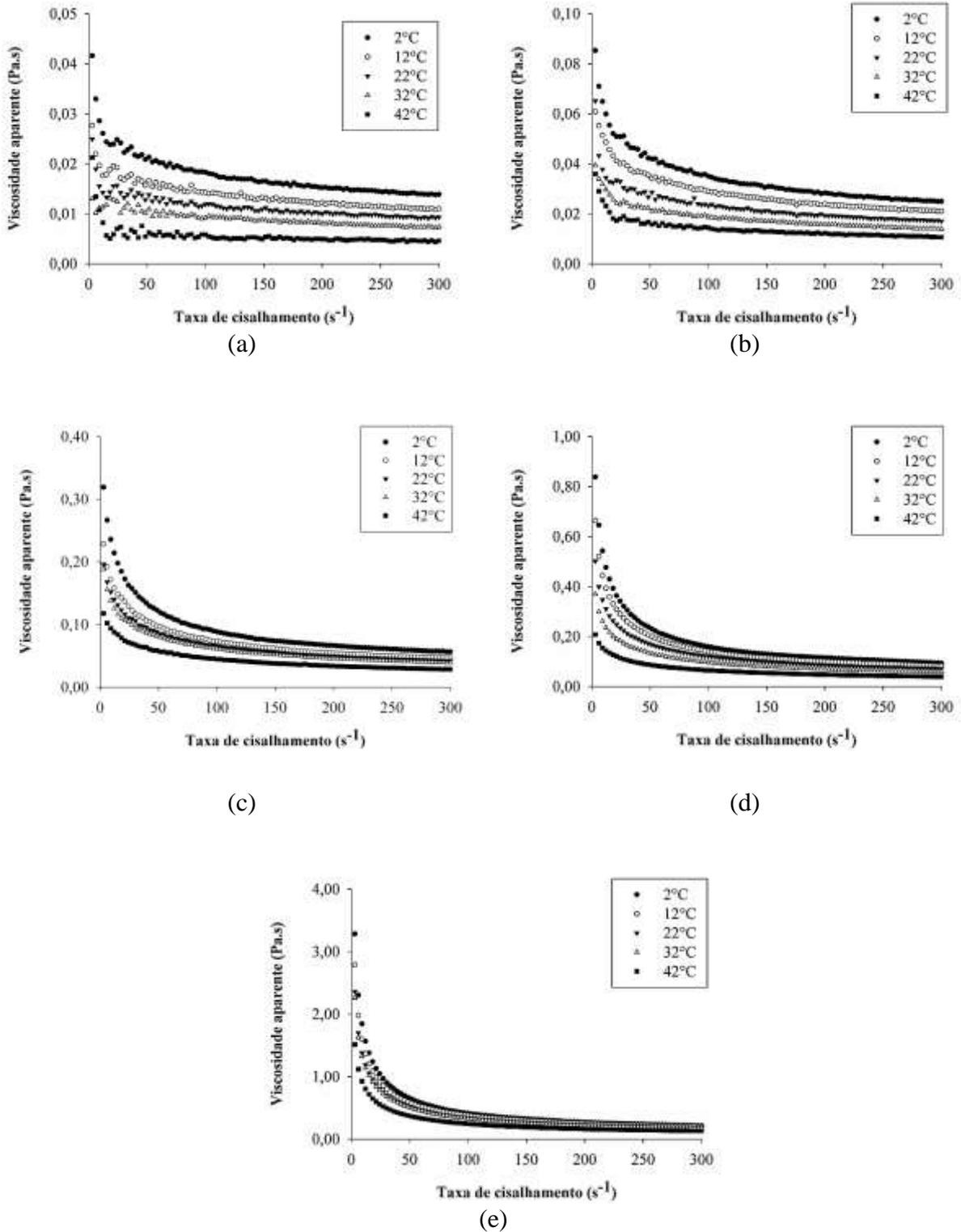
Figura 5 – Influência da temperatura nos parâmetros da Lei da Potência (a) índice de consistência (Pa.s) (b) índice de comportamento de fluxo (adimensional).



Fonte: Do autor (2018).

A viscosidade aparente das gomas de HOPN foi estudada na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} . Verificou-se que a concentração exerce papel estatisticamente significativo ($p < 0,05$) na viscosidade aparente das gomas, sendo que quanto maior a concentração de goma utilizada maior será a viscosidade aparente. Na Figura 6 é demonstrada a variação da viscosidade com o aumento da concentração em todas as temperatura.

Figura 6 – Reogramas das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das gomas de HOPN nas diferentes concentrações e temperaturas (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 %; (d) 4 %; (e) 5 %.



Fonte: Do autor (2018).

Sabe-se que a concentração de polissacarídeo em solução afeta diretamente a viscosidade, pois maiores teores de sólidos provocam um aumento da viscosidade resultante, principalmente, de movimentos moleculares e formação de ligações intermoleculares (MASKAN, 2000).

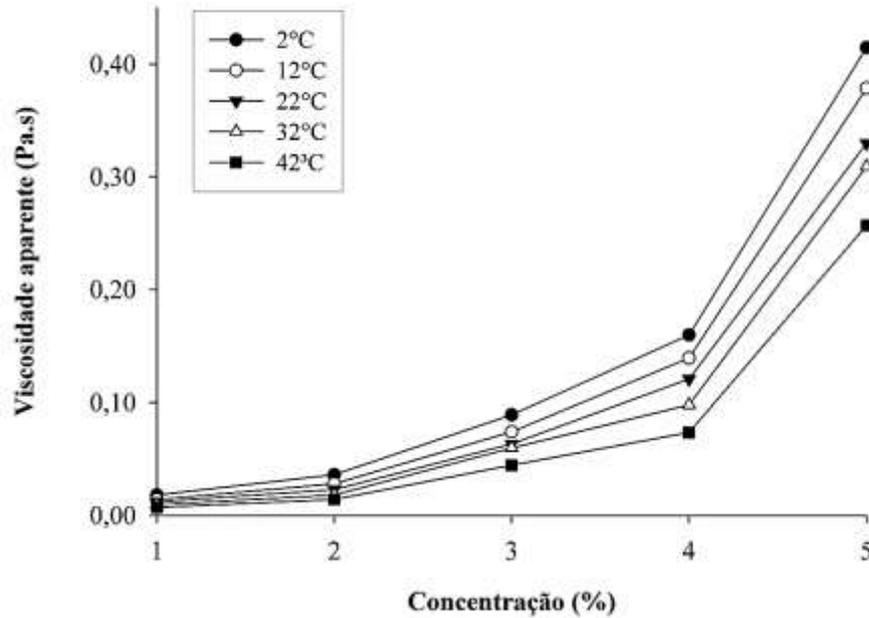
Os parâmetros dos modelos de regressão não-linear (Equação 4 e 5) ajustados para viscosidade aparente, nas diferentes concentrações de HOPN, em cada temperatura, estão resumidos na Tabela 4. Pode-se concluir que o modelo exponencial é o que melhor se ajusta aos dados tendo os maiores coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,99$) indicando que esse modelo descreve adequadamente a variabilidade associada.

Para esse modelo os valores da constante “a” diminuíram com o aumento da temperatura e os valores de “b” cresceram com o aumento da temperatura mostrando que quanto maior a temperatura menor é o efeito da concentração na viscosidade aparente.

Todas as gomas apresentaram variação da viscosidade aparente em função da temperatura ($p < 0,05$). Pode-se verificar uma redução na viscosidade aparente das gomas em função do aumento da temperatura. De acordo com Garcia-Ochoa e Casas (1992), o efeito da temperatura na viscosidade é reversível e é devido às interações das moléculas em solução que se tornam mais fracas a maior temperatura, reduzindo a viscosidade. À medida que a temperatura aumenta, a velocidade média das moléculas aumenta, resultando em uma redução das forças intermoleculares e consequente diminuição da viscosidade.

Os altos valores de coeficiente de correlação ($R^2 > 0,94$) indicam que o comportamento da viscosidade aparente das gomas, em cada concentração, em relação à temperatura obedece ao modelo de Arrhenius (Tabela 5). Assim como várias outras gomas em estudo, mucilagem extraída das sementes da espécie *Alyssum homolocarpum* (KOOCHKEI et al., 2009a), carragena, xantana, pectina e amido (MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001), goma extraída da espécie *Ocimum basilicum* L. (HOSSEINI-PARVAR et al., 2010) e goma extraída das sementes de agrião (RAZMKHAH et al., 2016a).

Figura 7 – Influência da concentração na viscosidade aparente das gomas de HOPN nas diferentes temperaturas.



Fonte: Do autor (2018).

Os valores de energia de ativação variaram entre 8,20 KJ/mol na concentração de 5 % a 16,46 KJ/mol na concentração de 2 % o que demonstra que nas gomas com maior concentração de HOPN a dependência da viscosidade aparente em relação à temperatura é menos pronunciada. Assim, conclui-se que ao se utilizar menor quantidade de hidrocoloides deve-se ter um maior controle da temperatura.

Tabela 4 – Influência da concentração na viscosidade aparente (100 s^{-1}) nas diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Potencial			Exponencial		
	a_1 (Pa.s.% ⁻¹)	b_1 (-)	R^2	a_2 (Pa.s)	b_2 (% ⁻¹)	R^2
2	0,0014	3,521	0,982	0,0058	0,852	0,995
12	0,0008	3,788	0,985	0,0041	0,905	0,996
22	0,0006	3,834	0,986	0,0034	0,915	0,996
32	0,0003	4,273	0,979	0,0021	0,998	0,990
42	0,0001	4,763	0,979	0,0011	1,089	0,989

* a_1 , b_1 , a_2 e b_2 : constantes dos modelos; R^2 : coeficiente de correlação.

Fonte: Do autor (2018).

Karazhiyan et al. (2009), também verificou redução no valor de energia de ativação de 15,59 KJ/mol a 7,82 KJ/mol variando a concentração de goma da semente da espécie *Lepidium sativum* de 2 % a 3,5 %. Já Hosseini-Parvar et al. (2010), encontram baixo valor de energia de ativação (7,63 KJ/mol) mesmo a baixa concentração (0,5 %) de goma das sementes de *Ocimum basilicum* L., quando comparado a este trabalho.

Tabela 5 – Viscosidade aparente (100 s^{-1}) e parâmetros do modelo de Arrhenius.

Concentração (%)	Viscosidade Aparente (Pa.s)					Ea (KJ/mol)	R ²
	2 °C	12 °C	22 °C	32 °C	42 °C		
1	0,0179	0,0139	0,0118	0,0094	0,0077	14,77	0,9965
2	0,0359	0,0279	0,0227	0,0179	0,0140	16,46	0,9972
3	0,0890	0,0739	0,0632	0,0595	0,0443	11,42	0,9558
4	0,1597	0,1393	0,1207	0,0978	0,0706	14,01	0,9461
5	0,4145	0,3785	0,3297	0,3092	0,2571	8,20	0,9720

Ea: energia de ativação; R²: coeficiente de correlação.

Fonte: Do Autor (2018).

3.2 Teste de Cisalhamento Dinâmico Oscilatório

3.2.1 Varredura de Tensão de Cisalhamento

Segundo Steffe (1996), a Região de Viscoelasticidade Linear (LVE), pode ser considerada como uma medida da força da goma, sendo as mais fortes aquelas que apresentam uma região de LVE mais extensa. Nessa região os valores de G' e G'' permanecem praticamente constantes. Os valores da deformação no limite de LVE normalmente são iguais ou superiores a 1 % para os géis poliméricos naturais (CLARK; ROSS-MURPHY, 1987).

Os valores da deformação na LVE foram observados na faixa de 0,5 % a 101,9 % sendo que em todos os casos a LVE excedeu a deformação de 1%, concluindo que em todas as concentrações e temperaturas as gomas de HOPN apresentam a característica de gel polimérico natural. Em todos os casos tem-se a LVE, chamada de região linear, e após ela tem-se uma segunda região não linear em que os valores de módulo de armazenamento e perda caem com o aumento da tensão.

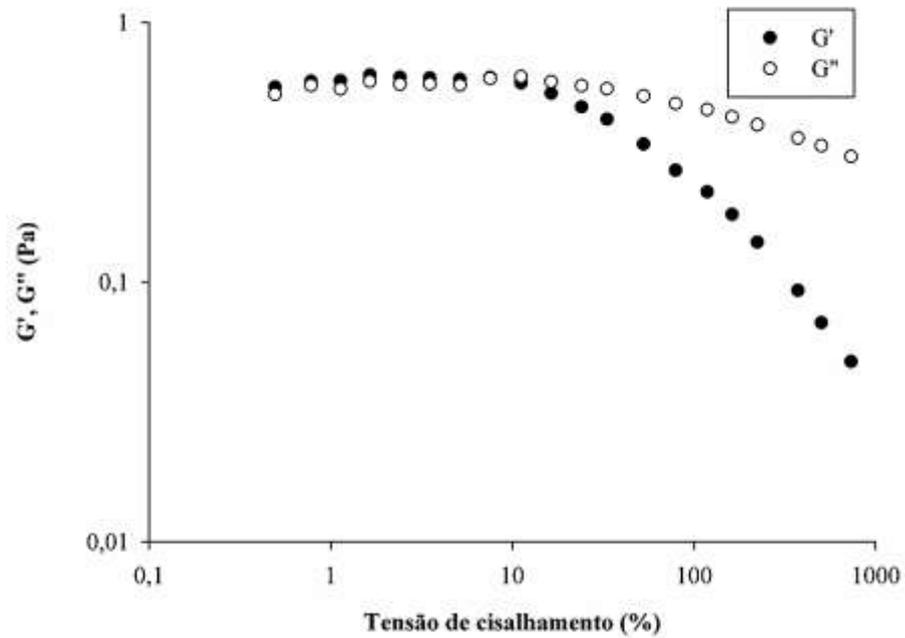
Na LVE foram verificados dois comportamentos diferentes, no primeiro a região LVE apresentou valores de módulo de armazenamento (G') superiores ao módulo de perda (G'') como exemplificado com a goma na concentração de 5 % a 2 °C na Figura 8 (a), nesse caso predomina-se o comportamento semelhante a um sólido (comportamento elástico). Esse foi o comportamento característico das emulsões com concentração de 3 % (32 °C e 42 °C), 4 % e 5 % em todas as temperaturas estudadas.

Já nas gomas com concentração de 1 % e 2 % em todas as temperaturas estudadas e na concentração de 3 % nas temperaturas de 2 °C, 12 °C e 22 °C, os valores de G'' foram maiores que os valores de G' , indicando que nesses casos teve-se a predominância do comportamento viscoso, que caracteriza substâncias líquidas, como exemplificado pelo reograma da goma com concentração de 3 % a 2 °C, mostrado na Figura 8 (b).

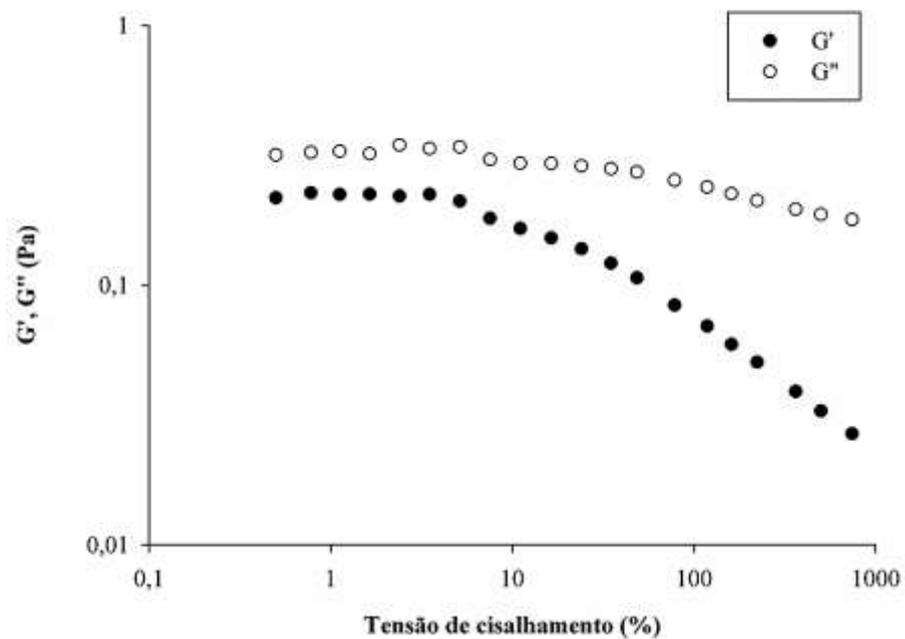
Na LVE, G' permanece praticamente constante até que a deformação atinge um ponto crítico em que G' começa a diminuir acentuadamente, como demonstrado nos reogramas da Figura 7. A tensão correspondente à deformação em que G' diminui acentuadamente é definida como a tensão crítica. Portanto, a tensão crítica reflete a deformabilidade da goma (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014).

A Figura 9 mostra a variação de G' em função da frequência a 42 °C para todas as concentrações. Como mostrado no reograma da Figura 9, pode-se verificar um aumento dos valores de deformação (γ_L) em que o G' começa a decrescer, evidenciando uma maior estabilidade da goma sob a amplitude de deformação, com o aumento da concentração. Isso indica que com o aumento na concentração de goma a força do sistema aumentou tornando-se mais rígido (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014).

Figura 8 – Reogramas que apresentam os parâmetros G' e G'' em função da tensão de deformação (%) da goma de HOPN (a) 5% a 2 °C; (b) 3% a 2 °C.



