UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Avaliação reológica e microscópica de espumas tipo
Marshmallow

JOICE NATALI MIQUELIM

Tese para obtenção do grau de

DOUTOR

Orientadora:

Prof Dra Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2010

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Miquelim, Joice Natali

M669a Avaliação reológica e microscópica de espumas tipo
Marshmallow / Joice Natali Miquelim. -- São Paulo, 2010.
116p.

Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Alimentos
e Nutrição Experimental

Orientador: Lannes, Suzana Caetano da Silva

1. Reologia : Física dos alimentos 2. Polissacarídeo : Ciência
dos alimentos I. T. II. Lannes, Suzana Caetano da Silva, orientador.

641.1 CDD

Joice Natali Miquelim

Avaliação reológica e microscópica de espumas tipo *Marshmallow*

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do grau de Doutor

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientador/presidente

1º. examinador

2º. examinador

3º. examinador

4º. examinador

São Paulo, _____ de _____.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Resumo	xii
Abstract	xiv
Capítulo 1 <i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTE EXPERIMENTAL</i>	1
1. Introdução	1
1.1. Chocolate - um breve histórico	1
1.2. Confeitaria – sua importância no mercado	3
1.3. Marshmallow	4
1.4. Açúcares	5
1.4.1. Sacarose	5
1.4.2. Açúcar Invertido	6
1.4.3. Xarope de Glicose	6
1.4.4. Xarope de Frutose	7
1.5. Polissacarídeos	7
1.5.1. Gomas	7
1.6. Proteínas	10

1.6.1. Gelatina	10
1.6.2. Albumina	11
1.7. Emulsões e Espumas	12
1.8. Reologia	15
1.8.1. Reologia de Interface / Tensão Interfacial	17
1.8.2. Tixotropia	18
1.8.3. Reopexia	19
1.9. Objetivo	20
1.10. Materiais e métodos	20
1.10.1. Formulação de espumas tipo <i>marshmallow</i>	21
1.10.1.1. Parte Experimental	21
1.11. Referências	25
Capítulo 2 AVALIAÇÃO DE ESPUMAS TIPO <i>MARSHMALLOW</i> PRESENTES NO MERCADO NACIONAL	36
Resumo	36
2. Introdução	37
2.1. Material e Métodos	39

2.1.1. Análise Físico-Química	39
2.1.1.1. Proteínas	39
2.1.1.2. pH	40
2.1.1.3. Atividade de água	40
2.1.1.4. Reometria	40
2.2. Resultados e Discussão	42
2.2.1. Atividade de água	42
2.2.2. Teor de Proteína	44
2.2.3. Reologia	45
2.2.4. Tixotropia	53
2.2.5. Conclusões	63
2.2.6. Referências	64
Capítulo 3 INFLUÊNCIA DA GOMA GUAR E ALBUMINA DE OVO NA TIXOTROPIA DE ESPUMAS	72
Resumo	72
3.1. Introdução	72
3.2. Material e métodos	74

3.2.1. Parte Experimental	74
3.2.2. Reologia	75
3.3. Resultados e Discussão	76
3.3.1. Amostras com variação de proteína	76
3.3.2. Tixotropia das formulações com albumina	77
3.3.3. Tixotropia das formulações com goma guar	82
3.4. Conclusão	87
3.5. Referências	87
Capítulo 4 INFLUÊNCIA DO PH NA ESTABILIDADE DE ESPUMAS COM COMPLEXOS DE PROTEÍNA-POLISSACARÍDEO NA INTERFACE	92
Resumo	92
4. Introdução	93
4.1. Material e método	96
4.1.1. Determinação de pH	96
4.1.2. Determinação da densidade	96
4.1.3. Tensão interfacial	96
4.1.4. Reologia da solução	97

4.1.5. Reologia de Interface	97
4.1.6. Estabilidade da espuma	98
4.1.7. Preparação das amostras	98
4.2. Resultados e discussão	98
4.3. Conclusões	109
4.4. Referências	109
Capítulo 5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PREPARO NA ESTABILIDADE DE ESPUMAS PRODUZIDAS COM ALBUMINA E GOMA K- CARRAGENA	115
Resumo	115
5. Introdução	115
5.1. Material e métodos	117
5.1.1. Formulação da espuma	117
5.1.2. Reologia	118
5.2. Resultados e Discussão	118
5.3. Conclusões	124
5.4. Referências	124
Considerações Finais	128

Lista de Figuras

Figura 1	Consumo aparente de chocolate no Brasil entre 2001 e 2008 em mil toneladas	2
Figura 2	Consumo per capita em kg de chocolate nos principais países consumidores entre 2005 e 2006	2
Figura 3	Produção mundial em toneladas de balas, confeitos e gomas de mascar entre 2004 e 2006.	3
Figura 4	Etapas da produção de <i>marshmallow</i> desde a preparação da calda de açúcar ao produto final	20
Figura 5	Curvas de amplitude e viscosidade vs tensão para as amostras Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marvi (d)	47
Figura 6	Microscopia das amostras durante o ensaio de Amplitude, sendo que as figuras a esquerda representam a amostra antes do ponto de Yield Stress e a direita após este ponto, para os produtos Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marvi (d)	49
Figura 7	Varredura de frequência para os produtos Marshmallow Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marshmallow Marvi (d)	51

Figura 8	Curva de tempo para os produtos estudados	53
Figura 9	As curvas a esquerda representam os ensaios rotacionais padrão de tixotropia, as curvas ao centro representam os ensaios oscilatórios, e as curvas a direita apresentam a combinação das duas metodologias, sendo (a) Marshmallow ARCOLOR, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi respectivamente.	56
Figura 10	Imagens dos pontos iniciais das rampas de subida e descida das curvas de histerese, mostrando como as bolhas estão estruturadas. (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.	59
Figura 11	Microscopia observada durante o ensaio oscilatório para os produtos (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.	60
Figura 12	Microscopia observada durante o ensaio combinado rotacional e oscilatório para os produtos (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.	61
Figura 13	Curva de fluxo padrão (■) e curva de viscosidade (○) para a amostra de <i>marshmallow</i> formulada com albumina e gelatina utilizando a metodologia de ensaio rotacional	81
Figura 14	Curvas de viscosidade (○), G' (modulo de armazenamento) (Δ), G'' (modulo de perda) ($\diamond$) para a amostra de <i>marshmallow</i> formulada com gelatina e albumina utilizando a metodologia rotacional e oscilatória combinadas	81
Figura 15	G' (Δ) e G'' ($\diamond$) para amostra de <i>marshmallow</i> formulada com gelatina e albumina utilizando a metodologia de ensaio oscilatório	82