(a)

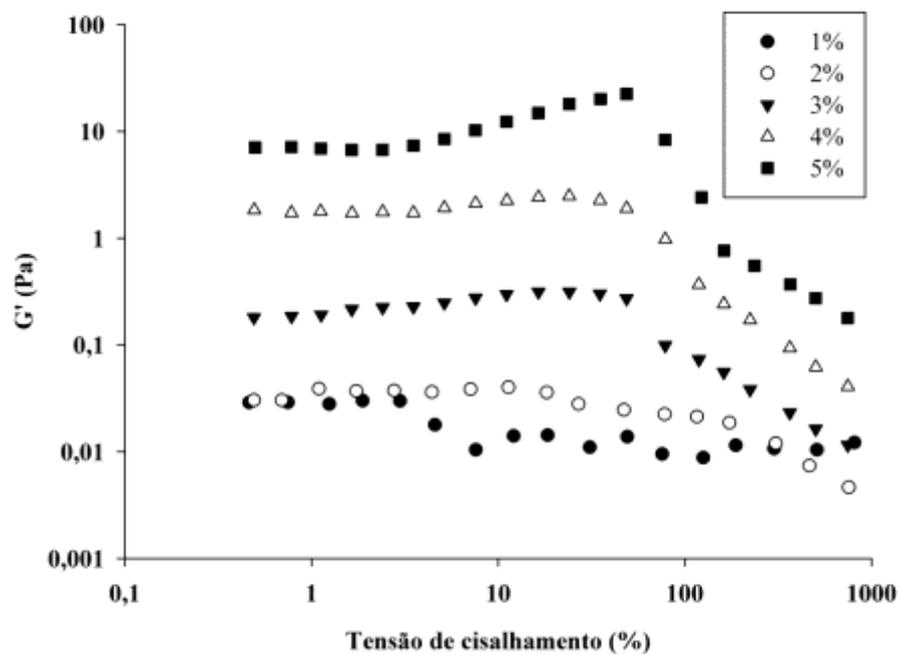


(b)

Fonte: Do autor (2018).

Da mesma forma o ponto inicial de escoamento (τ_y), foi influenciado positivamente pela concentração, sendo esse um comportamento evidenciado em todas as temperaturas estudadas. O τ_y é a tensão máxima que as gomas de HOPN suportam, ou seja, a máxima tensão que o sistema pode suportar sem que haja deformação estrutural.

Figura 9 – Dependência do módulo de armazenamento (G') da tensão de deformação a 42 °C.



Fonte: Do autor (2018).

Segundo RAZMKHAH et al. (2016b) as amostras com maiores valores de γ_L e τ_y são amostras com maior resistência estrutural e resistência à força mecânica. Assim pode-se concluir que as gomas com maior concentração de HOPN apresentam maiores resistências à deformação, ou seja, a rede de gel torna-se mais forte (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014).

Hesarinejad et al. (2014), demonstraram efeito semelhante da concentração na resistência estrutural das gomas extraídas das sementes da espécie *Lepidium perfoliatum*, no entanto os autores verificaram uma redução na resistência com o aumento da temperatura, o que não ocorreu com as gomas deste estudo. O aumento na temperatura resultou em um efeito positivo em γ_L , resultado semelhante ao encontrado por Hesarinejad et al. (2014), que concluiu que um aumento na temperatura resulta em uma maior estabilidade do material à deformação.

Os valores de G'_{LVE} e G''_{LVE} foram estudados à tensão de cisalhamento definida 0,01 Pa (Tabela 6), uma vez que todas as amostras encontravam-se na região LVE. Os valores de G' e G'' aumentaram com aumento nas concentrações de hidrocoloides. Já a temperatura não resultou em efeito significativo nesses parâmetros. Assim, o aumento na concentração resultou em um aumento na resistência estrutural.

Tabela 6 – Valores de G' , G'' e $\tan\delta$ na LVE.

G'_{LVE}					
	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
2 °C	0,043	0,322	0,210	1,086	5,376
12 °C	0,014	0,293	0,262	0,687	3,819
22 °C	0,010	0,102	0,140	0,627	3,591
32 °C	0,016	0,291	0,309	1,164	2,663
42 °C	0,059	0,391	0,228	1,919	7,093
G''_{LVE}					
	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
2 °C	0,147	0,433	0,009	0,984	4,789
12 °C	0,077	0,362	0,014	0,614	3,535
22 °C	0,078	0,364	0,009	0,592	3,529
32 °C	0,067	0,256	0,294	0,704	2,677
42 °C	0,080	0,305	0,119	0,649	3,930
$\tan\delta_{LVE}$					
	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
2 °C	3,438	1,345	0,041	0,906	0,891
12 °C	5,444	1,236	0,052	0,894	0,925
22 °C	7,591	3,573	0,064	0,943	0,983
32 °C	4,772	0,879	0,950	0,604	0,998
42 °C	5,645	0,780	0,522	0,338	0,554

Fonte: Do autor (2018).

O fator de amortecimento ($\tan\delta_{LVE}$) é um parâmetro de grande importância para avaliação do comportamento viscoelástico de gomas. Esse parâmetro é calculado pela relação entre os dois módulos (G''_{LVE}/G'_{LVE}), assim quando $\tan\delta_{LVE} > 1$ sabe-se que tem predominância do comportamento viscoso (líquido) e quando $\tan\delta_{LVE} < 1$ predominância do comportamento elástico (sólido). Dessa maneira, como pode ser visto na Tabela 6, as gomas que apresentaram comportamento predominante elástico em todas as temperaturas à deformação de 0,01 Pa foram as com concentração de HOPN de 3 %, 4 % e 5 %. Para essas gomas a $\tan\delta_{LVE}$ foram inferiores a 1, mas superiores a 0,1, assim como os encontrados por Razmkhah et al. (2016), ao estudar o comportamento viscoelástico da goma extraída das

sementes de agrião por diferentes métodos de extração. Os valores de $\tan\delta_{LVE}$ entre 0,1 e 1 indicam a presença de uma estrutura elástica de gel fraco dos hidrocoloides em estudo. Segundo Najj-Tabasi e Razavi (2016), essas gomas não formam um gel real, portanto, as correntes de emaranhados e ligações de macromoléculas são temporárias e interrompidas pela aplicação de altas taxas de cisalhamento.

Em geral, a varredura de tensão demonstrou que com maior concentração de goma tem-se uma maior força estrutural devido às interações intermoleculares mais fortes e em maior quantidade, resultando em uma maior resistência das gomas e que a temperatura não afetou essa estrutura, no intervalo de temperatura estudado.

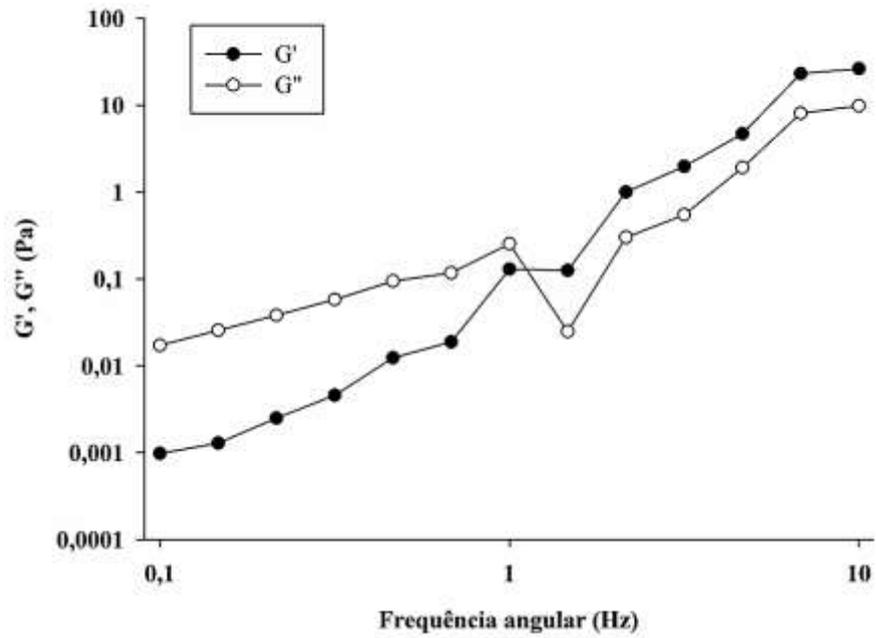
3.2.2 Varredura de Frequência

As varreduras de frequência são usadas para classificar as gomas em solução diluída, solução concentrada, gel fraco ou gel forte (CLARK, A. H., ROSS-MURPHY, 1987). Nas soluções diluídas os valores de G'' superam os valores de G' em altas frequências. Nas soluções concentradas a baixas frequências os valores de G'' são superiores aos de G' e esse comportamento se inverte a altas frequências. Já nos géis os valores de G' são sempre superiores aos de G'' (KUTZ, 2013).

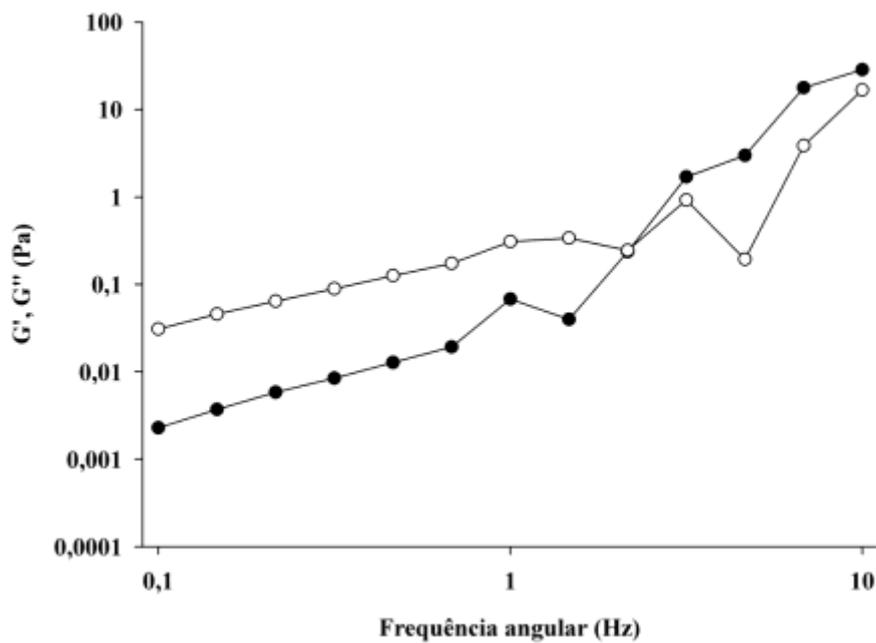
Na concentração de 1 % a 2 °C as gomas de HOPN não possuem um comportamento definido quanto aos módulos de armazenamento e perda em relação à frequência, sugerindo que nessas condições não se tem uma estrutura interna definida. Nessas gomas o comportamento elástico foi visualizado apenas no intervalo de frequência de 2,63 a 5,59 Hz.

Os reogramas das varreduras de frequência das gomas nas concentrações de 1 %; 2 % e 3 % a 22 °C estão apresentados na Figura 10. Esses reogramas exemplificam o comportamento das gomas com concentração de 1 % (12 °C; 22 °C; 32 °C e 42 °C), 2 % e 3 % em todas as temperaturas. O comportamento demonstrado caracteriza essas gomas como soluções concentradas em altos valores de frequência angular, por apresentarem valores de G' superiores a G'' . Assim, verificou-se que a temperatura não influenciou o comportamento das gomas em relação à frequência angular, nas concentrações de 2 % e 3 %.

Figura 10 – Módulos de armazenamento (G') e perda (G''), das gomas com concentração de (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 % de HOPN, em função da frequência a 22 °C. (Continua)

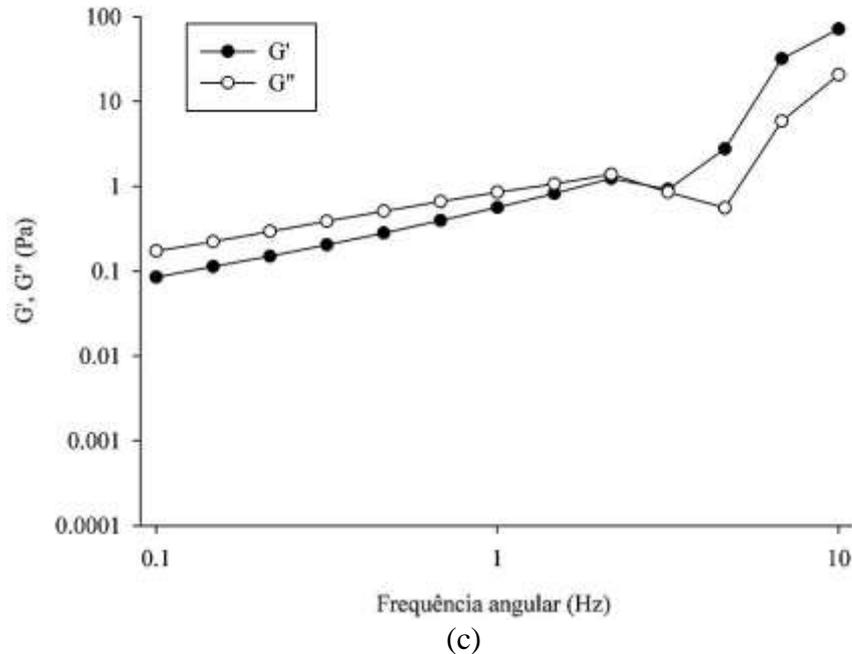


(a)



(b)

Figura 10 – Módulos de armazenamento (G') e perda (G''), das gomas com concentração de (a) 1 %; (b) 2 %; (c) 3 % de HOPN, em função da frequência a 22 °C. (Conclusão)



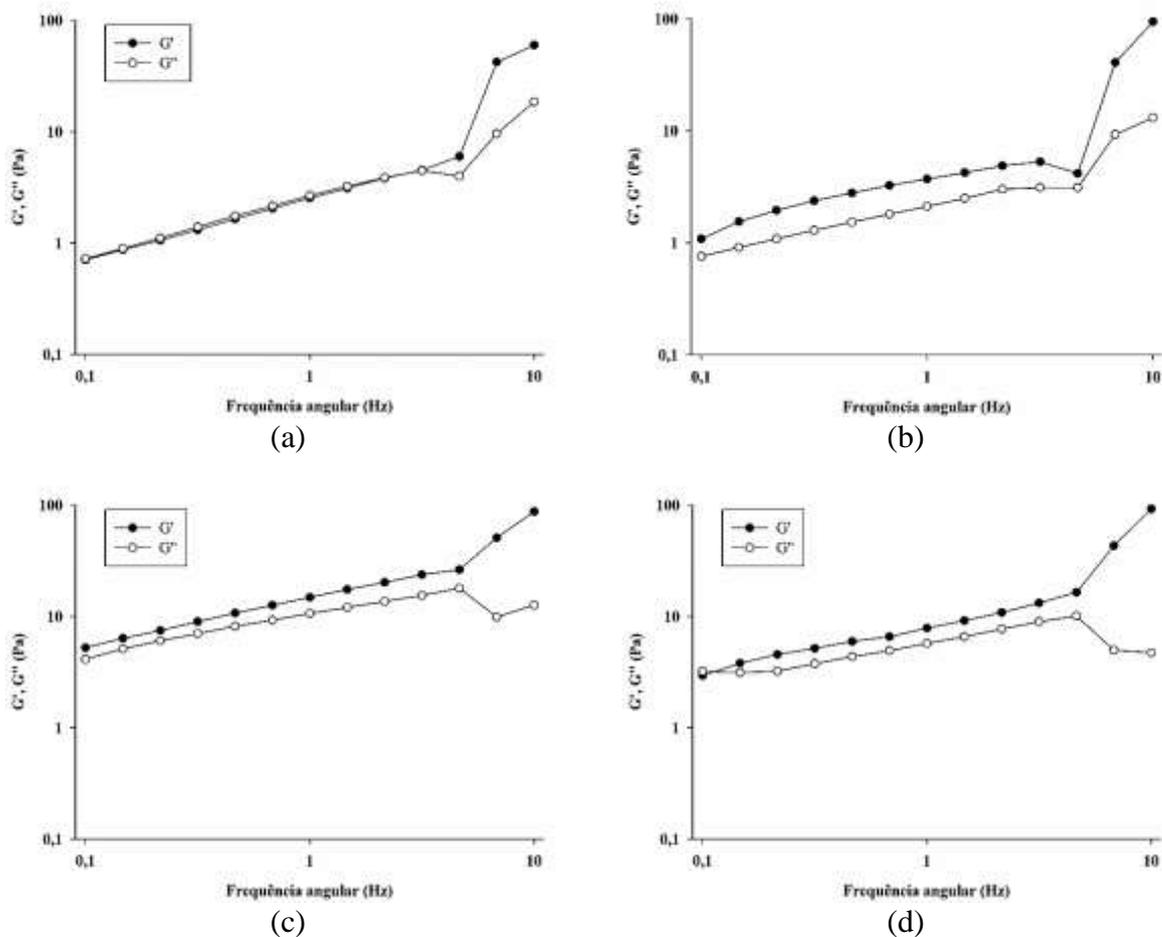
Fonte: Do Autor (2018).

A Figura 11 mostra os reogramas com as varreduras de frequência das gomas com concentração de 4 % e 5 % a 2 °C e 42 °C. Na concentração de 4 % as gomas foram caracterizadas como soluções concentradas nas temperaturas de 2 °C; 12 °C e 22 °C (Figura 11 (a)) e como gel nas temperaturas de 32 °C e 42 °C, (Figura 11 (b)) pois nessas temperaturas o módulo elástico foi sempre superior ao viscoso em toda a faixa de frequência estudada, sugerindo que a temperatura favoreceu a formação de ligações intermoleculares entre as macromoléculas de hidrocoloides, resultando na formação da estrutura do gel.

As gomas com concentração de 5 % independente da temperatura apresentaram comportamento típico de gel (Figura 11 (c) e (d)). Nessas gomas a maior concentração de hidrocoloides resulta em uma maior interligação entre as macromoléculas formando uma rede entrelaçada que origina a estrutura mais rígida que caracteriza os géis. Assim, conclui-se que na goma com concentração de 5 % as deformações são essencialmente elásticas e recuperáveis (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2017).

Esse comportamento ocorreu em todas as temperaturas estudadas, mostrando que quando o gel é formado, devido à alta concentração de HOPN e independente da temperatura, a estrutura não é afetada, no intervalo estudado.

Figura 11 – Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular das gomas nas concentrações de (a) 4 % a 2 °C; (b) 4 % a 42 °C; (c) 5 % a 2 °C; (d) 5 % a 42 °C.



Fonte: Do Autor (2018).

Grande parte das gomas já utilizadas industrialmente e gomas extraídas de espécies vegetais apresentam o comportamento demonstrado nas gomas de HOPN na concentração de 5%, mesmo em baixas concentrações, como exemplo as gomas de semente de manjeriço (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2017), goma extraída das sementes de *Lepidium perfoliatum* (HESARINEJAD; KOOCHKI; RAZAVI, 2014), e goma extraída de sementes de agrião (RAZMKHAH et al., 2016b).

O efeito da concentração e da temperatura nos módulos viscoelásticos estão apresentados na Tabela 7. Observou-se um aumento nos módulos de armazenamento e perda com o aumento da concentração em todas as temperaturas, como pode ser visto nas Figuras 12 (a) e 12 (b), respectivamente.

Tabela 7 – Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das gomas de HOPN ($f=1\text{Hz}$).

Concentração (%)	1		2		3		4		5	
Temperatura (°C)	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''
2	0,030	0,227	0,090	0,391	0,996	1,372	2,535	2,650	14,285	10,325
12	0,095	0,276	0,082	0,352	0,707	1,072	1,936	2,118	11,645	8,996
22	0,128	0,262	0,060	0,311	0,532	0,859	1,574	1,769	11,012	8,437
32	0,132	0,224	0,096	0,272	0,436	0,873	2,068	1,790	9,043	7,454
42	0,141	0,133	0,104	0,270	0,247	0,534	3,224	1,879	7,365	5,490

G' e G'' em Pascal (Pa)

Fonte: Do Autor (2018).

Isso se deve à formação de uma estrutura cada vez mais complexa em concentrações mais elevadas. Em outras palavras, em baixas concentrações, existem muitas zonas intermoleculares que não podem participar de ligações cruzadas não-covalentes enquanto em concentrações mais altas o número máximo de ligações é obtido formando redes macromoleculares que caracterizam os géis (HESARINEJAD; KOOCHKEKI; RAZAVI, 2014; KOOCHKEKI et al., 2009a).

A dependência dos parâmetros G' e G'' ($f = 1 \text{ Hz}$) em relação à concentração, em cada temperatura, foi modelada estatisticamente pelos modelos não-lineares, lei da potência e exponencial (Equação 4 e 5). O modelo exponencial foi o que melhor se ajustou aos dados apresentando altos valores de coeficiente de correlação ($R^2 > 0,9782$) e todos os parâmetros foram significativos ($p < 0,05$), como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo exponencial para os módulos viscoelásticos.

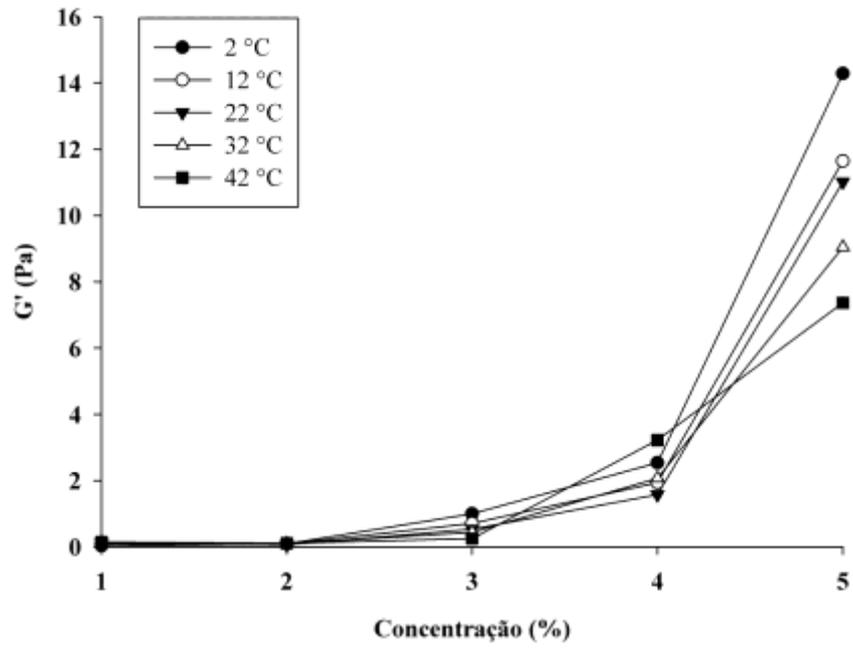
Temperatura (°C)	G' (Pa)			G'' (Pa)		
	a (Pa)	b (% ⁻¹)	R ²	a (Pa)	b (% ⁻¹)	R ²
2	0,0036	1,659	0,9982	0,0215	1,234	0,9942
12	0,0020	1,731	0,9986	0,0125	1,315	0,9935
22	0,0009	1,890	0,9988	0,0064	1,437	0,9939
32	0,0055	1,481	0,9998	0,0108	1,306	0,9944
42	0,0419	1,037	0,9782	0,0238	1,089	0,9992

Fonte: Do Autor (2018).

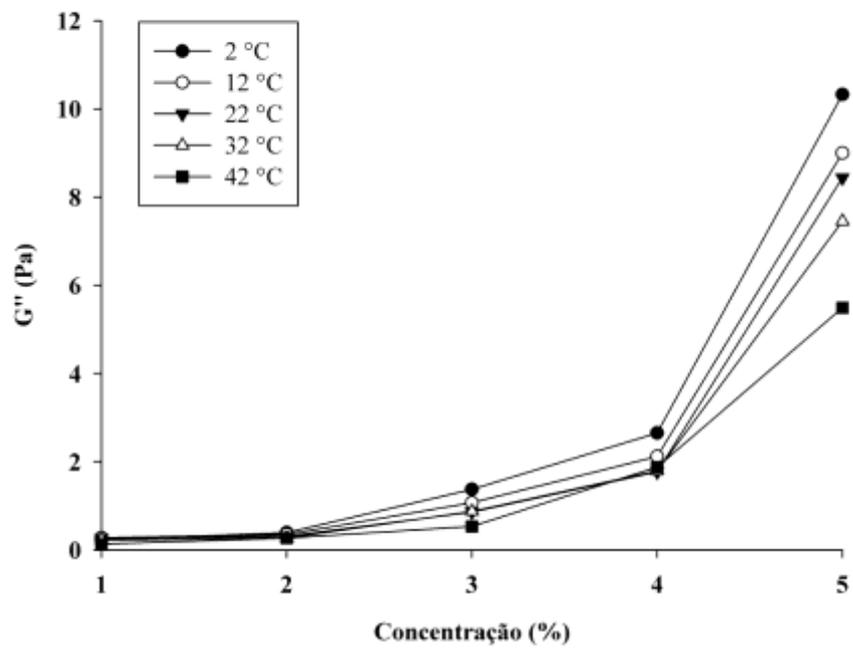
Os maiores valores de b e menores valores de a (parâmetros do modelo não-linear exponencial) evidenciaram que o efeito da concentração nos parâmetros viscoelásticos é maior na temperatura de 22 °C. A redução dos valores de b e aumento nos valores de a com o aumento da temperatura evidenciaram um menor efeito da concentração nos parâmetros à 42 °C. Hesarinejad; Koocheki; Ravazi (2014), constataram comportamento semelhante dos parâmetros (a e b) para gomas extraídas das sementes de *Lepidium perfoliatum* variando a temperatura de 5 °C a 80 °C.

Segundo Hesarinejad, Koocheki e Ravazi (2014), os valores do parâmetro “a” maiores para a modelagem do módulo de armazenamento à 42 °C indica que as gomas nessa temperatura apresentam uma estrutura elástica mais forte que as demais, o que reduz o efeito da concentração.

Figura 12 – Efeito da concentração nos parâmetros viscoelásticos (G' e G'') em toda as temperaturas.



(a)



(b)

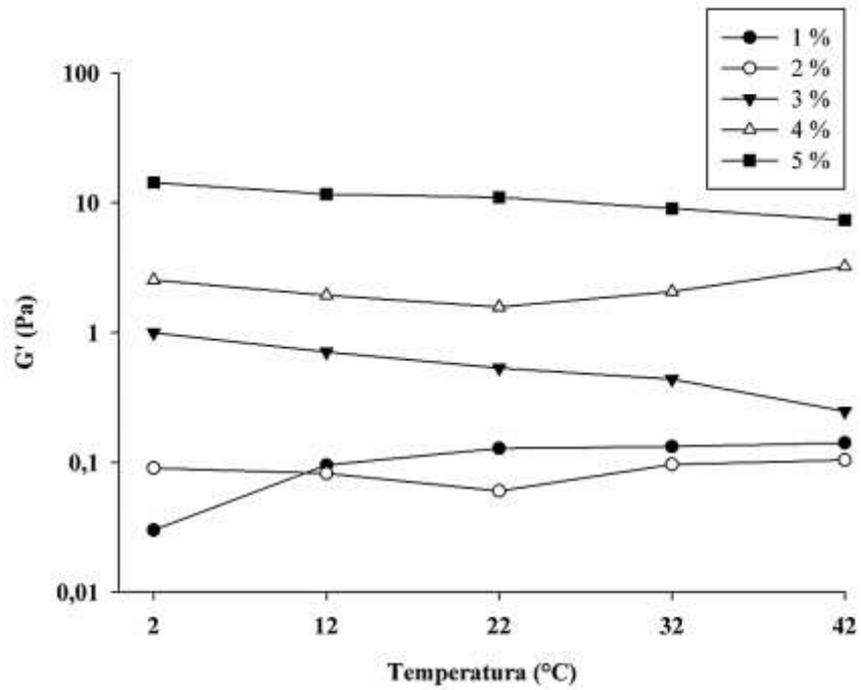
Fonte: Do autor (2018).

A Figura 13 (a) demonstra o efeito da temperatura no módulo de armazenamento, os valores estão expostos na Tabela 7. Verificou-se que a temperatura não apresentou um efeito similar em todas as concentrações no módulo de armazenamento nas diferentes concentrações. Os valores do módulo de armazenamento aumentaram com o aumento da temperatura nas concentrações de 1% e 2% de HOPN. Esse aumento pode ser relacionado à formação da estrutura de rede tridimensional e à conversão da fração de sol em gel. O aumento de G' com o aumento da temperatura também pode ser causado pelo efeito espessante das gomas que restringe a mobilidade dos fluidos (HESARINEJAD; KOOCHKEI; RAZAVI, 2014).

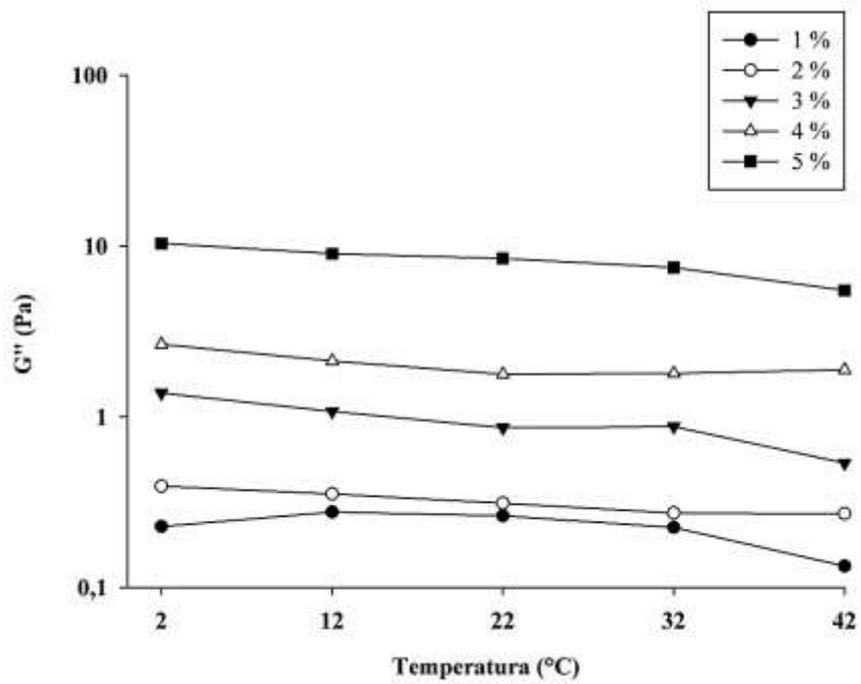
Já nas concentrações de 3 %; 4 % e 5 % os valores reduzem com o aumento da temperatura, exceto para a concentração de 4 % que há um aumento nas temperaturas de 32 °C e 42 °C. A redução em G' pode estar relacionada ao aumento da fluidez com o aumento da temperatura, nessas concentrações. Esta diminuição também pode ser atribuída ao movimento de dissipação de energia das moléculas e à diminuição das interações intermoleculares, que por sua vez diminuem a energia necessária para o fluxo, diminuindo assim a interferência dos domínios hidrodinâmicos (HESARINEJAD; KOOCHKEI; RAZAVI, 2014).

A Figura 13 (b) mostra o comportamento do módulo de perda em relação à temperatura. Os valores do módulo de perda (G'') reduziram com o aumento da temperatura em todas as concentrações estudadas. O efeito da temperatura nesses parâmetros foi modelado estatisticamente através do modelo de Arrhenius, no entanto esse modelo não foi adequado para explicação desse efeito.

Figura 13 – Efeito da temperatura nos módulos viscoelásticos nas diferentes concentrações (a) G' ; (b) G'' .



(a)



(b)

Fonte: Do Autor (2018).

4 CONCLUSÕES

Esse estudo reológico demonstrou que os HOPN apresentam comportamento pseudoplástico explicado pela Lei da Potência. A concentração exerce efeito positivo na viscosidade das gomas explicado pelo modelo exponencial e a temperatura efeito negativo explicado pelo modelo de Arrhenius sendo esse efeito mais pronunciado em pequenas concentrações de HOPN. As gomas foram caracterizadas como gel polimérico natural, nas concentrações de 3 % (32 °C e 42 °C), 4 % e 5 %, teve-se predominância do comportamento elástico e quanto maior a concentração de HOPN maior é a deformabilidade e a resistência estrutural das gomas.

As gomas com concentração de 1 % a 2 °C não apresentam comportamento definido, as concentrações de 1 % (12 °C, 22 °C, 32 °C e 42 °C), 2 %, 3 % e 4 % (2 °C, 12 °C e 22 °C) são caracterizadas como soluções concentradas e as gomas nas concentrações de 4 % (32 °C e 42 °C) e 5 % são caracterizadas como gel. A temperatura favoreceu a formação de interações intermoleculares. O efeito da concentração nos parâmetros G' e G'' foi explicado pelo modelo exponencial sendo mais pronunciado a 22 °C e menos à 42 °C.

Esse estudo demonstrou que tanto a concentração de HOPN como a temperatura influenciam nas propriedades reológicas das gomas de HOPN e que essa influencia pode ser modelada através do modelo exponencial para a concentração e do modelo de Arrhenius para a temperatura, com exceção dos módulos de armazenamento e perda. Dessa maneira esse trabalho apresenta importantes dados para a aplicação industrial de hidrocoloides obtidos de uma fonte vegetal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e o Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERENCIAS

- ALI RAZAVI, S. M. et al. Investigation of the interaction between sage seed gum and guar gum: Steady and dynamic shear rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 67–76, 2016.
- AMARAL, T. N. et al. Blends of *Pereskia aculeata* Miller mucilage, guar gum, and gum Arabic added to fermented milk beverages. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 331–342, 2018.
- BALAGHI, S. et al. Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 7, p. 1775–1784, 2011.
- BEHROUZIAN, F.; RAZAVI, S. M. A.; KARAZHIYAN, H. Intrinsic viscosity of cress (*Lepidium sativum*) seed gum: Effect of salts and sugars. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 100–105, 2014.
- BUSCH, V. M. et al. Rheological characterization of vinal gum, a galactomannan extracted from *Prosopis ruscifolia* seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 333–341, 2018.
- CLARK, A. H., ROSS-MURPHY, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In: **Biopolymers**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1987. p. 57–192.
- CONCEIÇÃO, M. C., JUNQUEIRA, L. A., SILVA, K. C. G., PRADO, M. E. T & RESENDE, J. V. Thermal and microstructural stability of a powdered gum derived from *Pereskia aculeata* Miller leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 104–114, 2014.
- GARCIA-OCHOA, F., CASAS, J. A. Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 59, n. 1, p. 97–100, 1992.
- HESARINEJAD, M. A.; KOOCHEKI, A.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: Effect of concentration, temperature and heating/cooling rate. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 583–589, 2014.
- HOSSEINI-PARVAR, S. H. et al. Steady shear flow behavior of gum extracted from *Ocimum basilicum* L. seed: Effect of concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 3, p. 236–243, 2010.
- JOHNSTON-BANKS, F. A. **Gelatin In: Food gels**. New York, London: Elsevier Applied Science, 1990.
- KARAZHIYAN, H. et al. Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2062–2068, 2009.
- KIVRAK, N. E. et al. Comparison of Some Physicochemical Properties of Locust Bean Seeds Gum Extracted by Acid and Water Pre-Treatments. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, n. 6, p. 278–286, 2015.