Figura 16	Curvas de Tensão (■) e Viscosidade (○) para amostra de <i>marshmallow</i> com 0,4%p de goma guar em substituição a gelatina, utilizando a metodologia rotacional	85
Figura 17	Curvas de Viscosidade (○), G' (modulo elástico) (Δ), G'' (modulo viscoso) (♦) para a amostra de <i>marshmallow</i> formulada com 0,4% goma guar utilizando as metodologias rotacionais e oscilatórias combinadas	86
Figura 18	G' (Δ) e G'' (♦) para a amostra de <i>marshmallow</i> formulada com 0,4% goma guar utilizando a metodologia de ensaio oscilatório	86
Figura 19	Tensão superficial em função do tempo medida através do experimento de tensiômetro de gota em uma solução contendo albumina e polissacarídeos em ph ácido (4 e 3)	100
Figura 20	Tensão superficial em função do tempo medida através do experimento de tensiômetro de gota em uma solução contendo albumina e polissacarídeos em ph ácido 7.5	100
Figura 21	Tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e polissacarídeo em ph 4	103
Figura 22	Tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e polissacarídeo em ph 7.5	104
Figura 23	Tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e carragena em ph 7,5, 4 e 3	104
Figura 24	G' e G'' para a rampa de frequência na interface estabilizada pela mistura de albumina e carragena em diferentes phs	105

Figura 25	Valores de G' e G'' para as curvas de amplitude para a interface estabilizada pela solução de albumina e carragena em ph 4 e 7,5	106
Figura 26	G' e G'' em função do tempo na interface água-ar para amostras contendo albumina e carragena em ph 4 e ph 7,5 depois de uma deformação aplicada em duas etapas	106
Figura 27	Estudo da estabilidade de espuma em função do tempo para diferentes sistemas albumina/ polissacarídeo em ph 7,5, 4 e 3	108
Figura 28	G' e G'' para o sistema albumina / carragena em diferentes tempos de processo após 24 horas do preparo da amostra	119
Figura 29	Imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 24 horas do preparo da amostra	120
Figura 30	G' e G'' para o sistema proteína / carragena em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra	121
Figura 31	Imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra	121
Figura 32	G' e G'' para o sistema proteína / carragena em diferentes tempos de processo após 15 dias do preparo da amostra	122
Figura 33	Imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra	123

Figura 34	G' e G'' para o sistema albumina / carragena em função do tempo de armazenamento para 15 minutos de tempo de preparo	123
------------------	--	------------

Lista de tabelas

Tabela 1	Matriz de açúcar e concentração de proteína na formulação padrão	22
Tabela 2	Formulações contendo albumina e gelatina	23
Tabela 3	Formulações contendo albumina, gelatina e goma guar preparadas a partir da formulação 3 da Tabela 2	24
Tabela 4	Formulações contendo albumina, gelatina e goma carragena	25
Tabela 5	Valores médios de atividade de água a 25 °c	43
Tabela 6	Valores médios de teor de proteína	44
Tabela 7	Tixotropia e % de recuperação para o ensaio oscilatório e oscilatório combinado com rotacional para as amostra de produtos de mercado	57
Tabela 8	Valores de tixotropia e porcentagem de recuperação calculada para as nove formulações contendo albumina e gelatina	79
Tabela 9	Valores de tixotropia e recuperação para as cinco amostras formuladas com goma guar	85

Tabela 10	Valores de tensão superficial (σ), modulo elástico (E_d) e a razão entre elas para as amostras em ph 7.5	102
Tabela 11	Valores de tensão superficial (σ), modulo elástico (E_d) e a razão entre elas para as amostras em ph 4 e 3 (albumina e goma carragena)	103
Tabela 12	Matriz de açúcar e concentração de proteína e goma na formulação	118

Resumo

Marshmallow é um dos vários tipos de recheio que podem ser produzidos utilizando-se açúcar, açúcar invertido e xarope de glicose adicionado de gomas ou proteínas, como gelatina e albumina, emulsionados em ar. Foram avaliados quatro produtos de mercado quanto à atividade de água, teor de proteína e sua reologia através de ensaios rotacionais, oscilatórios e tixotropia. Os ensaios reológicos foram realizados em conjunto com imagens de microscopia, podendo assim avaliar além do comportamento da espuma também sua estrutura. Produtos com maior teor de proteína e contendo gomas em sua formulação apresentaram valores de atividade de água menores. O uso de proteínas e gomas confere aos produtos estudados características de géis como observado através da reologia. O valor de yield stress determinado pelos ensaios de amplitude mostrou-se coerente com a vida de prateleira dos produtos, sendo que para valores maiores, maior a vida de prateleira, em relação à estabilidade do produto. Os ensaios oscilatórios sob alta frequência foram comparados com os ensaios rotacionais e demonstraram ser de interesse não só para avaliar o comportamento do produto, como também avaliar a recuperação da estrutura da espuma em função do tempo e tensão aplicados. Através da análise reológica da formulação e da interface, bem como análises da tensão interfacial e microscopia, foram avaliadas as diferentes gomas, em pH 4 e 7,5, determinando assim que a goma κ -carragena em pH 4 foi a que apresentou melhores resultados para a estabilidade da espuma. A formulação escolhida com base nos ensaios reológicos de interface e tensão interfacial foi avaliada quanto a sua estabilidade por 60 dias através de ensaios

reológicos oscilatórios e microscopia, apresentando estabilidade pelo período estudado. Foi avaliado ainda o tempo de processo necessário para obtenção de um produto estável com melhor capacidade de aeração, levando a um tempo de processo de 15 minutos.

Palavras chaves: Espuma. Reologia. Interface. Polissacarídeo.

Rheological and microscopic evaluation of marshmallow foams

Abstract

Marshmallow is a kind of aerated filling made from sugar, inverted sugar, glucose syrup, added by polysaccharide and proteins, like gelatin and albumin. Four market products were evaluated regarding water activity, protein content and through dynamic and rotational, besides thixotropy evaluation. Rheological tests were done together with image rheology, evaluating not only product behavior but also the product structure. High protein content product formulated with polysaccharides presented lower water activity values, the use of protein and polysaccharides in the formulations produce gel like products, as can be seeing through rheology. Amplitude sweep determine the yield stress, and it was coherent with the shelf life indicated by each product, higher yield stress raises the product shelf life. Dynamic oscillatory tests under high frequency were compared to rotational tests, and showed to be of interest to evaluate foam behavior and structure recovery as a function of time and stress applied. Interfacial rheology were performed to evaluate different polysaccharides under pH 4 and 7,5, determining that κ -carragena at pH presented better results for foam stability. The chosen formulation after rheological tests of interface and surface tension was evaluated for 60 days through dynamic oscillatory tests and microscopy, showing stability for all studied period. Processing time of aeration was also evaluated, and a time of 15 minutes was the processing time with better stability.

Key Words: Foam. Rheology. Interface. Polysaccharide.

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTE EXPERIMENTAL

1. Introdução

1.1. Chocolate - um breve histórico

Em 1828, na Holanda Coenrad Van Houten desenvolveu o processo que tornou possível a extração da manteiga de cacau, que podia ser novamente misturada ao pó de cacau e açúcar. Em 1875, Daniel Peter e Henri Nestlé descobriram como misturar o leite ao chocolate, e mais tarde Rodolphe Lindt desenvolveu o processo de conchagem, fazendo o chocolate que conhecemos hoje. No século XIX grandes empresas começaram a surgir, produzindo não só chocolate, mas confeitos a base de chocolate, originando diversos outros itens como caramelos, merengues ou *marshmallows* e foundants, cobertos de chocolate iniciando a arte da confeitaria (Busso & Vischi, 2005; Rosenblum, 2006).

A Figura 1 mostra a produção, consumo, exportação e importação de chocolates no Brasil, se referindo ao produto puro. A Figura 2 mostra a posição do Brasil em relação a outros países consumidores e a Figura 3 mostra como o Brasil está situado quando nos referimos não só a indústria de chocolate mas a de confeitaria em geral, onde estamos localizados entre os seis maiores produtores mundiais (ABICAB, 2009).

Fonte: Abicab

Figura 1 – Consumo aparente de chocolate no Brasil entre 2001 e 2008 em mil toneladas

Figura 2 – Consumo per capita em kg de chocolate nos principais países consumidores entre 2005 e 2006

Fonte: CAOBISCO - ICA 2008 - ELABORADO PELO DEPARTAMENTO ECONOMICO ABICAB / SICAB
FILE: CANDIES E ECONOMICO ESTAGIARIO1 / C: MEUS DOCS1 / CANDIES / PRODUÇÃO.xls

Figura 3 – Produção mundial em toneladas de balas, confeitos e gomas de mascar entre 2004 e 2006.

1.2. Confeitaria – sua importância no mercado

A confeitaria abrange a indústria de chocolate, doces, gomas de mascar e biscoitos, sendo não somente envolventes em seu sabor, mas hoje em dia apresentando alguns apelos funcionais. Mais de 18 mil empresas ao redor do mundo produzem chocolate e doces confeitados, provendo emprego para mais de 600 mil pessoas, incluindo os especialistas em desenvolvimento, produção, venda e marketing. Em 2006 o valor do mercado mundial chegou a 136 bilhões de dólares (International Confectionery Association, 2009).

Mesmo as culturas mais remotas na terra já se valiam do artifício de roubar o mel de abelhas para satisfazer seu desejo de algo doce, muito antes dos tradicionais confeitos estarem à disposição. A primeira notícia de confeitaria vem do Egito, há mais de 3500 anos, onde eram preparados

confeitos a base de frutas, mel e nozes, além do uso de licores utilizados como aromatizantes naturais por centenas de anos. O mel foi a primeira forma de açúcar utilizada, antes do desenvolvimento do açúcar proveniente da cana, fato este que permitiu grande desenvolvimento na área de confeitos e chocolates. No século XIII a Itália ficou conhecida como a capital do açúcar, onde eram criadas esculturas e verdadeiras peças de arte a partir do açúcar, utilizado também como conservante natural de frutas e nozes (International Confectionery Association, 2009).

O setor de confeitaria se desenvolveu rapidamente no século XIX, através da revolução industrial. Chocolates e confeitos puderam ser produzidos em larga escala, dando origem as grandes e pequenas empresas que conhecemos hoje (Rosenblum, 2006).

1.3. Marshmallow

O *marshmallow* é um confeito que em sua forma moderna consiste de açúcar ou xarope de glicose de milho, clara de ovo, gelatina, goma e aromatizantes, batidos até adquirirem uma consistência esponjosa. A receita tradicional usava um extrato da raiz mucilagínosa da planta de *marshmallow*, uma erva arbustífera (*Althaea officinalis*), em vez de gelatina (Smith, 1972).

Marshmallows comerciais são uma inovação de fins do século XIX. Desde que Alex Doumak patenteou o processo de extrusão em 1948, os *marshmallows* são extrudados como cilindros macios, cortados em seções e rolagens sobre uma fina mistura de amido de milho e açúcar de confeito, ou de textura mais macia cobertos de chocolate. Os *marshmallows* são populares tanto entre crianças quanto adultos, e são consumidos com ou sem

acompanhamentos. Nos Estados Unidos e em outros lugares, os *marshmallows* também acompanham chocolate quente ou café *mocca* (Smith, 1972).

1.4. Açúcares

Os açúcares são carboidratos simples que podem ser divididos em quatro grupos: monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Os polissacarídeos são açúcares complexos que têm em suas composições diferentes monômeros, conhecidos também como amidos ou gomas. Todos os carboidratos são compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio, nos quais o hidrogênio e o oxigênio estão presentes na mesma proporção que na água. Os açúcares simples são doces, embora não de maneira igual. Os oligossacarídeos são menos doces e os polissacarídeos de maneira geral não apresentam dulçor (McCance et al, 2002).

Os açúcares mais utilizados em confeitaria são glicose, frutose e sacarose. Estão presentes não só para conferir dulçor aos alimentos, mas também melhorar a palatibilidade, aumentar a conservação em virtude de seu efeito sobre a atividade de água, adequar à textura, produzir sabor e cor através da reação de Maillard ((McCance et al, 2002).

1.4.1. Sacarose

Sacarose (ou açúcar) é um dissacarídeo cristalizado extraído da cana de açúcar, sendo composto por dois monossacarídeos glicose e frutose.

É utilizado na produção de recheios na maioria das vezes, sendo muito utilizada a glicose, ou até mesmo xarope de glicose e açúcar invertido (Lawrence & Ashwood, 1999).

1.4.2. Açúcar Invertido

O açúcar invertido provém de uma reação chamada inversão da sacarose. A união dos monossacarídeos que compõem a sacarose (glicose e frutose) pode ser desfeita hidroliticamente, por via ácida ou enzimática, neste caso utilizando-se a enzima invertase. O produto final da reação produz para cada molécula de sacarose uma de glicose e uma de frutose (Kruger, 1994).

1.4.3. Xarope de Glicose

Xarope de glicose é produzido principalmente do milho, mas pode-se também utilizar o amido de batata. O amido após a sua extração é transformado em uma mistura de dextrose, maltose, entre outros açúcares, por conversão ácida e posterior conversão enzimática. O grau de conversão é controlado para se obter os diferentes xaropes encontrados no mercado. O mais utilizado é o 42 DE (equivalente de dextrose) (Manley, 2000).

Quando adicionado em solução de sacarose retarda a formação dos cristais de açúcar, tendo maior solubilidade que esta. Devido a isto é possível manter a umidade em equilíbrio, prevenindo a perda de água para o meio (Minifie, 1970).

1.4.4. Xarope de Frutose

Xarope de frutose é largamente utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, como agente de dulçor, sendo algumas de suas propriedades funcionais a alta pressão osmótica, alta solubilidade, além de prevenir a cristalização do açúcar em alimentos. O xarope de frutose é produzido através da isomerização do xarope de glicose (Tomotani & Vitolo, 2007).

1.5. Polissacarídeos

1.5.1. Gomas

Polissacarídeos, gomas ou hidrocolóides, são polímeros de cadeia longa que dispersos ou dissolvidos em água, produzem efeito viscoso. Esta é uma propriedade comum a todas as gomas e é o motivo principal de seu uso. Para produtos de confeitaria a adição de gomas confere aos produtos característica importante como boa liberação de aroma e transparência (Lennox, 2002).

São diversos os tipos de gomas utilizados na fabricação de recheios gelatinosos, sendo as mais utilizadas goma guar, goma xantana, κ - carragena e carboximetilcelulose, atribuindo características próprias de fluidez e viscosidade ao recheio. As gomas interagem com o amido e o açúcar, modificando essas diferentes propriedades (Wei et al., 2001; Lennox, 2002).