KOOCHEKI, A. et al. Influence of Alyssum homolocarpum seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2416–2424, 2009a.

KOOCHEKI, A. et al. Rheological properties of mucilage extracted from Alyssum homolocarpum seed as a new source of thickening agent. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 490–496, 2009b.

KOOCHEKI, A.; TAHERIAN, A. R.; BOSTAN, A. Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of Lepidium perfoliatum seed gum. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 446–456, 2013.

KUTZ, M. **Handbook of farm, dairy and food machinery engineering**. 2. ed. London: Academic Press, 2013.

LIMA JUNIOR, F. A. et al. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from Pereskia aculeata Miller. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, ago. 2013.

MARCOTTE, M.; HOSHAHILI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, n. 8, p. 695–703, 2001.

MASKAN, M. Effect of sugar on the rheological properties of sun flower oil in water emulsions. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 173–177, 2000.

MEDINA-TORRES, L., BRITO-DE LA FUENTE, E., TORRESTIANA-SANCHEZ, B. & KATTHAIN, R. Rheological Properties of the mucilage gum (Opuntia ficus indica). **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 417–424, 2000.

NAJI-TABASI, S.; RAZAVI, S. M. A. New studies on basil (Ocimum bacilicum L.) seed gum: Part III – Steady and dynamic shear rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 243–250, 2017.

PANG, Z. et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 484-493, 2014.

RAFE, A.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. **International of Food Science and Technology**, v. 48, n.3, p. 556-563, 2013.

RAZMKHAH, S. et al. Purification of cress seed (Lepidium sativum) gum: Physicochemical characterization and functional properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 166–174, 2016a.

RAZMKHAH, S. et al. Protein-free cress seed (Lepidium sativum) gum: Physicochemical characterization and rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 14–24, 2016b.

SIERAKOWSKI, M. R. **Alguns Aspectos Químicos, Físico-Químicos e Estruturais da Mucilagem Extraída de Folhas de Pereskia aculeata Miller**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 1982.

SIERAKOWSKI, M. R. **Aspectos estruturais da mucilagem de Pereskia aculeata Miller (ora-pro-nobis)**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 1988.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.

TAKEITI, C. Y.; ANTONIO, C. G.; MOTTA, E. M. P.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; PARK, K. J. Nutritive evaluation of a non-conventional leafy vegetable (*Pereskia aculeata* Miller). **International journal of food sciences and nutrition**, v. 60, p. 148–160, 2009.

THANATCHA, R.; PRANEE, A. Extraction and characterization of mucilage in. **International Food Research Journal**, v. 18, p. 201–212, 2011.

VARDHANABHUTI, B.; IKEDA, S. Isolation and characterization of hydrocolloids from monoi (*Cissampelos pareira*) leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 6, p. 885–891, 2006.

WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. **Handbook of hydrocolloids**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

YOUSEFI, A. R.; RAZAVI, S. M. A. Dynamic rheological properties of wheat starch gels as affected by chemical modification and concentration. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 7–8, p. 567–576, 2015.

ARTIGO 2**A ADIÇÃO DE SACAROSE, NaCl E ALTERAÇÕES NO pH INFLUENCIAM AS
PROPRIEDADES EMULSIFICANTES DA *Pereskia aculeata* Miller.**

Luciana Affonso Junqueira^{a*}, Tatiana Nunes Amaral, Pedro Campelo Félix, Diego Alvarenga Botrel, Jaime Vilela de Resende.

Artigo preparado segundo as normas da NBR 6022 (ABNT 2003).

RESUMO

O presente estudo avaliou as propriedades emulsificantes dos hidrocoloides extraídos do ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) (HOPN) em emulsões óleo de soja (20 % p/p) em água. Essas propriedades foram avaliadas em termos de índice de cremeação, atividade e estabilidade emulsificante, condutividade elétrica, potencial zeta, reologia, distribuição de tamanho de partículas e microscopia ótica. Um fatorial de dois níveis foi usado para avaliar os efeitos do pH (4-7), concentração de sacarose (0-15% m/m) e concentração de NaCl (0-1% m/m). Esse estudo tem implicações importantes para a aplicação dos HOPN na indústria de alimentos, pois verificou-se que os HOPN foram eficientes em formar emulsões com características desejáveis em todas as condições, e que a presença de sacarose favoreceu as características desses sistemas. No entanto, a presença de NaCl e o pH ácido influenciaram negativamente essas características levando a concluir que nessas condições os HOPN devem ser usados em sinergismo com um agente estabilizante.

Palavras-chave: Estabilidade. Ora-pro-nóbis. Emulsão. Íons. Temperatura.

1 INTRODUÇÃO

Em geral emulsões são descritas como sistemas criados pela dispersão de um líquido em outro na forma de gotículas, sendo os dois líquidos imiscíveis (geralmente óleo e água) (DICKINSON, 1989, 2009; HAYATI et al., 2007; MCCLEMENTS, 2005). Grande quantidade de alimentos são emulsões e as emulsões fazem parte da sua estrutura ou são preparados como emulsões em alguma parte do seu processamento. Exemplos são molhos, sorvetes, maionese, sobremesas, bebidas, leite, entre outros (MCCLEMENTS, 2005).

A maioria das emulsões estáveis encontradas apresentam em sua composição óleo, água e um agente emulsionante, também chamado de emulsificante (ABDOLMALEKI et al., 2016). O ora-pro-nóbis (HOPN) espécie *Pereskia aculeata* Miller apresenta em sua composição o biopolímero arabinogalactana e alto teor de proteínas (SIERAKOWSKI, 1982) que segundo Conceição et al. (2014) e Lima Junior et al. (2013), resulta no poder emulsificante e estabilizante dos hidrocoloides extraídos dessa espécie, afirmação comprovada pelos estudos realizados pelos autores e estudada por Amaral et al. (2018).

As emulsões estabilizadas por proteínas e polissacarídeos são particularmente sensíveis aos efeitos do pH e força iônica, sendo essas as características mais importantes para este tipo de sistema (KULMYRZAEV; SCHUBERT, 2004; THANASUKARN; PONGSAWATMANIT; MCCLEMENTS, 2004). Esse fato conduz à necessidade de compreensão da influência dessas condições na funcionalidade desses aditivos (MCCLEMENTS, 2004).

Vários estudos têm sido relatados com o intuito de entender como os emulsificantes e estabilizantes atuam na presença de sacarose, cloreto de sódio e em diferentes valores de pH. Maskan (2000), avaliou a influência da sacarose no comportamento reológico de emulsões preparadas com lecitina demonstrando dependência das características reológicas da emulsão em função da sacarose.

Emulsões de óleo de soja em água estabilizadas com isolado proteico do soro de leite apresentam tanto a estabilidade quanto as características físico-químicas fortemente dependentes da concentração de íons (K^+ e Cl^-) e do pH (KULMYRZAEV; SCHUBERT, 2004). Emulsões de óleo de milho em água estabilizadas por proteína do soro do leite são amplamente sensíveis ao pH, e a força iônica da fase aquosa tendo grande flocculação próximo ao ponto isoelétrico da proteína (pH = 4-6), aumento da viscosidade e redução da estabilidade, especialmente em concentrações de NaCl mais elevadas (100mM) (DEMETRIADES; COUPLAND; MCCLEMENTS, 1997).

Emulsões preparadas com amido demonstram excelente estabilidade sob ampla gama de pH e concentração de NaCl particularmente a concentrações de emulsionantes relativamente baixas (XU et al., 2017). As propriedades emulsificantes de pectina extraída da beterraba, polissacarídeo solúvel extraído da soja e goma arábica são mais dependentes do pH em valores mais baixos (pH = 2-3). Já a adição de sais apresentou menor influencia nas características das emulsões preparadas com goma arábica (NAKAUMA et al., 2008).

Temperatura, pH e concentração de CaCl_2 influenciam fortemente emulsões de óleo de soja estabilizadas por isolado proteico de soro de leite pelo fato do mecanismo de estabilização ser principalmente repulsão eletrostática e não interferirem na ação estabilizadora do amido modificado por ser realizada principalmente por repulsão estérica (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002). O pH também demonstrou impacto sobre as propriedades físico-químicas de emulsões de óleo de peixe estabilizadas por isolado proteico de soro de leite, xantana e goma de feijão, sendo que em pH 7 as emulsões são mais estáveis quando comparado ao pH 3 (OWENS et al., 2018).

Tendo em vista a propriedade emulsificante dos hidrocoloides extraídos do OPN e a falta de informações do seu comportamento em diferentes meios de aplicação, o presente trabalho objetivou a análise da influencia do pH e da presença de NaCl e sacarose no poder emulsificante e estabilizante dos HOPN.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O óleo de soja (Liza, Cargill do Brasil) foi obtido no comércio local da cidade de Lavras. Os hidrocoloides do OPN foram extraídos segundo o método otimizado por Lima Junior et al. (2013). Os reagentes analíticos utilizados foram cloreto de sódio (Sigma-Aldrich/ São Paulo, Brasil), sacarose (ISO FAR Indústria e Comércio/Rio de Janeiro, Brasil) e ácido acético (Sigma-Aldrich/ São Paulo, Brasil).

2.1 Delineamento Experimental

O trabalho foi desenvolvido com base em um planejamento fatorial de dois níveis avaliando-se as três variáveis: sacarose, NaCl e pH. Os níveis foram presença e ausência para a sacarose e NaCl e para o pH valores de 4 e 7, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Fatorial com dois níveis, concentrações em g.100 g⁻¹ de emulsão.

Emulsão		Sacarose	NaCl	pH	HOPN	Óleo de soja
1	4*	-	-	4	2	20
2	S4	15	-	4	2	20
3	N4	-	1	4	2	20
4	SN4	15	1	4	2	20
5	7	-	-	7	2	20
6	S7	15	-	7	2	20
7	N7	-	1	7	2	20
8	SN7	15	1	7	2	20

*4: pH 4; 7: pH 7; S: presença de sacarose; N presença de cloreto de sódio;
Fonte: Do autor (2018).

2.2 Preparo da solução emulsificante

O NaCl e a sacarose foram adicionados à água destilada antes do preparo das gomas. A sacarose foi adicionada na concentração de 15 % (m/m de emulsão) (SOUZA, et al., 2010) e cloreto de sódio na concentração de 1 % (m/m de emulsão) (ABDOLMALEKI et al., 2016). Os hidrocoloides de ora-pro-nóbis em pó foram adicionados na concentração de 2,5% (m/m de goma) à solução a 80 °C e o material foi agitado por 30 minutos em agitador magnético com aquecimento (80 °C) com auxílio de uma barra magnética (FARSHCHI; ETTELAIE; HOLMES, 2013). Após o preparo, o pH das gomas foi ajustado para 4 e 7 de acordo com o

tratamento utilizando-se ácido acético, e as gomas foram mantidas em BOD a 4 °C por 24 horas para total hidratação.

2.3 Preparo das emulsões óleo em água

As emulsões óleo em água contendo 20 % de óleo de soja e 80 % de solução emulsionante (m/m) (FARSHCHI; ETTELAIE; HOLMES, 2013) foram preparadas incorporando-se o óleo à solução por agitação mecânica utilizando-se o homogeneizador (Tecnal, TE102, Brasil) a 14000 rpm (LIMA JUNIOR et al., 2013). O contato de altura entre o homogeneizador e as emulsões foi padronizado para 30 mm.

2.4 Estabilidade das Emulsões

2.4.1 Índice de cremeação

Após o preparo cada emulsão foi transferida para três tubos de vidro que foram selados com filme plástico. Os tratamentos a que as emulsões foram submetidas estão a seguir:

- I. temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas;
- II. congelamento em câmara fria (-18 °C) por 24 horas. Após esse período a emulsão foi transferida para um banho de água a 25 °C para descongelamento.
- III. banho de água a 70 °C por 30 minutos e armazenado por 24 horas a temperatura ambiente.

A altura total inicial de emulsão (H_e) e a altura da camada de soro (H_s) foram medidas com um paquímetro. O índice de cremeação foi calculado pela equação 1 (CHEN et al., 2011).

$$\text{Índice de cremeação (\%)} = \frac{H_s}{H_e} 100 \quad (1)$$

2.4.2 Índice de atividade emulsificante e Índice de estabilidade das emulsões

Os índices de atividade emulsificante e estabilidade das emulsões foram medidos pela técnica do turbidímetro (KAUSHIK et al., 2017; PEARCE; KINSELLA, 1978;

SABOLOVIĆ; BRNČIĆ; LELAS, 2013). As emulsões recentemente preparadas foram diluídas 100 vezes em água e misturadas por 1 minuto em agitador. A turbidez da amostra foi medida em turbidímetro.

O índice de atividade emulsificante e índice de estabilidade das emulsões foram calculados pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$IAE = \frac{2 T_0}{\emptyset C 1000} \quad (2)$$

$$IE = \frac{T_0}{T_0 - T} t \quad (3)$$

Em que T_0 é a turbidez da emulsão fresca; \emptyset é a fração de óleo (adimensional); C é a concentração da proteína na dispersão (mg.mL^{-1}); t é o intervalo de tempo e T a turbidez após o tempo t de armazenamento.

2.5 Potencial Zeta

A densidade de carga superficial foi determinada através de espectrometria de luz eletroforética utilizando o equipamento ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK). As emulsões foram diluídas em água deionizada a 2 % (v/v) de acordo com a faixa ótima de detecção do equipamento. As medições foram realizadas em triplicata a 25 °C (MCCLEMENTS, 2007; SILVA et al., 2015).

2.6 Condutividade Elétrica

A medida da condutividade elétrica das emulsões foi realizada em triplicata, usando um medidor de condutividade de bancada (Hanna, modelo HI 8731, Portugal). Os valores de condutividade foram medidos inserindo o eletrodo diretamente na amostra a 25 °C (MIRHOSSEINI et al., 2008).

2.7 Reologia

O comportamento reológico e a viscosidade da emulsão foram avaliados utilizando um reômetro oscilatório HAAKE RheoStress 6000 (Thermo Fisher Scientific) acoplado a um controlador de temperatura HAAKE UTM Controller (Thermo Fisher Scientific). A geometria

utilizada foi placas paralelas com um diâmetro de 34,997 mm e um GAP de 1 mm (NIU et al., 2016). As emulsões foram avaliadas imediatamente após a preparação. As análises foram realizadas em triplicata a 25 °C. O comportamento reológico foi analisado variando-se a taxa de deformação (0-300 s⁻¹). Os modelos reológicos Lei de Newton, Lei da Potência e Hershell-Bulkley, equações 4, 5 e 6, respectivamente, foram ajustados aos dados obtidos na terceira curva.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$\tau = \mu (\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

$$\tau = \mu (\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad (6)$$

Em que τ : tensão de cisalhamento (Pa); μ : viscosidade aparente (Pa.s); $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento (s⁻¹); k : índice de consistência (Pa.s); n : índice de comportamento de fluxo (adimensional); τ_0 : resistência inicial ao escoamento (Pa).

A adequação ao modelo foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²), o quadrado médio do resíduo, e a significância dos parâmetros ($p < 0,05$).

A viscosidade aparente das emulsões foi estudada à taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹, e o parâmetro foi avaliado à esta taxa de cisalhamento, pois é uma taxa típica para processos alimentares como o fluxo através de tubulações na indústria e processos de agitação e mastigação (MCCLEMENTS, 2005).

2.8 Distribuição do tamanho de gotículas

O diâmetro médio foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz utilizando Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). As emulsões foram diluídas em água deionizada de acordo com a gama de detecção ótima do equipamento (MIKKONEN et al., 2016; SILVA et al., 2015). As medições foram realizadas em triplicata (cada medida com 5 corridas) a 25 °C.

Foram calculados os diâmetros médios ponderados em número (d_{10} , d_{50} e d_{90}), o diâmetro médio ponderado de superfície (d_{32}) (Equação 7), o diâmetro médio ponderado de volume (d_{43}) (Equação 8) que segundo WALSTRA, (2003) são os valores mais utilizados e comumente encontrados na literatura, e também a largura de distribuição (SPAN) (Equação 9).

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (7)$$

$$d_{43} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (8)$$

$$SPAN = \frac{d_{(90)} - d_{(10)}}{d_{(50)}} \quad (9)$$

Em que d_{32} é diâmetro médio ponderado em superfície (μm); d_{43} é o diâmetro médio ponderado em volume (μm); n é o número de gotículas com determinado diâmetro; d é o diâmetro (μm); d_{10} representa o diâmetro em que 10% das gotículas está abaixo desse diâmetro (μm); d_{50} diâmetro em que 50% das gotículas está abaixo desse diâmetro (μm); d_{90} é o diâmetro que 90% das gotículas está abaixo desse diâmetro (μm); SPAN é uma medida da homogeneidade de tamanho de gotícula (adimensional).

2.9 Microscopia Ótica

Após a preparação, a microestrutura de cada emulsão foi observada utilizando-se Microscópio de Epi-Fluorescência DM 2000 (Leica). As micrografias foram tiradas com uma câmera Leica DC 100 (Leica MiCroscopy Systems Ltd., Heerbrugg, Suíça) com diferentes ampliações e temperatura ambiente ($(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$).

2.10 Análise estatística

Todos os tratamentos foram realizados com três repetições. A análise de variância (ANOVA), avaliação de diferenças significativas pelo teste de média Scott-Knott e o ajuste dos modelos reológicos aos dados reológicos foram realizados utilizando o software SAS (Statistical Analysis System), versão 9.1, licenciado pela Universidade Federal de Lavras, admitindo-se significância de 5 % ($p < 0,05$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estabilidade das Emulsões

O termo “estabilidade de emulsões” normalmente refere-se à capacidade de uma emulsão a resistir a mudanças em suas características físico-químicas ao longo do tempo (MCCLEMENTS, 2005). A estabilidade pode ser analisada através do índice de cremeação e dos índices de atividade emulsificante e estabilidade das emulsões.