São utilizadas na indústria alimentícia principalmente devido as características de textura que conferem aos produtos, como agentes espessantes e gelificantes. No entanto, os polissacarídeos interagem com proteínas e outras misturas de polissacarídeos apresentando sinergia entre eles, como no caso de misturas de goma guar e xantana, que apresentam alta

propriedade gelificante, enquanto que quando usadas separadamente, somente apresentam a propriedade de espessante (Narchi et al, 2007).

A goma xantana, em concentrações abaixo de 0,3%, aumenta a viscosidade do recheio. Concentrações de goma xantana acima deste valor podem levar à interação com o açúcar afetando suas propriedades (Wei et al., 2001, Fernandez et al., 2007). A goma xantana é um exopolissacarídeo natural com alto peso molecular (entre 10^3 e 10^4 kDa). É utilizada normalmente como um agente espessante. O comportamento da goma xantana pode ser explicado pela rigidez das cadeias formadas e pela pouca força presente entre as macromoléculas que envolvem as pontes de hidrogênio. Ao contrário da goma guar, a goma xantana é carboxilada, apresentando cargas negativas na faixa de pH utilizada para alimentos e pode apresentar interações eletroestáticas com as proteínas (Narchi et al, 2007).

A presença de goma guar no sistema pode contribuir para o aumento do volume das bolhas formadas em espumas, em concentrações que variam de 0,15 a 0,5 %, aumentando a elasticidade do sistema e contribuindo para um comportamento de pseudo-sólido (Chavez-Montes et al., 2007, Fernandez et al., 2007). A goma guar é um polissacarídeo neutro, o mais importante da família das galactomanas utilizado como ingrediente alimentício. Apresenta alto peso molecular (10^3 kDa) e confere um comportamento viscoso devido às ligações na superfície, mas sozinha não apresenta propriedades gelificantes (Narchi et al, 2009).

Concentrações de κ - carragena na ordem de 0,05 % produzem uma estrutura reticular, afetando as propriedades do sistema e garantindo melhor estabilidade em presença de açúcar (Yanes et al., 2002). As carragenas são

polissacarídeos aniônicos, constituídos de polímeros lineares ligados alternadamente com resíduos de galactose nas posições β -1,3 e α -1,4. Existem três famílias genéricas de carragenas (κ , λ , ι) que variam o número e posição do grupo sulfato, sendo κ e λ carragena aquelas que apresentam propriedades gelificantes (Singh et al, 2003).

Carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo linear aniônico, proveniente da celulose. Concentrações de 0,3 % de CMC têm baixo poder de formação de gel, mas grande capacidade de estabilizar emulsões (Capitani et al., 2007, Fernandez et al., 2007).

O uso de misturas de proteínas e polissacarídeos tem importância devido à sinergia entre os dois materiais, que possibilitam o controle ou melhoramento da textura dos alimentos. A complexação de uma proteína por um polissacarídeo previne a desnaturação da proteína, isto pode ser explicado pela imobilização da molécula de proteína em um complexo, principalmente devido às interações eletrostáticas (Capitani et al, 2007). Geralmente, proteínas sozinhas não promovem a estabilização da espuma, sendo necessária a adição de um polissacarídeo (Narchi et al, 2009). Muitas proteínas e polissacarídeos associados covalentemente com proteínas formam filmes sólidos devido a sua característica polieletrólítica e baixa densidade de carga, permitindo a adsorção na superfície. Reologicamente, estas propriedades viscoelásticas podem ser quantificadas pelos parâmetros G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso) (Al-Assaf et al, 2007).

1.6. Proteínas

Espumas usam proteínas como gelatina e albumina para estabilizar a rede formada ao redor das bolhas, criando condições para prevenir os fenômenos de coalescência. A adsorção espontânea das proteínas da solução na interface ar/água contribui para a dispersão e organização do ar, melhorando seu desempenho levando a espumas mais estáveis com bolhas de ar de diâmetro menor (Foegeding et. al, 2006; Chavez-Montes et al., 2007).

1.6.1. Gelatina

Proteínas como a gelatina têm papel importante na formulação de alimentos, na sua estrutura, textura e estabilidade, sendo que estas características dependem não só das proteínas encontradas no alimento, mas da interação entre estas proteínas e outros polissacarídeos. O conhecimento dos fenômenos que ocorrem devido a esta interação é fundamental para se alcançar as características de formulação desejadas (Pérez et al., 2006).

A gelatina é obtida do colágeno através de hidrólise ácida ou alcalina. A origem do colágeno, sua idade e tipo, influenciam as propriedades finais (Cho et al., 2006). Em solução aquosa, sob condições controladas de temperatura, pH e quantidade de solvente, as moléculas de gelatina podem assumir uma grande variedade de conformações (Kozlov, 1983).

A gelatina pode ser caracterizada através de suas propriedades físico-químicas, como configuração dos aminoácidos presentes, peso molecular, conformação da cadeia em solução e após gelificação. De acordo com essas propriedades é possível classificar a gelatina através do *Bloom*, parâmetro que

define a rigidez do gel formado. O valor de *Bloom* é proporcional a soma dos peptídeos α e β presentes na cadeia, com valores que podem variar de 120 a 300. A gelatina se dissolve em água a temperaturas acima de 40 °C, formando um gel transparente quando resfriado a 35 °C, em concentrações de 1% (Segtnan, 2004; Olivares, 2006).

1.6.2. Albumina

Produtos como mousses de fruta e chocolate e sistemas proteína- açúcar, como o *marshmallow* ou merengue, contém em sua composição albumina que auxilia na aeração (Müller-Fischer & Windhab, 2005; Foegeding et al, 2006).

A albumina pode ser caracterizada como a proteína proveniente da clara de ovo. A característica de formação de espuma das proteínas de modo geral, confere à albumina sua capacidade de aeração. A aeração do produto é responsável por seu volume final, sua textura e aparência (Çelik et al, 2007; Glaser et al, 2007; Raikos et al, 2007). Formação e estabilidade de espumas são as características funcionais mais importantes da albumina proveniente da clara de ovo, com infinitas aplicações na indústria de alimentos. As proteínas da clara de ovo agem como emulsificantes anfifílicos entre a fase gasosa e a fase aquosa estabilizando a espuma (Mleko et al, 2006).

A qualidade da espuma formada com base em uma proteína depende das características conformacionais do emulsificante. De maneira geral, uma proteína aberta, com grupos hidrofóbicos e hidrofílicos na sua superfície e boa flexibilidade são necessárias para uma boa espuma. A clara de ovo provém de um sistema complexo contendo mais de 40 tipos de proteínas, entre elas a ovo

albumina e globulinas, envolvidas na capacidade de formação de espuma, com diferentes características de cargas interagindo eletrostaticamente, reduzindo interações repulsivas no filme protéico e estabilizando a espuma (Damodaran et al, 1998, Mleko et al, 2006).

1.7. Emulsões e Espumas

Emulsão é a mistura de dois ou mais fluidos imiscíveis, com um dos fluidos disperso em forma de gotículas no outro. Para formar uma emulsão é necessário fornecer energia para quebrar e misturar as fases, o que é feito por agitação mecânica ou processos de homogeneização. Muitos produtos alimentícios são emulsões, estabilizadas por proteínas, como a gelatina, proteínas presentes no leite e ovos, que são os emulsificantes mais utilizados na indústria alimentícia, diminuindo a tensão interfacial entre as fases e adsorvendo-se ao redor das gotículas (Ignácio, 2005).

Espumas são sistemas coloidais que podem ser definidas como produtos que contêm uma fase gasosa estabilizada em uma matriz (Chang, 2002). Formação de espuma é um processo de operação unitária dentro da indústria de alimentos, que consiste em dispersar e estabilizar uma fase gasosa, na forma de pequenas bolhas em uma fase sólida ou semi- sólida contínua, conferindo uma estrutura aerada ao material. Operações deste tipo são feitas para produzir produtos mais leves, modificando sua aparência e estrutura, conferindo coesão e flexibilidade com aspecto homogêneo e melhor distribuição de aroma. No entanto, a formação de espumas vem sendo aplicada no desenvolvimento de novos produtos adaptados às preferências do

consumidor, utilizando ar como ingrediente de custo zero (Campbell & Mougeot, 1999; Narchi et al, 2007).

Alimentos com características de espuma, como sorvete, *marshmallow*, *chantilly* e *mousses*, têm sua estabilidade e comportamento ligados à microestrutura da espuma formada, que depende entre outras da distribuição da fase gasosa e do tamanho das bolhas presentes (Campbell & Mougeot, 1999; Müller-Fischer & Windhab, 2005).

A alta tensão superficial presente na interface das espumas, entre a fase dispersa (ar) e a fase líquida, afeta sua estabilidade, sendo de extrema importância no processamento, armazenamento e manuseio do produto final (Kokini & van Aken, 2006).

O principal atrativo das espumas em alimentos é relativo à textura do produto final. A aeração do produto altera sua reologia, auxiliando aqueles que eram fluidos inicialmente a ser moldado, *como o caso do marshmallow* (Campbell & Mougeot, 1999). O conhecimento da reologia e das mudanças reológicas pelas quais passa o produto é importante para controlar e aperfeiçoar processos, aumentando a qualidade (Peressini et al., 2002). O tamanho da partícula (bolha) e como está dispersa tem influência significativa no comportamento reológico (Adams et al., 2004).

O estudo da reologia nas camadas de interface em espumas pode determinar como a fase dispersa resiste à deformação, como ocorre a coalescência das bolhas e o fenômeno de *Ostwald ripening*. A composição destas camadas e como elas são formadas afetam sua estrutura e sua reologia (Grigoriev et al, 2007). A maneira como ocorre a quebra da espuma é fator determinante para a vida de prateleira do produto e escolha do emulsificante

mais adequado: se por floculação (aglomeração de várias bolhas que se separam da fase); por sedimentação ou cremagem, onde ocorre o deslocamento vertical das bolhas, normalmente após a floculação; *Ostwald ripening*, as bolhas crescem em tamanho arrastando as bolhas menores e por coalescência, processo termodinamicamente espontâneo onde duas ou mais bolhas se unem formando uma única de maior volume, reduzindo a área de interface (Dutta et al, 2002; Dutta et al., 2004; Mezzenga et al., 2004; Ignácio, 2005). A grande diferença de densidade entre a fase gasosa e a fase líquida (geralmente aquosa) resulta na cremagem das bolhas, a menos que a fase líquida seja altamente viscosa, mesmo assim ainda pode ocorrer a coalescência e *Ostwald ripening* (Murray, 2007).

A presença de um surfactante, que pode ser um hidrocolóide afeta as propriedades da interface gás-líquido, e pode influenciar no controle da sua estabilidade, na viscosidade da interface e permeabilidade do filme formado (Dutta et al, 2002; Mezzenga et al., 2004).

O desafio para a produção de emulsões e espumas é entender, monitorar e controlar as alterações do sistema coloidal, sua reologia e microestrutura durante o processo. Este estudo é possível através de novas técnicas de análise como a micro reologia com análise de imagens (Dalglish, 2006).

Espumas são difíceis de estudar, pois são sistemas dinâmicos. As fases gasosa e líquida são descritas como uma fase líquida contínua que permanece

nos arredores da fase gasosa dispersa de cada bolha. Cada bolha dentro da espuma assume uma forma diversa, conferindo mínima tensão à área de interface. A fase líquida predominante solubiliza diversos biopolímeros e surfactantes naturais, que participam na formação do filme ao redor de cada bolha, prevenindo a coalescência. Duas classes principais de moléculas ativas estão presentes na camada interfacial : surfactantes de baixo peso molecular que dão mobilidade a interface, e proteínas que desenvolvem a rede formada.

A principal diferença está na capacidade de conferir viscoelasticidade à interface, promovendo sua estabilidade. A estrutura e as propriedades reológicas da interface afetam em muitos aspectos as propriedades físicas das espumas, sendo esta a principal razão porque o estudo das características da interface através da tensiometria e reologia de interface são de grande interesse. Quando proteínas, carboidratos e lipídeos se movem da fase líquida para ao redor das bolhas, formando uma fina camada de interface, esta é uma complexa nano estrutura, que tem em sua deformação e comportamento a responsabilidade de manter a estabilidade das bolhas (Piazza et al, 2008).

1.8. Reologia

Por definição a reologia estuda a deformação em materiais fluidos, a relação entre força – tensão em materiais que têm comportamento intermediário entre sólido e líquido (Steffe,1996; Rao, 1999; Munizaga & Canovas, 2005).

De acordo com a reologia, um material pode deformar-se de três maneiras: modo elástico, plástico e viscoso. No estudo reológico de alimentos, o conhecimento da composição e sua estrutura são essenciais, bem como

entender o processo e armazenamento pelos quais irão passar o alimento (Lannes, 1997; Steffe, 1996; Rao, 1999).

O comportamento reológico estudado através de ensaios oscilatórios permite caracterizar o comportamento dos materiais estudados através de G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso), avaliando como estes módulos se alteram em função do tempo. Uma variação de frequência entre 0,1 e 10 Hz e de deformação entre 0,01% e 100% é utilizada normalmente para medir as propriedades viscoelásticas do material (Peressini et al., 2002; Adams et al., 2004, Choi et al, 2004).

O teste rotacional permite a caracterização do fluido através das curvas de tensão e viscosidade, demonstrando as características do seu comportamento, quando submetido à determinada taxa de cisalhamento (Adams et al., 2004). O teste rotacional prevê o comportamento do fluido quando em sistemas complexos, como extrusoras, misturadores e dosadores (Roberts et al., 2001; Miquelim, 2006).

A viscosidade é a resistência interna do líquido ao escoamento, depende da temperatura e composição do produto, bem como da taxa e do tempo de cisalhamento impostas ao material. A viscosidade normalmente se refere a fluido newtoniano, aquele que apresenta uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento; para fluidos não newtonianos a viscosidade para uma determinada taxa de cisalhamento é chamada viscosidade aparente. Todos os fluidos que exibem comportamento não newtoniano sob condições normais são coloidais ou macromoleculares (Steffe, 1996). A viscosidade é uma das características que afeta de maneira significativa o produto (Nebesny et. al, 2005), sendo um importante parâmetro

em processos contínuos e uma maneira de determinar a qualidade do mesmo (Goetz et al., 2005).

O balanço osmótico entre as duas fases da espuma pode determinar sua estabilidade, alterando sua morfologia. O mecanismo relacionado às instabilidades do sistema está diretamente relacionado ao emulsificante utilizado (Mezzenga et al., 2004).