3.1.1 Índice de cremeação

Segundo McClements (2007), o processo de cremeação é definido como um processo de desestabilização que ocorre devido ao movimento ascendente das gotículas de óleo, uma vez que a sua densidade é menor do que a fase contínua (água). Ocorre aglomeração de gotículas, aumento de tamanho das mesmas e consequente separação de fases. Assim, o índice de cremeação fornece informações indiretas sobre a extensão da agregação de gotículas de óleo em uma emulsão. Quanto maior a agregação, maior o tamanho efetivo de gotícula e, portanto, mais rápida a formação da fase de creme (KOOCHKEI et al., 2009).

A Figura 1 mostra as imagens das emulsões usadas para avaliar o processo de cremeação. Nas primeiras 24 horas apenas as emulsões N4 e N7 apresentaram processo visível de desestabilização (separação de fases), com valores médios de $(7,97 \pm 0,28)$ % e $(3,87 \pm 0,02)$ %, respectivamente. Esses tratamentos são os que apresentam NaCl na formulação, nos valores de pH 4 e 7. Nos outros tratamentos não se verificou desestabilização, nesse período.

Desta maneira o NaCl influenciou negativamente na estabilidade das emulsões nas primeiras 24 horas. Os hidrocoloides são carregados eletricamente o que resulta na repulsão eletrostática entre as gotículas de óleo devido à presença desses agentes em sua superfície (MCCLEMENTS, 2004).

A presença dos íons (Na^+ e Cl^-) reduz as cadeias aniônicas presente nos hidrocoloides e assim a repulsão eletrostática entre as gotículas não é mais suficientemente forte para superar as várias interações atraentes, por exemplo, van der Waals, hidrofóbicas ou depleção (KULMYRZAEV; SCHUBERT, 2004; MCCLEMENTS, 2005) ocorrendo a cremeação. Esse fato será demonstrado adiante na avaliação do potencial zeta que também justificará o fato do processo de cremeação ser superior na emulsão N4.

Figura 1 – Imagens do processo de desestabilização das emulsões (a) frescas (F); (b) após 24 horas de armazenamento a temperatura ambiente (F); (c) após 24 horas de descongelamento (C); (d) após 30 minutos a 70 °C (Q); (e) após 24 horas do processo de aquecimento (Q). (Continua)

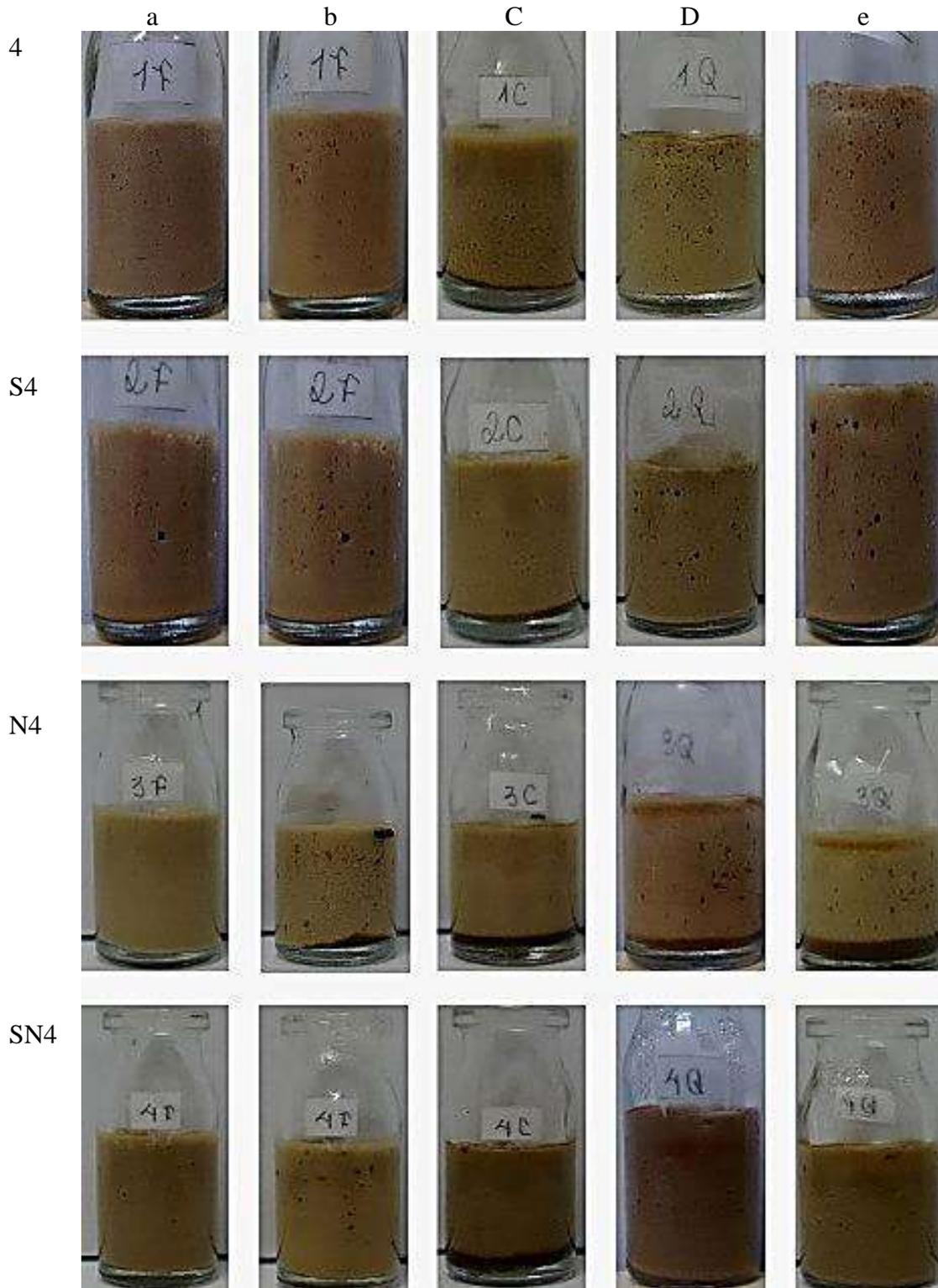
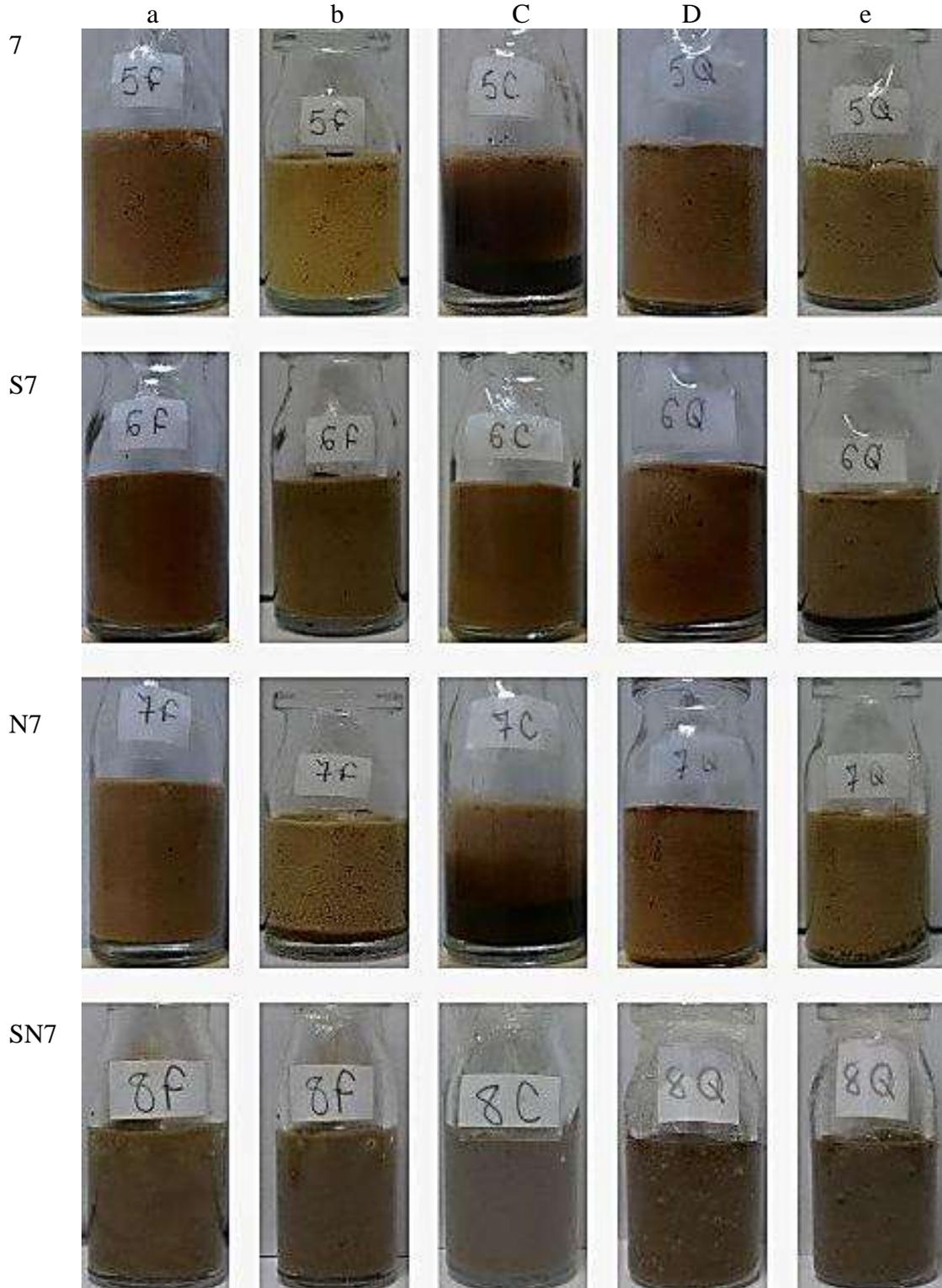


Figura 1 – Imagens do processo de desestabilização das emulsões (a) frescas (F); (b) após 24 horas de armazenamento a temperatura ambiente (F); (c) após 24 horas de descongelamento (C); (d) após 30 minutos a 70 °C (Q); (e) após 24 horas do processo de aquecimento (Q). (Conclusão)



Fonte: Do Autor (2018).

Demetriades, Coupland e McClements (1997), verificaram que em emulsões óleo em água utilizando isolado proteico de soro de leite a susceptibilidade à cremeação tornou-se mais evidente quando NaCl foi adicionado, mesmo em valores de pH nos quais as emulsões sem a adição de NaCl eram estáveis. Segundo os autores isso ocorre porque as forças repulsivas eletrostáticas entre as gotículas são parcialmente anuladas pelos íons do sal, ou ainda porque o sal causa alterações na estrutura dos hidrocoloides (DICKINSON, 1989).

Resultados opostos foram encontrados por Kulmyrzaev e Schubert (2004) que demonstraram que as emulsões estabilizadas por isolado proteico de soro de leite são insensíveis quanto à cremeação, à adição do sal KCl em pH 4 e 7 e independente da concentração.

A Figura 2 (a) exibe o gráfico com os índices de cremeação de todas as emulsões após armazenamento de 7 dias à temperatura ambiente. Após esse período a cremeação tornou-se mais evidente, sendo que na emulsão N7 ela foi mais pronunciada, obtendo valores de $(51,08 \pm 0,61) \%$. O processo de cremeação após 7 dias de armazenamento só não foi evidente nos tratamentos S7 e SN7.

Esses tratamentos (S7 e SN7) apresentam em comum a presença de sacarose e o pH 7 evidenciando que nessas condições as emulsões de HOPN tendem a ser mais estáveis. A adição de sacarose aumenta a viscosidade da fase contínua da emulsão o que dificulta a mobilidade das gotículas de óleo ao longo do tempo e conseqüentemente a aglomeração e cremeação. Huck-Iriart, Rincón-Cardona e Herrera (2014), em seus estudos também verificaram atraso ao processo de cremeação ao adicionarem sacarose em emulsões de óleo de girassol estabilizadas por isolado proteico concentrado de soro de leite.

Já as emulsões S4 e SN4 apresentaram índices de cremeação mesmo na presença de sacarose (Figura 2 (a)), o que segundo McClements (2005), pode ser explicado pelo fato de em valores de pH próximos do ponto isoelétrico das proteínas presentes nos hidrocoloides as emulsões tendem a desestabilizar.

Muitas emulsões alimentícias podem ser refrigeradas ou congeladas durante o armazenamento, e depois aquecidas ou descongeladas para o consumo com a principal finalidade de conservar o produto. Por isso torna-se importante estudar a estabilidade das emulsões preparadas com HOPN durante o processo de congelamento. Durante o congelamento nenhuma das emulsões apresentou desestabilização visível, sendo que no momento de retirada da câmara fria (após 24 horas de congelamento), a altura de emulsão era a mesma que no início do processo (100 %).

A Figura 2 (b) expõe o índice de cremeação das emulsões após serem congeladas e descongeladas, permanecendo à temperatura ambiente por 24 horas. O processo pode ser verificado visualmente através da Figura 1 – coluna c. Todas as emulsões, com exceção das que apresentam sacarose em pH 7 (S7 e NS7), sofreram desestabilização com os processos de congelamento e descongelamento. A emulsão com NaCl em pH 7 (N7) foi a que apresentou o maior índice de cremeação após descongelamento ($(47,28 \pm 3,68) \%$). O processo de desestabilização de emulsões devido ao congelamento e descongelamento pode ocorrer devido a diversos processos físico-químicos, como cristalização do óleo, formação de cristais de gelo, crioconcentração, transição de fase interfacial e alterações conformacionais nos biopolímeros (WALSTRA, 2003).

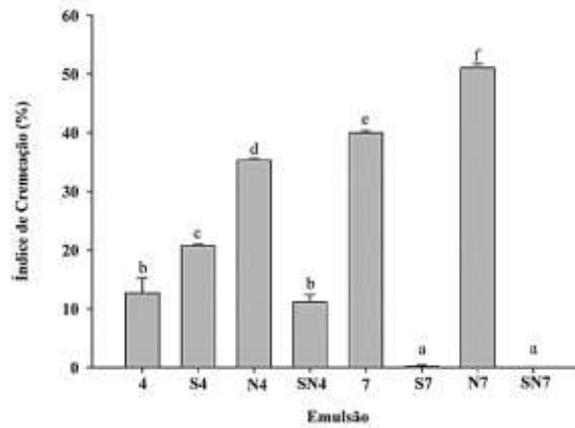
Segundo Thanasukarn, Pongsawatmanit e McClements (2004), a desestabilidade das emulsões devido à cristalização da água pode ser melhorada incorporando crioprotectores, como por exemplo, a sacarose, o que justifica o fato de não ter ocorrido desestabilização nas emulsões S7 e SN7.

A Figura 2 (c) apresenta os índices de cremeação 30 min e 24 horas após o aquecimento à temperatura de 70 °C. Pode-se verificar que esse processo provocou desestabilização visível em todas as emulsões com exceção do tratamento SN7, sendo que após 24 horas do processo de aquecimento o índice de cremeação de todas as emulsões aumentou, também com exceção daquele tratamento, como mostra a Figura 2 (c) e que também pode ser visualizado na Figura 1.

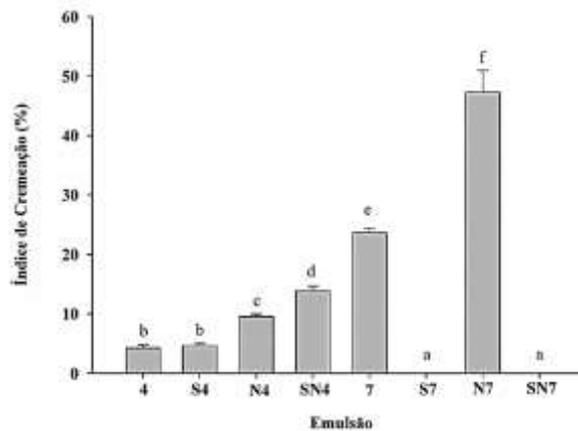
A emulsão SN7, preparada com NaCl e sacarose no pH neutro não sofreu influencia do aquecimento quanto à desestabilização, apresentando índice de cremeação de 0 % ao longo das 24 horas de análise, após o processo de aquecimento.

As emulsões estabilizadas por proteínas são particularmente sensíveis aos tratamentos térmicos, porque as proteínas se desdobram quando a temperatura excede um valor crítico expondo grupos reativos originalmente localizados em seus interiores, como por exemplo, grupos não polares ou sulfídricos (KIM; DECKER; MCCLEMENTS, 2002a). Esses grupos reativos aumentam as interações atraentes entre proteínas que são adsorvidas na mesma ou em diferentes gotículas, tornando assim as emulsões susceptíveis a floculação e coalescência de gotículas o que leva ao processo de cremeação (KIM; DECKER; MCCLEMENTS, 2002a).