As propriedades reológicas da camada de proteína e a relação da interface desta camada com o emulsificante utilizado para estabilizar a espuma têm sido extensivamente estudada. Medidas relacionando à deformação dilatante da interface são de particular interesse, pois estão diretamente ligadas à formação da espuma e sua desestabilização (Romoscanu & Mezzenga, 2005).

1.8.1. Reologia de Interface / Tensão Interfacial

Como regra geral as razões porque as proteínas são bons agentes formadores de espuma podem ser: são fortemente adsorvidas na interface gás-líquido; promovem boa estabilidade estérica e eletrostática; os filmes formados têm estrutura coesa, com alto módulo de interface reológico, devido a interações entre as moléculas adsorvidas. As proteínas são adsorvidas na interface gás-líquido, pois possuem regiões hidrofóbicas devido a resíduos de aminoácidos hidrofóbicos.

A reologia de interface é uma maneira indireta de se obter estas informações, determinando a taxa e a razão nas quais as proteínas são adsorvidas. As interações entre proteínas e outros componentes na fase líquida que aumentam o peso molecular total, diminuem a adsorção, enquanto que outras interações afetam a atividade na interface. Medidas da reologia de

interface são ainda consideradas por muitos pesquisadores uma maneira de entender o mecanismo de formação e estabilidade da bolha (Grigoriev et al, 2007).

Em alguns casos foram encontradas correlações diretas entre o aumento da viscoelasticidade na interface e um aumento da estabilidade contra a coalescência. Demonstrou-se ainda que a adição de polissacarídeos pode modificar a reologia da interface e a tensão interfacial, dependendo de como interagem com as proteínas presentes (Murray, 2007 ; Turgeon, et al., 2007; Erni et al., 2008).

1.8.2. Tixotropia

O fenômeno da tixotropia pode ser definido como o aumento da viscosidade quando o produto está em repouso, e uma diminuição da viscosidade quando submetido a uma tensão constante. Através da tixotropia podemos entender como se comporta a microestrutura do material e seu efeito na reologia do mesmo. O termo microestrutura pode ser associado em sistemas tixotrópicos à distribuição espacial das bolhas e partículas. Tixotropia em muitos alimentos pode ser descrita pelo fenômeno de transição de gel para sol (Steffe, 1996; Barnes, 1997, Costa, 2006).

A tixotropia irreversível, chamada de reomalaxia ou reodestruição é comum em alimentos, e pode ser um fator determinante no momento da análise do comportamento do alimento. Muitos alimentos com adição de amido, como por exemplo, papinhas de bebê, são viscosos durante seu armazenamento e demonstram tixotropia irreversível, quando submetidos à agitação antes do consumo. Mudanças químicas como retrogradação do gel,

formam uma estrutura fraca durante o armazenamento, que pode ser facilmente desfeita com o movimento (Steffe, 1996; Costa, 2006).

1.8.3. Reopexia

Reopexia ou Anti-Tixotropia é o fenômeno inverso a tixotropia. No caso de materiais que apresentam esta propriedade quando submetidos a uma tensão ou fluxo o material se estrutura e quando em repouso tende a se desestruturar. O comportamento em função do tempo apresenta um produto mais viscoso após o cisalhamento quando analisadas as curvas de fluxo obtidas através de ensaios rotacionais (Barnes, 1997; Rao, 1999).

1.9. Objetivo

Estudar sistemas aerados (espumas) do tipo *marshmallow* onde será considerado o melhor hidrocolóide a ser utilizado através de características estruturais, reologia oscilatória e rotacional, comparando *marshmallows* formulados com vida de prateleira prolongada aos produtos existentes no mercado nacional.

As características da interface das bolhas formadas quando da aeração da espuma como tamanho, forma e composição do filme influenciam tanto na estabilidade como na vida de prateleira do produto. A identificação da melhor característica de interface, em função do hidrocolóide utilizado, levará à formulação de produtos mais estáveis. O desenvolvimento de uma formulação com maior vida de prateleira mostra-se de interesse para a indústria e para os segmentos de chocolate e confeitaria artesanal.

1.10. Materiais e métodos

A Figura 4 ilustra as diversas etapas do preparo do *marshmallow*, desde a produção da calda de açúcar (a e b), adição da clara em pó (c) , mistura até o batimento final (d e e) e o produto pronto(f).

Figura 4 – etapas da produção de *marshmallow* desde a preparação da calda de açúcar ao produto final

Uma das receitas tradicionais de *marshmallow* é preparada com 4 claras batidas em neve, adicionadas de uma calda feita de 400 g de açúcar, 160 g de xarope de glicose e 60 g de água. Após a formação da espuma são adicionadas 5 g de gelatina previamente intumescida e baunilha. A espuma formada é colocada para descansar por 10 horas e depois cortada e coberta com chocolate (Smith, 1972).

1.10.1. **Formulação de espumas tipo *marshmallow***

1.10.1.1. **Parte Experimental**

Após avaliação reológica de produtos disponíveis no mercado da cidade de São Paulo (CAPÍTULO 2), foram preparadas nove formulações de *marshmallow*, a fim de se estudar a melhor proporção entre a gelatina e a albumina no que se refere a estabilidade do sistema, para posteriormente substituir parte desta gelatina pela goma guar e verificar como o hidrocolóide influencia na estabilidade do produto final (CAPÍTULOS 3). Finalmente, foi adicionado ao sistema padrão, a goma carragena, que se mostrou mais eficiente como agente estabilizador de espuma (CAPÍTULOS 4 e 5).

A partir da formulação apresentada na Tabela 1 nove formulações de *marshmallow* foram preparadas utilizando albumina de ovo e gelatina como proteína, em diferentes concentrações, como mostra a Tabela 2.

As formulações foram preparadas de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 1, dissolvendo-se a temperatura ambiente, sacarose em água, adicionando-se xarope de glicose 42DE (Tradal Brasil, São Paulo) e xarope de frutose (Corn Products, São Paulo). A matriz de açúcar foi mantida em ebulição por cinco minutos. A albumina (clara de ovo desidratada) fornecida pela empresa Kaytonas (Mogi da Cruzes, Brasil), gelatina 150 Bloom pela Gelita do Brasil S/A (Cotia, Brasil). Após a adição de cada proteína o sistema foi homogeneizado antes da adição de um novo ingrediente (baixa velocidade e tempo suficientes para criar uma fase única e homogênea), e finalmente o sistema foi aerado por 15 minutos em alta rotação em uma batedeira planetária Kitchen Aid e mantido em recipientes plásticos até o momento da análise em temperatura controlada de 20 °C e umidade relativa de 60%.

Tabela 1 – Matriz de açúcar e concentração de proteína na formulação padrão

Ingrediente	% p
Sacarose	50 %
Xarope de glicose	15 %
Xarope de frutose	15 %
Proteína	2 %
Água	18 %

A partir da formulação padrão (Tabela 1), foi elaborada uma nova tabela (Tabela 2), variando-se as concentrações de gelatina e albumina a fim de estudar como a concentração de cada proteína individualmente e a concentração total de proteínas presentes no sistema interfeririam na estabilidade do produto final.