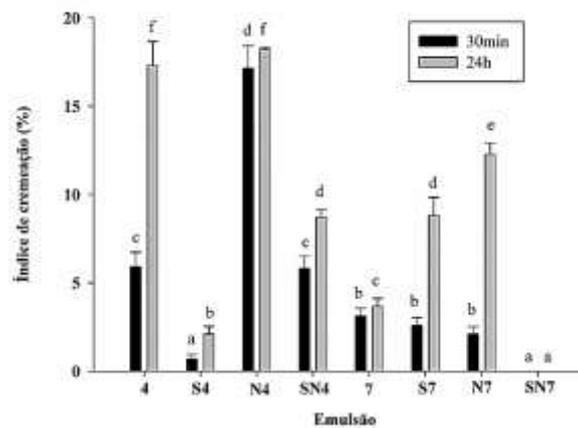
Figura 2 – Índice de cremação nas emulsões (a) após 7 dias à temperatura ambiente; (b) após 24 horas à -18 °C e descongelamento à temperatura ambiente; (c) após 30 minutos à 70 °C e após 24 horas do tratamento de 30 minutos à 70 °C, para todas as emulsões.



(a)



(b)



(c)

*Barras com letras iguais representam médias que não diferem estatisticamente entre si a significância de 5% ($p < 0,05$).

Fonte: Do autor (2018).

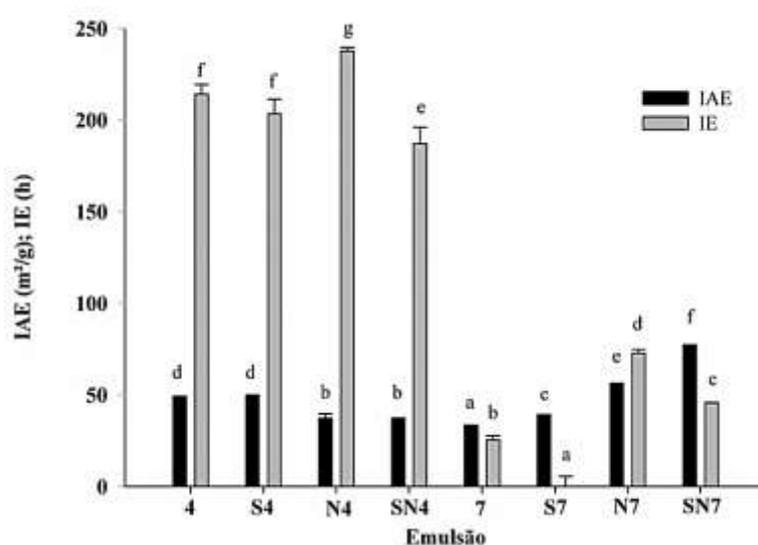
3.1.2 Índice de atividade emulsificante e Índice de estabilidade das emulsões

A propriedade emulsionante é um indicador da capacidade dos hidrocoloides para adsorver à interface óleo/água. As propriedades emulsionantes de uma emulsão podem ser avaliadas pelo índice de atividade emulsionante (IAE) e pelo índice de estabilidade (IE) (JAMDAR et al., 2010). A Figura 3 apresenta os índices de atividade emulsificante e estabilidade (IE) das diferentes emulsões.

O índice de atividade emulsificante apresentou diferença estatisticamente significativa entre todos os tratamentos ($p < 0,05$) variando de $33,07 \text{ m}^2/\text{g}$ a $76,94 \text{ m}^2/\text{g}$ indicando que tanto a presença de NaCl e sacarose quanto o pH influenciaram esse índice, o que segundo Kaushik et al. (2017) mostra que esses fatores desempenham papel importante nas propriedades emulsificantes dos HOPN.

Na ausência de aditivos a atividade emulsificante foi maior no pH ácido e nesse pH a presença de sacarose não alterou a propriedade emulsificante dos HOPN. Já a presença de NaCl provocou uma queda da atividade emulsificante dos HOPN de $(48,76 \pm 0,51) \text{ m}^2/\text{g}$ para $(37,77 \pm 2,07) \text{ m}^2/\text{g}$ na ausência de sacarose, e de $(49,77 \pm 0,17) \text{ m}^2/\text{g}$ para $(36,69 \pm 0,68) \text{ m}^2/\text{g}$ na presença de sacarose.

Figura 3 – Índice de atividade emulsificante (IAE) e índice de estabilidade (IE) das emulsões.



*Barras na mesma coloração seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si a significância de 5% ($p < 0,05$).

Fonte: Do autor (2018).

A maior atividade emulsificante no pH ácido pode ser atribuído à possível redução da solubilidade da proteína dos HOPN no pH neutro. No pH 7 tanto a presença de sacarose quanto a presença de NaCl provocaram aumento no valor da atividade emulsificante dos HOPN, sendo o aumento de $(33,07 \pm 0,4) \text{ m}^2/\text{g}$ para $(76,94 \pm 0,27) \text{ m}^2/\text{g}$ na presença dos dois aditivos.

Da mesma maneira, como mostra a Figura 3, o NaCl, a sacarose e o pH influenciaram a estabilidade das emulsões ($p < 0,05$), sendo que o índice estabilidade é maior no pH 4 ($(214,02 \pm 5,32) \text{ m}^2/\text{g}$) e aumenta na presença de NaCl ($(237,72 \pm 1,86) \text{ m}^2/\text{g}$), emulsão N4. Dessa maneira, os fatores estudados nesse trabalho afetam tanto a atividade emulsificante quanto o índice de estabilidade das emulsões formadas por HOPN.

Pode-se verificar que os resultados apresentados para o índice de estabilidade das emulsões não condiz com os resultados obtidos para avaliação do índice de cremeação. Isso porque o índice de cremeação é uma avaliação visual da instabilidade das emulsões e antes da cremeação ser visualizada, alterações e características das emulsões que a provocam já estão ocorrendo no interior da emulsão e essas são mensuradas pelo IE das emulsões.

3.2 Potencial Zeta

O potencial zeta mede a carga elétrica ao redor das gotículas de óleo sendo normalmente usado como medida da contribuição eletrostática para a estabilização das emulsões (estabilização eletrostática) formadas por biopolímeros (BOUYER et al., 2012; MCCLEMENTS, 2007; SILVA et al., 2015; SUI et al., 2017).

A Tabela 2 apresenta os valores de potencial zeta das emulsões. O potencial zeta de todas as emulsões foi negativo, variando de $(-18,3 \pm 1,2) \text{ mV}$ a $(-26,96 \pm 0,12) \text{ mV}$, o que evidencia que a carga elétrica ao redor das gotículas de óleo ocorreu devido a cadeias ou partes de cadeias aniônicas, assim como ocorre em emulsões em que a goma arábica é utilizada como agente emulsificante, devido à presença de grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$) (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002; GARTI, 1999).

As emulsões 3 e 4 se diferem estatisticamente das demais ($p < 0,05$), apresentando potencial zeta inferior em magnitude. Desta maneira, a estabilização eletrostática em emulsões de HOPN na presença de NaCl e NaCl e sacarose em pH 4 é inferior às demais. Quando os íons estão presentes nas emulsões o potencial zeta diminui em magnitude devido a ligações de cátions aos grupos aniônicos presentes nas extremidades dos biopolímeros (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002).

Tabela 2 – Potencial Zeta das emulsões de HOPN (mV).

Emulsão	Potencial Zeta (mV)
4	-24,10 ± 0,49 ^{b*}
S4	-26,06 ± 0,77 ^b
N4	-18,30 ± 1,2 ^a
SN4	-20,26 ± 0,48 ^a
7	-25,13 ± 1,43 ^b
S7	-24,56 ± 1,89 ^b
N7	-26,96 ± 0,12 ^b
SN7	-26,53 ± 1,28 ^b

*Médias seguidas de letras iguais na coluna não diferem estatisticamente entre si a significancia de 5% ($p < 0,05$).

Fonte: Do Autor (2018).

Segundo Jambrak et al. (2008), a homogeneização facilita esse processo fazendo com que os íons adicionados (NaCl) se liguem às extremidades das cadeias dos hidrocoloides, presentes nas superfícies das gotículas, carregadas negativamente, reduzindo a carga superficial das gotículas e, conseqüentemente, a magnitude do potencial zeta.

Kulmyrzaev e Schubert (2004), ao estudarem o efeito da adição de KCl em emulsões utilizando-se a proteína do soro do leite como agente emulsificante e estabilizante também verificaram que o sal estudado influencia nos valores de potencial zeta, sendo que quanto maior a concentração do sal menor é a magnitude do potencial zeta. Segundo os autores a presença dos íons na emulsão estabilizada pela proteína do soro de leite leva a uma camada de íons ao redor das gotículas menos extensa, uma repulsão menor e, finalmente, a agregação de gotículas em alguma concentração crítica de sal.

As emulsões em pH ácido na presença de NaCl (N4) apresentaram alto índice de cremeação que foi atribuído ao fato dos íons (Na^+ e Cl^-) afetarem a carga dos hidrocoloides reduzindo a repulsão eletrostática entre as gotículas, como é comprovado pelo baixo valor de potencial zeta. No entanto, quando a sacarose foi adicionada (SN4), mesmo com o valor de potencial zeta inferior, a emulsão não sofreu cremeação nas primeiras 24 horas, sugerindo que nessas condições a sacarose favoreceu a estabilidade estérica ou aumentou a viscosidade da solução dificultando a mobilidade das gotículas e a agregação.

As emulsões N7 e SN7, mesmo com a presença de NaCl apresentaram potencial zeta maior em magnitude que as emulsões N4 e SN4. Segundo Chanamai; McClements (2002), o aumento do pH causa aumento em magnitude do potencial zeta devido a desprotonação de grupos carboxílicos ($\text{COOH} = \text{COO}^- + \text{H}^+$) ou protonação de grupos aminos ($\text{NH}_2 + \text{H}^+ =$

NH_3^+), por esse fato o potencial zeta das emulsões N7 e SN7 foi superior em magnitude às emulsões N4 e SN4 (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002).

Chanamai e McClements (2002), verificaram que em emulsões em que goma arábica e amido foram utilizados como agentes emulsificantes o potencial zeta aumentou em magnitude com o aumento do pH, e diminuiu em magnitude com a adição do sal CaCl_2 , e resultados semelhantes foram encontrados para os HOPN.

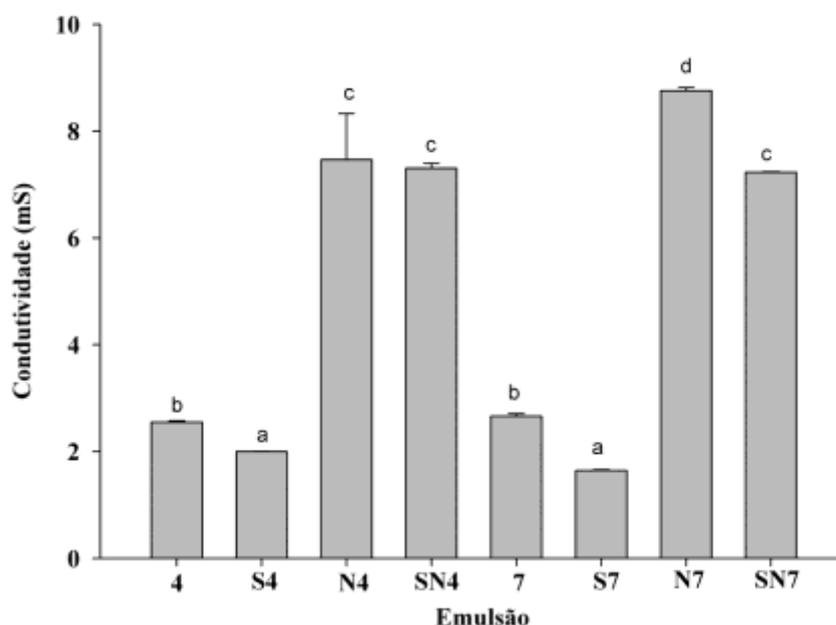
3.3 Condutividade Elétrica

Condutividade elétrica é uma medida da capacidade de um sistema em conduzir corrente elétrica, a qual depende da presença de íons, de sua concentração total, mobilidade e valência, e da temperatura de medição (ANDRADE CERQUEIRA; DA COSTA MARQUES; RUSSO, 2011). Como foram adicionados íons às emulsões e os hidrocoloides apresentam cargas que garantem a repulsão eletrostática entre as gotículas essa análise torna-se importante na avaliação das emulsões.

A Figura 4 mostra os resultados obtidos na análise de condutividade elétrica. As emulsões apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) quanto à condutividade elétrica com valores que variaram de $(1,64 \pm 0,015)$ mS/cm a $(8,76 \pm 0,05)$ mS/cm. Os valores de condutividade elétrica foram menores nas emulsões S4 e S7 que apresentavam apenas sacarose nas duas condições de pH, sendo de $(1,99 \pm 0,006)$ mS/cm e $(1,64 \pm 0,015)$ mS/cm, nos valores de pH 4 e 7, respectivamente, devido a ausência dos íons Na^+ e Cl^- na fase dispersa (água). Desta maneira, os valores aumentaram com a presença de NaCl, apresentando os maiores valores de condutividade elétrica as emulsões N7, pH 7 na presença de NaCl, sendo a condutividade elétrica de $(8,76 \pm 0,05)$ mS/cm. No pH 4 essas emulsões (N4) também apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica ($(7,46 \pm 0,06)$ mS/cm).

Como esse comportamento não foi observado na carga superficial das gotículas de óleo da emulsão, conclui-se que essa agregação possivelmente ocorreu nos hidrocoloides que encontravam-se na superfície das gotículas e, na fase dispersa, os íons Na^+ e Cl^- permaneceram dispersos. Assim, a maior parte dos hidrocoloides adicionados realizou sua função estabilizante ao redor das gotículas de óleo, restando-se uma pequena quantidade de hidrocoloides presentes na fase dispersa.

Figura 4 – Condutividade elétrica das emulsões.



*Colunas nomeadas com letras iguais representam médias que não diferem estatisticamente entre si a significância de 5 % ($p < 0,05$).

Fonte: Do Autor (2018).

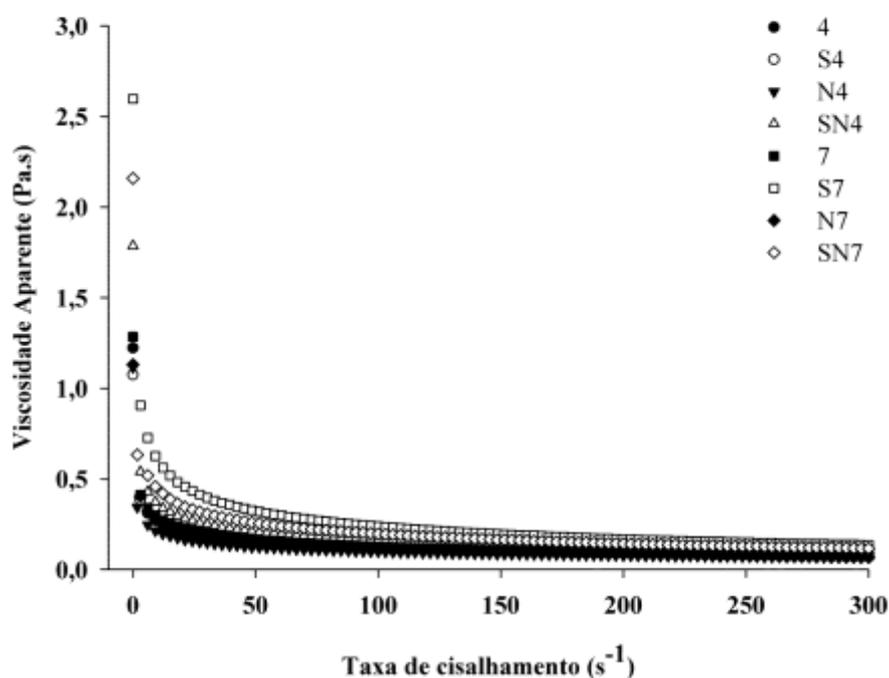
3.4 Reologia

Além dos mecanismos de estabilização já mencionados, os hidrocoloides podem promover mudanças na viscosidade do sistema em geral, melhorando assim a estabilidade da emulsão (BOUYER et al., 2012).

As características reológicas das emulsões são influenciadas pelas várias forças de interação que ocorrem no sistema. Alguns fatores afetam a reologia da emulsão, como fração volumétrica e viscosidade da fase dispersa, granulometria das gotículas, viscosidade da fase contínua, bem como sua composição química (polaridade, pH), natureza e concentração de eletrólitos e reologia interfacial (TADROS, 1994).

A Figura 5 mostra as mudanças nos perfis de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. Todas as emulsões estudadas apresentaram comportamento de desbaste ao cisalhamento a taxas de cisalhamento estudadas de 0 a 300 s^{-1} , sendo que a viscosidade aparente das emulsões reduziu significativamente a baixas taxas de cisalhamento, seguida de redução ligeira e, a altas taxas de cisalhamento, apresentam comportamento quase newtoniano.

Figura 5 – Reograma da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento das emulsões óleo em água.



Fonte: Do Autor (2018).

À medida que a taxa de cisalhamento aumenta suficientemente para superar o movimento browniano, as gotículas da emulsão tornam-se mais ordenadas ao longo do fluxo oferecendo menos resistência ao fluxo e, portanto, menor viscosidade (MCCLEMENTS, 2005; SUN; GUNASEKARAN; RICHARDS, 2007), sendo esse um comportamento comum em emulsões (HAYATI et al., 2007; LIANG et al., 2013; NIU et al., 2016; SUN; GUNASEKARAN; RICHARDS, 2007).

Pode-se verificar, na Figura 6 que, a qualquer taxa de cisalhamento estudada a viscosidade aumentou progressivamente com o aumento do pH de 4 para 7, dentro de cada nível de sacarose e cloreto de sódio estudado, tendo os maiores valores de viscosidade no pH 7.