Tabela 2 – Formulações contendo albumina e gelatina

Amostra	%p gelatina	%p albumina
1	0,5	0,5
2	1,5	1,5
3	0,5	1,5
4	1,5	0,5
5	0	1
6	2	1
7	1	0
8	1	2
9	1	1

A amostra 3 (definida como padrão) foi escolhida para seguir como base para as 5 formulações preparadas com a goma guar utilizada na substituição da gelatina (Tabela 3). A goma guar fornecida pela Doce Aroma (São Paulo, Brasil) foi adicionada a formulação após a adição das proteínas ao sistema, que foi homogenizado em baixa rotação e depois levado a alta rotação por 15 minutos. O teor de gelatina presente na formulação foi gradualmente

substituído pela goma guar até que toda a gelatina presente fosse substituída pela goma guar.

Tabela 3 – Formulações contendo albumina, gelatina e goma guar preparadas a partir da formulação 3 da Tabela 2

Amostra	%p gelatina	%p goma guar
1	0	0,5
2	0,1	0,4
3	0,2	0,3
4	0,3	0,2
5	0,4	0,1

A Tabela 4 apresenta a formulação final com goma κ -carragena fornecida pela Danisco (São Paulo, Brasil) adicionada do mesmo modo que a goma guar a formulação. O percentual adicionado de goma carragena é calculado em função do peso total do sistema, ou seja, para 100g de formulação 0,3 g de goma carragena são adicionadas.

Tabela 4 – Formulações contendo albumina, gelatina e goma carragena

Ingredientes	%p
Sacarose	50 %
Xarope de glicose	15 %
Xarope de frutose	15 %
Albumina	1,5 %
Gelatina	0,5 %
Goma carragena	0,3 %
Água	18 %

Foram realizados ensaios reológicos para avaliar a estabilidade das formulações conforme metodologia indicada posteriormente. O Capítulo 2 apresenta os resultados obtidos para as amostras de mercado, o Capítulo 3 apresenta os resultados para amostras com variação de proteína (gelatina e albumina) e a substituição da gelatina pela goma guar. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para a interface das formulações contendo goma guar, goma xantana e goma carragena. O capítulo 5 apresenta os ensaios finais de estabilidade para a formulação com goma carragena.

1.11. Referências

ADAMS, S.; FRITH, W.J.; STOKES, J.R. Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgels suspensions. **Journal of Rheology**, v.48, n.6, p.1195-1213, 2004.

AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G.O.; AOKI, H.; SASAKI, Y. Characterization and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™). Part 1. Controlled maturation of Acacia senegal var. senegal to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.3, p.319-328, 2007.

ASHURST, P.R., ed. **Food flavoring**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 459p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS e DERIVADOS. **Estatística**. Disponível em: http://www.abicab.org.br/index_home.htm. Acesso em: 24 ago. 2009.

BARNES, H.A. Thixotropy: a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.70, p.1-33, 1997.

BUSSO, M.; VISCHI, C. **O chocolate tentações e prazeres**. Lisboa: LISMA, 2005.195p.

CAMPBELL, G.M.; MOUGEOT, E. Creation and characterisation of aerated food products. **Trends in Food Science & Technology**, v.10, p.283-296, 1999.

CAPITANI, C.; PEREZ, O.E.; PACHECO, B.; TERESA, M.; PILOSOFF, A.M.R. Influence of complex carboxymethylcellulose on the thermostability and gelation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1344-1354, 2007.

CHANG, Y.; HARTEL, R.W. Measurements of air cell distribution in dairy foams. **International Dairy Journal**, v.12, p.463-472, 2002.

CHAVEZ-MONTES, B.E.; CHOPLIN, L.; SCHAER, E. Rheological characterization of wet food foams. **Journal of Texture Studies**, v.38, p.236-252, 2007.

CHO, J.; HEUZEY, M.; BÉGIN, A.; CARREAU, P.J. Chitosan and glycerophosphate concentration dependence of solution behaviour and gel point using small amplitude oscillatory rheometry. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.936-945, 2006.

CHOI, Y.H.; LIM, S.T.; YOO, B. Measurement of dynamic rheology during ageing of gelatine-sugar composites. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.935-945, 2004.

ÇELİK, I.; YILMAZ, Y.; ISIK, F.; USTUN, O. Effect of soapwort extract on physical and sensory properties of sponge cakes and rheological properties of sponge cake batters. **Food Chemistry**, v.101, p.907-911, 2007.

COSTA, M. Entenda o que é a tixotropia. In: CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - CRQ-IV. **Informativo CRQ-IV**. set/out. 2006. p.10-11.

DALGLEISH, D.G. Food emulsions: their structure and structure foaming properties. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.415-422, 2006.

DAMODARAN, S.; ANAND, K.; RAZUMOVSKY, L. Competitive adsorption of egg white proteins at the air-water interface: direct evidence for electrostatic complex formation between lysozyme and other egg proteins at the interface. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.872-876, 1998.

DARIS, D.P.; PADILHA, F.; VALDUGA, E. Avaliação da estabilidade de recheios de bombons de brigadeiro e coco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, Recife, 2004. **Anais**. Recife: SBCTA, 2004. abstr.395. 1 CD-Rom.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Effect of surfactant composition on aeration characteristics and stability of foams in aerated food products. **Journal of Food Science**, v.67, n.8, p.3080-3096, 2002.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Texture and stability of aerated food emulsions: effects of buoyancy and Ostwald ripening. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.169–175, 2004.

ERNI, P.; FISCHER, P.; HERLE, V.; HAUG, M.; WINDHAB, E.J. Complex interfaces and their role in protein-stabilized soft materials. **ChemPhysChem**, v.9, p.1833–1837, 2008.

FERNANDEZ, P.P.; MARTINO, M.N.; ZARITSKY, N.E.; GUIGNON, B.; SANZ, P.D. Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.507-515, 2007.

FISCHER, P.; ERNI, P. Emulsion drops in external flow fields: the role of liquid interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.196–205, 2007.

FOEGEDING, E.A.; LUCK, P.J.; DAVIS, J.P. Factors determining the physical properties of protein foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.284-292, 2006.

GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E.; RAO, M.A. The rheology of colloidal and non colloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, p.11-20, 2007.

GLASER, L.A.; PAULSON, A.T.; SPEERS, R.A.; YADA, R.Y.; ROUSSEAU, D. Foaming behaviour of mixed bovine serum albumin-protamine system. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.495-506, 2007.

GOETZ, J.; BALZER, H.; HINRICHS, R. Characterisation of the structure and flow behaviour of model chocolate systems by means of NMR and rheology. **Applied Rheology**, v.15, n.2, p.98-111, 2005.

GRIGORIEV, D.O.; DERKATCH, S.; KRAGEL, J.; MILLER, R. Relationship between structure and rheological properties of mixed BSA/ Tween 80 adsorption layers at the air/water interface. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.823-830, 2007.

IGNÁCIO, R.M. **Formulação e reologia de emulsões tipo maionese**. São Paulo, 2005. 75p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

INTERNATIONAL CONFECTIONERY ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.international-confectionery.com/articles/8-candy%20acesso%2024-08-2009>. Acesso em: 24 ago. 2009.

KOKINI, J.; VAN AKEN, G. Discussion session on food emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.438-445, 2006.