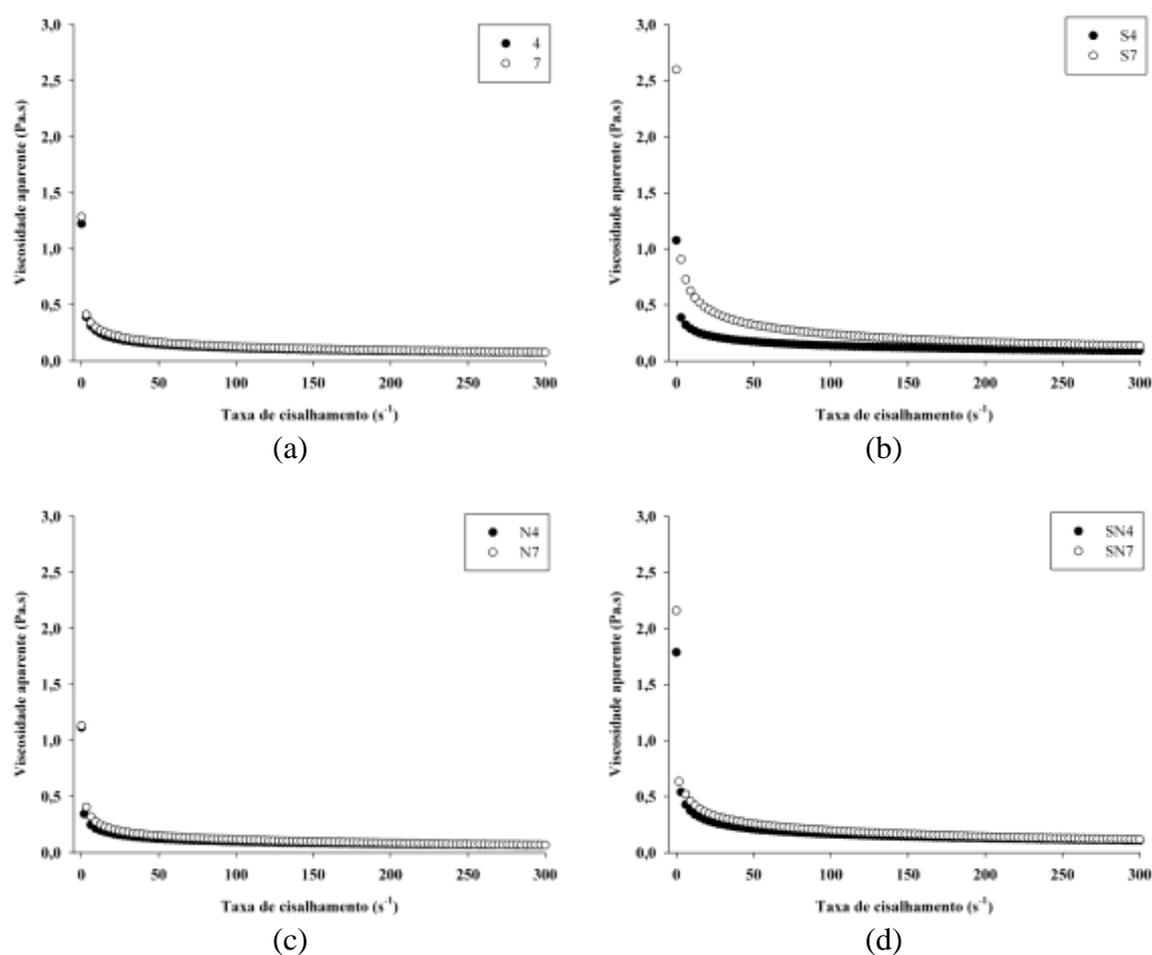
Esse comportamento não condiz com o encontrado por NIU et al. (2016), que ao estudar emulsões óleo em água estabilizadas por ovalbumina e goma arábica em diferentes proporções, verificaram que a qualquer taxa de cisalhamento a viscosidade aparente decresce com o aumento do pH de 4 para 7 tendo as maiores viscosidades no pH 4.

Assim, segundo NIU et al. (2016), no pH 7 a maior viscosidade pode ser atribuída a uma estrutura espacial mais desordenada. Segundo os autores essa estrutura leva a uma menor estabilidade das emulsões em pH 7. A estrutura desordenada leva a uma maior agregação das

gotículas nesse pH, como é comprovado pela análise de tamanho de partícula apresentada a seguir, e gotículas maiores resultam em uma maior viscosidade (OWENS et al., 2018).

A Lei da Potência foi o modelo reológico que melhor se ajustou aos dados reológicos de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, obtidos variando-se a taxa de cisalhamento de 0 a 300 s^{-1} . O modelo apresentou os maiores coeficientes de correlação ($R^2 > 0,99$), menores valores de quadrado médio do resíduo ($\text{QMRS} < 0,05$) e todos os parâmetros significativos ($p < 0,05$). Normalmente as propriedades reológicas de fluxo de emulsões óleo em água são bem explicadas por esse modelo reológico (CAMPELO et al., 2017; CAPITANI; NOLASCO; TOMÁS, 2016; FERNANDES et al., 2016; MASKAN, 2000; NIU et al., 2016; SILVA et al., 2015).

Figura 6 – Viscosidade Aparente em função da taxa de cisalhamento das emulsões (a) 4 e 7; (b) S4 e S7 adicionadas de sacarose; (c) N4 e N7 adicionadas de NaCl; (d) SN4 e SN7 adicionadas de sacarose e NaCl.



Fonte: Do Autor (2018).

Os dados do ajuste e os parâmetros do modelo estão apresentados na Tabela 3. Os valores de índice de comportamento de fluxo “n” variaram de 0,55 a 0,65 demonstrando que as emulsões são fluidos pseudoplásticos ($n < 1$) em todas as condições estudadas, mostrando que o comportamento pseudoplástico não é afetado pela presença de sacarose, NaCl e diferentes valores de pH e um material pseudoplástico é aquele em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (STEFFE, 1996).

O índice de consistência k é um indicativo da viscosidade do sistema. Dessa maneira podemos concluir que, assim como citado anteriormente, as emulsões em pH 7 apresentam viscosidade aparente superior às emulsões em pH 4, e que a adição de sacarose aumentou a viscosidade desses sistemas.

Tabela 3 – Dados e Parâmetros do ajuste ao modelo reológico Lei da Potência.

Emulsão	Parâmetros		QMRS	R ²
	n (adimensional)	k (Pa.s)		
4	0,61 ± 0,004 ^d	0,69 ± 0,029 ^a	0,173	0,9991
S4	0,64 ± 0,003 ^e	0,73 ± 0,019 ^a	0,165	0,9995
N4	0,65 ± 0,005 ^e	0,55 ± 0,050 ^a	0,567	0,9907
SN4	0,62 ± 0,003 ^d	0,97 ± 0,046 ^b	0,271	0,9990
7	0,56 ± 0,020 ^c	1,00 ± 0,148 ^b	0,417	0,9954
S7	0,51 ± 0,003 ^a	2,31 ± 0,125 ^d	0,595	0,9968
N7	0,56 ± 0,009 ^b	1,04 ± 0,112 ^b	0,472	0,9926
SN7	0,55 ± 0,005 ^c	1,63 ± 0,123 ^c	0,671	0,9953

n: índice de comportamento de fluxo; k: índice de consistência; QMRS: quadrado médio do resíduo; R²: coeficiente de correlação.

Fonte: Do Autor (2018).

3.5 Tamanho de partícula

A Tabela 4 mostra os diâmetros médios ponderados em número (d_{10} , d_{50} e d_{90}), o diâmetro médio ponderado em superfície ou diâmetro de Sauter (d_{32}) e o diâmetro médio ponderado em volume ou diâmetro de Broncker (d_{43}) das gotículas das emulsões.

Pode-se verificar que o diâmetro médio ponderado em superfície (d_{32}) das gotículas de óleo presente nas emulsões variou de ($4,57 \pm 0,08$) μm a ($6,32 \pm 0,16$) μm . Esse fato pode ser comprovado visualmente através das micrografias presentes na Figura 7, em que percebe-se uma grande quantidade de pequenas gotículas na emulsão 4 (pH 4 sem aditivos) que

apresenta o menor diâmetro, e a emulsão 7 (pH 7 sem aditivos) apresentou uma grande quantidade de gotículas e gotículas com diâmetro maior.

Tabela 4 – Valores de diâmetros médios ponderados em número (d_{10} , d_{50} e d_{90}), diâmetro médio ponderado em superfície (d_{32}) e diâmetro médio ponderado em volume (d_{43}) das gotículas das emulsões.

Emulsão	d_{32} (μm)	d_{43} (μm)	d_{10}	d_{50}	d_{90}	SPAN
4	$4,57 \pm 0,08^a$	$23,68 \pm 0,06^c$	2,57	9,92	79,66	$7,81^f$
S4	$5,10 \pm 0,07^c$	$18,58 \pm 0,73^a$	2,91	11,60	39,36	$3,25^a$
N4	$4,70 \pm 0,04^b$	$22,58 \pm 0,45^c$	2,84	11,23	65,13	$5,60^d$
SN4	$4,99 \pm 0,10^c$	$19,52 \pm 0,80^a$	2,77	11,66	39,23	$3,33^b$
7	$6,32 \pm 0,16^f$	$26,88 \pm 0,72^d$	3,93	19,40	57,4	$2,77^a$
S7	$5,00 \pm 0,09^c$	$18,40 \pm 0,71^a$	3,13	9,49	38,03	$3,41^b$
N7	$5,45 \pm 0,08^d$	$21,7 \pm 0,57^b$	3,41	10,26	61,66	$4,75^c$
SN7	$6,09 \pm 0,05^e$	$26,24 \pm 0,79^d$	4,18	12,06	79,76	$6,50^e$

*Médias seguidas de mesma linha na coluna não diferem estatisticamente entre si a 5% de significância ($p < 0,05$)

Fonte: Do Autor (2018).

As gotículas de emulsões alimentares normalmente apresentam diâmetro médio na faixa de 0,1 a 100 μm (MCCLEMENTS, 2007), e os valores encontrados nesse trabalho encontram-se nesse intervalo, o que comprova que os HOPN podem ser aplicados em produtos alimentícios como agente emulsificante.

Podemos verificar que os diâmetros (d_{32}) foram menores nas emulsões no pH 4 quando comparadas às emulsões no pH 7. Isso mostra que a agregação de gotículas está sendo maior quando as emulsões são preparadas em pH 7 (OWENS et al., 2018) ou que nesse valor de pH os HOPN foram menos eficientes em reduzir a tensão entre as fases polar e apolar (água e óleo) do sistema, não permitindo a formação de uma grande quantidade de gotículas pequenas.

Acima do ponto isoelétrico das proteínas as emulsões tornam-se menos estáveis (CHANAMAI; MCCLEMENTS, 2002). Geralmente o pH correspondente ao ponto isoelétrico de proteínas encontra-se entre 4-6.

Owens et al. (2018), encontraram comportamento semelhante ao variar o pH de 3 a 7 em emulsões usando isolado proteico de leite e goma locusta de feijão como agente emulsificante, pois o ponto isoelétrico das proteínas do soro do leite está entre 4 e 6. Já ao estudar o efeito do pH nas emulsões estabilizadas por goma xantana e goma xantana com a goma locusta os autores encontraram comportamento contrário.

Os resultados também mostram que o diâmetro (d_{32}) em pH 4 tornou-se maior variando de $(4,57 \pm 0,08)$ μm sem adições a $(5,10 \pm 0,07)$ μm com a adição de sacarose e $(4,70 \pm 0,04)$ μm com adição de NaCl. Já em pH 7 tornou-se menor que os respectivos controles ($(6,32 \pm 0,16)$ μm) com a adição de sacarose ($(5,00 \pm 0,09)$ μm) e NaCl ($(5,45 \pm 0,08)$ μm).

Kulmyrzaev e Schubert (2004), verificaram que ao se adicionar KCl à emulsões estabilizadas por proteínas isolada do soro de leite o diâmetro médio das gotículas de óleo tornou-se menor, em valores de pH maiores (5,5), e o diâmetro médio das gotículas tornou-se maior com a adição de KCl em valores de pH menores (4,5).

Em emulsões em que a goma arábica é utilizada como agente emulsificante também verificou-se um aumento no diâmetro médio das gotículas com o aumento do pH (XU et al., 2016).

Segundo Xu et al. (2016), gotículas de lipídeos são muito mais sensíveis às mudanças de pH e força iônica quando são revestidas com proteínas, o que os autores comprovaram em seu trabalho. Esse fato também foi comprovado nesse trabalho, pois verificou-se grande influencia do pH e da adição de NaCl às emulsões de HOPN que apresentam grande quantidade de proteínas, 21 % (p/p).

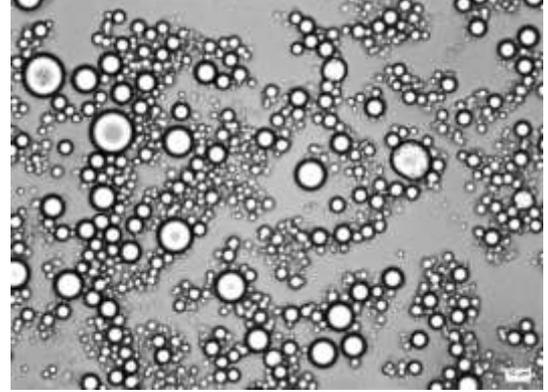
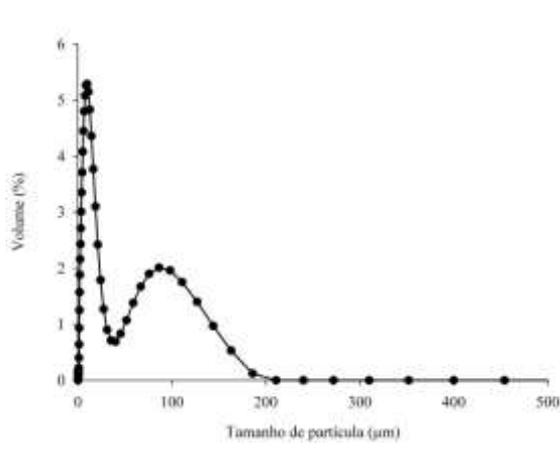
Além disso, os fatos analisados indicam que a adição de sacarose e NaCl podem afetar significativamente de forma negativa a estabilidade de emulsões alimentícias que apresentem pH ácido, pois gotículas maiores tendem a se agregar mais facilmente o que resultará em uma maior separação de fases. Fato esse comprovado pelo aumento no índice de cremeação, após 7 dias de armazenamento, das emulsões com a adição de sacarose e NaCl.

O fato de no pH 7 a emulsão com sacarose e NaCl ter apresentado o maior diâmetro médio, com exceção do controle, pode estar relacionado a uma redução da solubilização dos HOPN na fase aquosa o que reduz a eficiência da ruptura das gotículas durante a homogeneização. No entanto, essas emulsões apresentaram baixo índice de cremeação porque o aumento da viscosidade do meio devido a grande quantidade de solutos dificulta a mobilização das gotículas reduzindo a coalescência e, conseqüentemente, a cremeação (HUANG; KAKUDA; CUI, 2001; OSANO et al., 2014).

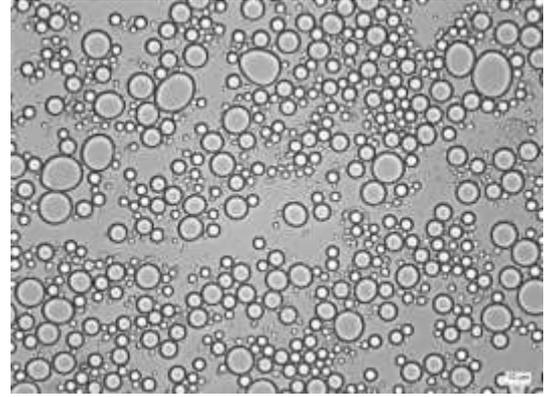
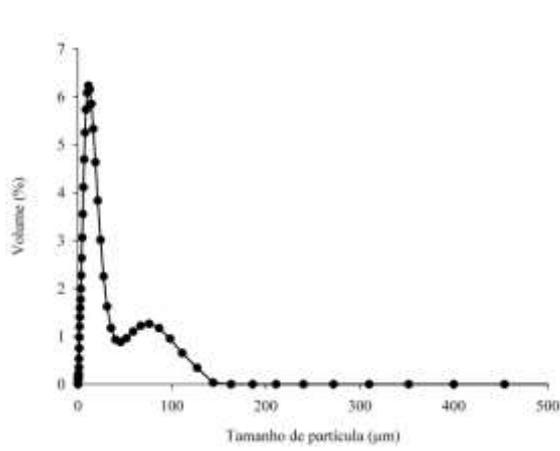
A Figura 7 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partícula e as micrografias óticas das emulsões de HOPN.

Figura 7 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula das emulsões óleo em água de HOPN e micrografias óticas das emulsões utilizando a objetiva de aumento de 40 vezes. (Continua)

4



S4



N4

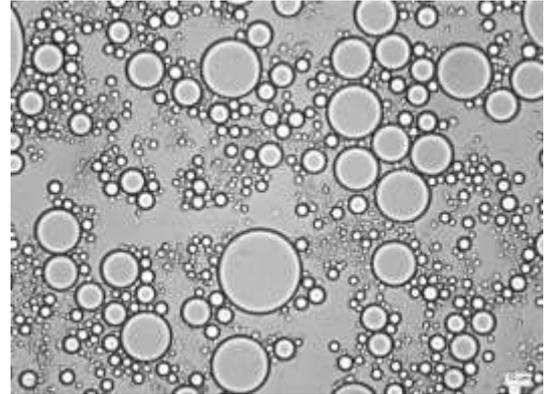
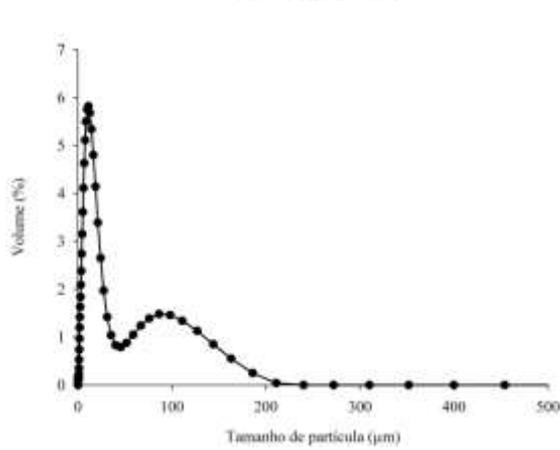
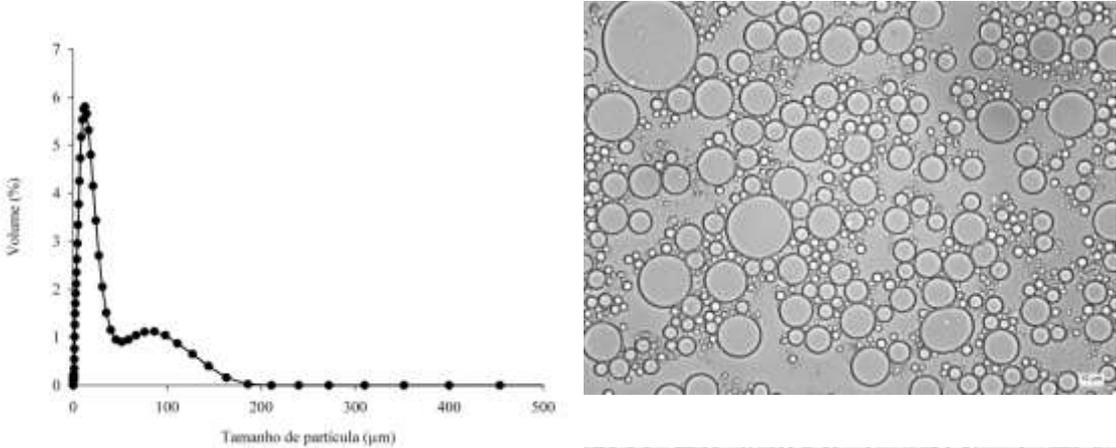
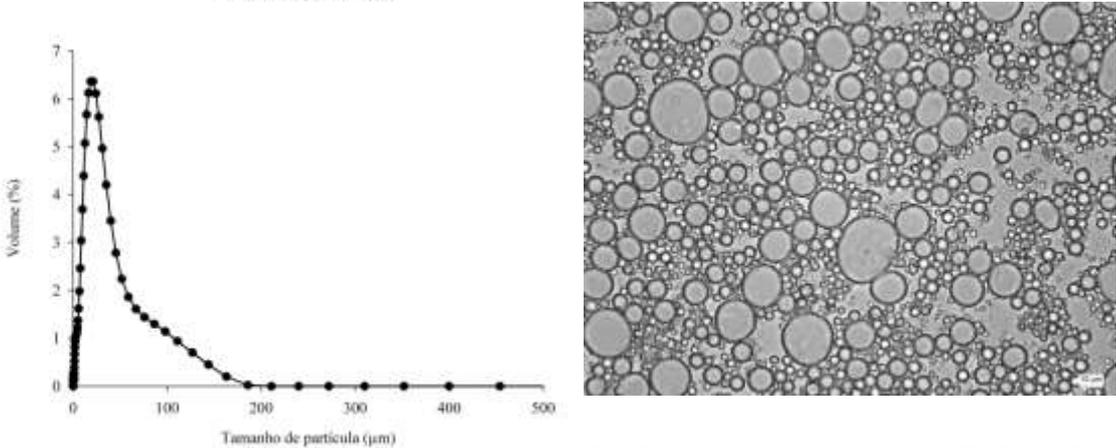


Figura 7 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula das emulsões óleo em água de HOPN e micrografias óticas das emulsões utilizando a objetiva de aumento de 40 vezes. (Continua)

SN4



7



S7

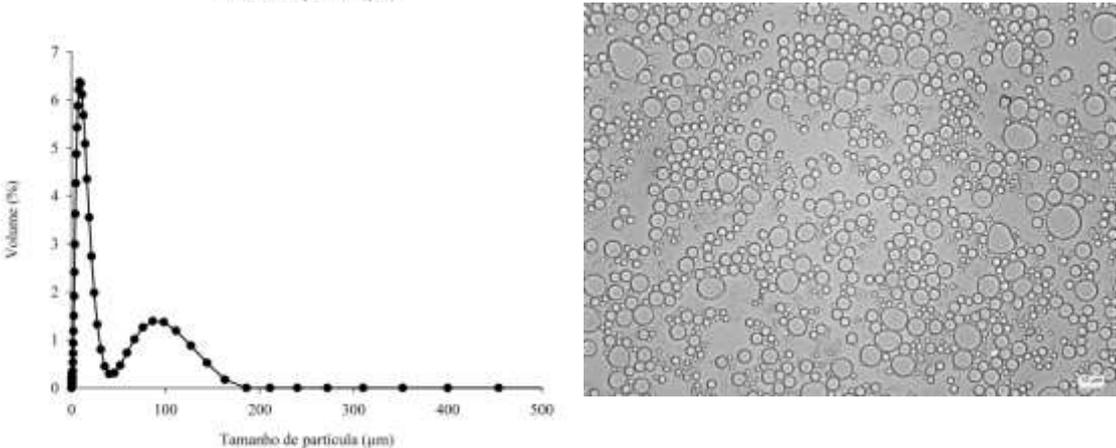
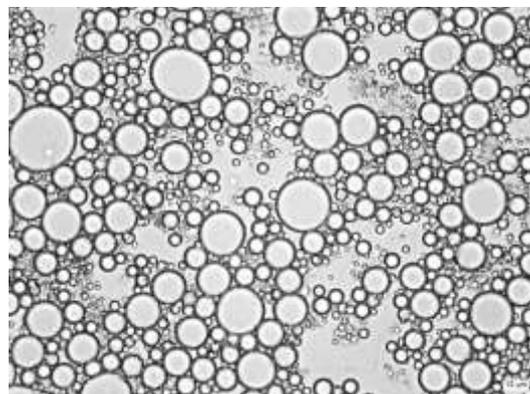
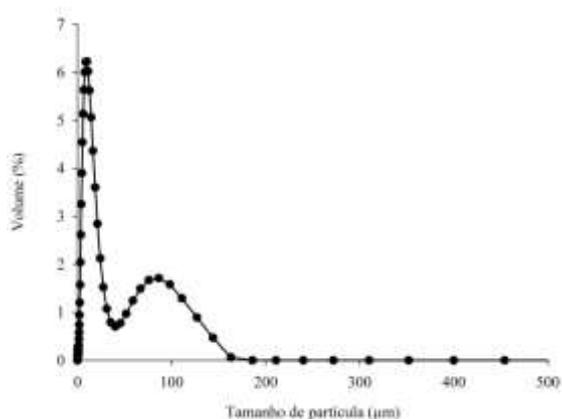
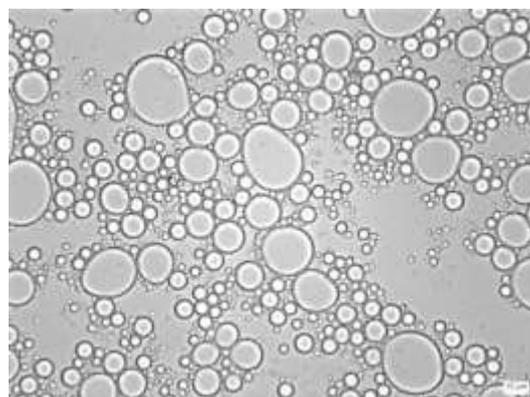
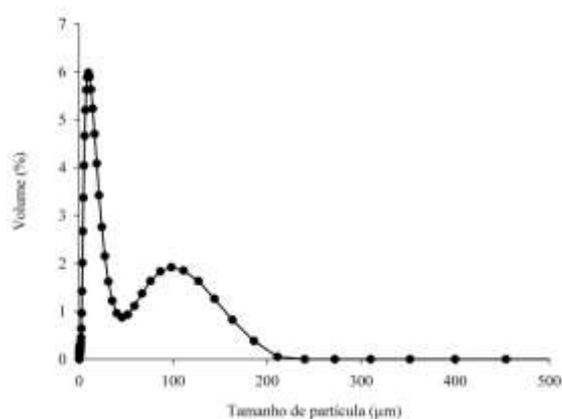


Figura 7 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula das emulsões óleo em água de HOPN e micrografias óticas das emulsões utilizando a objetiva de aumento de 40 vezes. (Conclusão)

N7



SN7



Fonte: Do Autor (2018).

As curvas demonstram o volume de gotículas, em porcentagem, que apresentam determinado diâmetro médio, resultando na distribuição de tamanho de gotículas. Essas curvas estão relacionadas às micrografias correspondentes na Figura 7, através das quais pode-se comprovar os resultados obtidos.

Quanto menor for a extensão de cada um dos picos e quanto menos picos as curvas tiverem mais homogêneas são as emulsões. Todas as emulsões estudadas apresentaram comportamento bimodal e a emulsão 5 apresentou comportamento monomodal com um pico que apresenta uma cauda que se estende para a direita.

Esses resultados são mensurados através dos valores de SPAN (Tabela 5). Desta maneira as emulsões S4 e 7 são as que apresentam maior homogeneidade de gotículas (3,25 e 2,77 respectivamente).

4 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados nesse trabalho têm consequências importantes para futuras aplicações industriais dos HOPN como agente emulsificante e estabilizante de emulsões alimentares que apresentem NaCl e/ou sacarose em sua composição.

Podemos concluir que em todos os tratamentos emulsões foram formadas apresentando características desejáveis: índice de cremeação igual a zero nas primeiras 24 horas, elevada magnitude de potencial zeta, comportamento reológico pseudoplástico e diâmetro médio ponderado em superfície inferior à $(6,32 \pm 0,16) \mu\text{m}$.

No entanto, conclui-se que em sistemas com presença de NaCl ou que irão passar por algum tratamento térmico, os HOPN devem ser utilizados em sinergia com um agente estabilizante, pois essas emulsões apresentaram características de sistemas mais susceptíveis à desestabilização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e o Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq). E ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA pelas análises microscópicas (microscópio Leica DC 100 - Leica MiCroscopy Systems Ltd., Heerbrugg, Suíça).

REFERÊNCIAS

- ABDOLMALEKI, K. et al. The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 342–348, 2016.
- AMARAL, T. N. et al. Blends of *Pereskia aculeata* Miller mucilage, guar gum, and gum Arabic added to fermented milk beverages. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 331–342, 2018.
- ANDRADE CERQUEIRA, A.; DA COSTA MARQUES, M. R.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 59–63, 2011.
- BOUYER, E. et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 436, n. 1–2, p. 359–78, out. 2012.
- CAMPELO, P. H. et al. Stability of lime essential oil emulsion prepared using biopolymers and ultrasound treatment. **International Journal of Food Properties**, v. 2912, n. March, p. 1–16, 2017.
- CAPITANI, M. I.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Stability of oil-in-water (O/W) emulsions with chia (*Salvia hispanica* L.) mucilage. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 537–546, 2016.
- CHANAMAI, R.; MCCLEMENTS, D. J. Comparison of Gum Arabic, Modified Starch, and Whey Protein Isolate as Emulsifiers: Influence of pH, CaCl₂ and Temperature. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 120–125, 2002.
- CHEN, L. et al. Modifications of soy protein isolates using combined extrusion pre-treatment and controlled enzymatic hydrolysis for improved emulsifying properties. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 887–897, 2011.
- CONCEIÇÃO, M. C. et al. Thermal and microstructural stability of a powdered gum derived from *Pereskia aculeata* Miller leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 104–114, 2014.
- DEMETRIADES, K.; COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Physical properties of whey protein stabilized emulsions as related to pH and NaCl. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 2, p. 342–347, 1997.
- DICKINSON, E. Food colloids — An overview. **Colloids and Surfaces**, v. 42, n. 1, p. 191–204, jan. 1989.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1473–1482, ago. 2009.
- FARSHCHI, A.; ETTALAIE, R.; HOLMES, M. Influence of pH value and locust bean gum concentration on the stability of sodium caseinate-stabilized emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 2, p. 402–411, ago. 2013.

- FERNANDES, R. V. DE B. et al. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413–423, 2016.
- GARTI, N. Hydrocolloids As Emulsifying Agents for Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 20, n. 1–2, p. 327–355, 1999.
- HAYATI, I. N. et al. Stability and rheology of concentrated O/W emulsions based on soybean oil/palm kernel olein blends. **Food Research International**, v. 40, n. 8, p. 1051–1061, 2007.
- HUANG, X.; KAKUDA, Y.; CUI, W. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 4–6, p. 533–542, jul. 2001.
- HUCK-IRIART, C.; RINCÓN-CARDONA, J. A.; HERRERA, M. L. Stability of Whey Protein Concentrate/Sunflower Oil Emulsions as Affected by Sucrose and Xanthan Gum. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 9, p. 2646–2656, 2014.
- JAMBRAK, A. R. et al. Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 2, p. 281–287, 2008.
- JAMDAR, S. N. et al. Influence of degree of hydrolysis on functional properties, antioxidant activity and ACE inhibitory activity of peanut protein hydrolysate. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 178–184, 2010.
- KAUSHIK, P. et al. Effect of extraction temperature on composition, structure and functional properties of flaxseed gum. **Food Chemistry**, v. 215, p. 333–340, 2017.
- KIM, H. J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Role of postadsorption conformation changes of β -lactoglobulin on its ability to stabilize oil droplets against flocculation during heating at neutral pH. **Langmuir**, v. 18, n. 20, p. 7577–7583, 2002a.
- KIM, H. J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Impact of protein surface denaturation on droplet flocculation in hexadecane oil-in-water emulsions stabilized by β -lactoglobulin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 7131–7137, 2002b.
- KOOCHEKI, A. et al. Influence of Alyssum homolocarpum seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2416–2424, 2009.
- KULMYRZAEV, A. A.; SCHUBERT, H. Influence of KC1 on the physicochemical properties of whey protein stabilized emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 1, p. 13–19, 2004.
- LIANG, Y. et al. Structure and stability of heat-treated concentrated dairy-protein-stabilised oil-in-water emulsions: A stability map characterisation approach. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 297–308, dez. 2013.

- LIMA JUNIOR, F. A. et al. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, ago. 2013.
- MASKAN, M. Effect of sugar on the rheological properties of sun flower oil in water emulsions. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 173–177, 2000.
- MCCLEMENTS, D. J. Protein-stabilized emulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 9, n. 5, p. 305–313, 2004.
- MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsion: Principle, Practices, and Techniques**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.
- MIKKONEN, K. S. et al. Spruce galactoglucomannans in rapeseed oil-in-water emulsions: Efficient stabilization performance and structural partitioning. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 615–624, 2016.
- MIRHOSSEINI, H. et al. Optimization of the contents of Arabic gum, xanthan gum and orange oil affecting turbidity, average particle size, polydispersity index and density in orange beverage emulsion. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1212–1223, 2008.
- NAKAUMA, M. et al. Comparison of sugar beet pectin, soybean soluble polysaccharide, and gum arabic as food emulsifiers. 1. Effect of concentration, pH, and salts on the emulsifying properties. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1254–1267, out. 2008.
- NIU, F. et al. Ovalbumin/gum arabic-stabilized emulsion: Rheology, emulsion characteristics, and Raman spectroscopic study. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 607–614, 2016.
- OSANO, J. P. et al. Emulsifying properties of a novel polysaccharide extracted from basil seed (*Ocimum bacilicum* L.): Effect of polysaccharide and protein content. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 40–48, 2014.
- OWENS, C. et al. Creaming and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized by whey protein-xanthan-locust bean complexes: Impact of pH. **Food Chemistry**, v. 239, p. 314–322, 2018.
- PEARCE, K. N.; KINSELLA, J. E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 716–723, 1978.
- SABOLOVIĆ, M. B.; BRNČIĆ, S. R.; LELAS, V. Emulsifying properties of tribomechanically treated whey proteins. **Mljekarstvo**, v. 63, n. 2, p. 64–71, 2013.
- SIERAKOWSKI, M. R. **Alguns Aspectos Químicos, Físico-Químicos e Estruturais da Mucilagem Extraída de Folhas de *Pereskia aculeata* Miller**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 1982.

SILVA, E. K. et al. Ultrasound-assisted formation of annatto seed oil emulsions stabilized by biopolymers. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 1–13, 2015.

SOUZA, J.C.B.; COSTA, M. DE R.; DE RENSIS, C. M. V. B.; SIVIERI, K. Sorvete: composição, processamento e viabilidade da adição de probióticos. **Alim. Nutr.** v.21, n1, p. 155–165, 2010.

SUI, X. et al. Impact of ultrasonic treatment on an emulsion system stabilized with soybean protein isolate and lecithin: Its emulsifying property and emulsion stability. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 727-734, 2017.

SUN, C.; GUNASEKARAN, S.; RICHARDS, M. P. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 4, p. 555–564, 2007.

TADROS, T. F. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. **Colloids and Surfaces**, v. 91, p. 39–55, 1994.

THANASUKARN, P.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of emulsifier type on freeze-thaw stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 6, p. 1033–1043, 2004.

WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. New York: Marcel Decker, 2003.

XU, Y. et al. Effect of pH and ionic strength on the emulsifying properties of two Octenylsuccinate starches in comparison with gum Arabic. **Food Hydrocolloids**, p. 1–7, 2016.