KOZLOV, P.V.; BURDYGINA, G.I. The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification. **Polymer**, v.24, p.651-666, 1983.

KRUGER, C. Azucar. In: BECKETT, S.T., ed. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Acibria, 1994. p.33-50.

LANNES, S.C.S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates**. São Paulo, 1997. 175p. Tese de Doutorado- Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

LAWRENCE, D.V.; ASHWOOD, D.G. The flavoring of confectionery and bakery products. In: ASHURST, P.R., ed. **Food flavorings**. 3.ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. p.229-265.

LENNOX, S. Gelatin alternatives in gummi confections. **Manufacturing Confectioner**, v.82, n.5, p.65–72, 2002.

MANLEY, D.J.R. **Technology of biscuits, crackers and cookies**. 3.ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2000. 499p. (Woodhead publishing in food science and technology).

MEZZENGA, R.; FOLMER, B.M.; HUGHES, E. Design of double emulsions by osmotic pressure tailoring. **Langmuir**, v.20, p.3574–3582, 2004.

MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery: science and technology**. Westport: AVI, 1970. 624p.

MIQUELIM, J.N. **Avaliação reológica e físico-química de bombons recheados com preparado de morango, laranja e maracujá em base açúcar fondant, gordura hidrogenada e chocolate branco**. São Paulo, 2006. 92p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

MLEKO, S.; KRISTINSSON, H.G.; LIANG, Y.; GUSTAW, W. Rheological properties of foams generated from egg albumin after pH treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v.40, p.908–914, 2007.

MÜLLER-FISCHER, N.; WINDHAB, E.J. Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device within a wide static pressure range. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.263, p.353–362, 2005.

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

MURRAY, B.S. Stabilization of bubbles and foams. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.232–241, 2007.

NARCHI, I.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Effect of protein–polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.188–201, 2009.

NEBESNY, E.; ZYZELEWICZ, D.; MOTYL, I.; LI, Z. Properties of sucrose-free chocolates enriched with viable lactic acid bacteria. **European Food Research and Technology**, v.220, p.358-362, 2005.

OLIVARES, M.L.; PEIROTTI, M.B.; DEIBER, J.A. Analysis of gelatin chain aggregation in dilute aqueous solutions through viscosity data. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.1039-1049, 2006.

ONESIPPE, C.; LAGERGE, S. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.337, p.61–66, 2009.

PERESSINI, D.; SENSIDONI, A.; POLINI, C.M.; GABRIELE, D.; MIGLIORI, M.; CINDIO, B. Filled snacks production by co-extrusion-cooking. Part 3. A rheological-based method to compare filler processing properties. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.227–240, 2002.

PÉREZ, O.E.; WARGON, V.; PILOSOFF, A.M.R. Gelation and structural characteristics of incompatible whey proteins/hydroxypropylmethylcellulose mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.966-974, 2006.

PIAZZA, L.; GIGLI, J.; BULBARELLO, A. Interfacial rheology study of espresso coffee foam structure and properties. **Journal of Food Engineering**, v.84, p.420–429, 2008.

RAIKOS, V.; CAMPBELL, L.; EUSTON, S.R. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. **Food Research International**, v.40, p.347-355, 2007.

RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 433p.

RICHMOND, W. Hard candy manufacturing methods and formulas. **Manufacturing Confectioner**, v.84, n.2, p.35-48, 2004.

ROBERTS, G.P.; BARNES, H.A. CAREW, P. Modelling the flow behavior of very shear-thinning liquids. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.5617–5623, 2001.

McCANCE, R.A.; ROE, M.A.; FINGLAS, P.M.; CHURCH, S.M., eds. **McCance and Widdowson's the composition of foods**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. 489p.

ROMOSCANU, A.I.; MEZZENGA, R. Cross linking and rheological characterization of adsorbed protein layers at the oil-water interface. **Langmuir**, v.21, p.9689-9697, 2005.

ROSENBLUM, M. **Chocolate**: uma saga agrídoce preta e branca. Rio de Janeiro: Rocco, 2006. 381p. (Prazeres e sabores).

SEGTMAN, V.H.; ISAKSSON, T. Temperature, sample and time dependent structural characteristics of gelatin gels studied by near infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v.18, p.1–11, 2004.

SINGH, H.; TAMEHANA, M.; HEMAR, Y.; MUNRO, P.A. Interfacial compositions, microstructures and properties of oil-in-water emulsions formed with mixtures of milk proteins and k-carrageenan. 1. Sodium caseinate **Food Hydrocolloids**, v.17, p.539–548, 2003.

SKURTYNS, O.; BOUCHON, P.; AGUILERA, J.M. Formation of bubbles and foams in gelatin solutions within a vertical glass tube. **Food Hydrocolloids**, v.22, p.706–714, 2008.

SMITH, W.H. **Biscuits, crackers and cookies**: technology, production and management. London: Applied Science Publishers, 1972a. v.1, 737p.

SMITH, W.H. **Biscuits, crackers and cookies**: recipes and formulations. Cornell: Applied Science Publishers, 1972b. v.2, 358p.

SOLER, M.P.; QUEIROZ, M.B.; VEIGA, P.G. Desenvolvimento de recheio para bombons utilizando frutas tropicais. I. Manga. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v.26, p.119-126, 1996.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.

TOMOTANI, E.J.; VITOLO, M. Production of high fructose syrup using immobilized invertase in a membrane reactor. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.662-667, 2007.

TURGEON, S.L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein–polysaccharide complexes and coacervates. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.166-178, 2007.

WEI, Y.P.; WANG, C.S.; WU, J.S.B. Flow properties of fruit fillings. **Food Research International**, v.34, p.377–381, 2001.

WHYMPER, R. **Cocoa and chocolate**: their chemistry and manufacture. 2.ed. London: J. & A. Churchill, 1921. 560p.

YANES, M.; DURAN, L.; COSTELL, E. Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behaviour and sensory properties of milk beverages model system. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.605-611, 2002.

YOUNG, N.W.G.; KAPPEL, G.; BLADT, T. A polyuronan blend giving novel synergistic effects and bake-stable functionality to high solids soluble fruit fillings. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.407-418, 2003.

Capítulo 2

AVALIAÇÃO DE ESPUMAS TIPO *MARSHMALLOW* PRESENTES NO MERCADO NACIONAL

Resumo

Espumas são sistemas coloidais podendo ser definidas como produtos que contém uma fase gasosa estabilizada em uma matriz. Alimentos com características de espumas, como sorvete, *marshmallow*, *chantilly* e mousses têm sua estabilidade e comportamento ligados à microestrutura da espuma formada, que depende entre outras da distribuição da fase gasosa e do tamanho das bolhas presentes. Este capítulo teve por objetivo avaliar espumas tipo *marshmallow* comercializadas no mercado nacional no que se refere à atividade de água, teor de proteína presente nas formulações e comportamento reológico para se obter um padrão de comportamento. A determinação do teor de proteína foi feita através do método Micro Kjeldahl, e atividade de água pelo higrômetro Novasina-AW, à temperatura de 25°C. Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro de placas Haake Mars, com módulo Rheoscope, analisando através de curvas de amplitude e frequência o comportamento do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G''). Foram avaliados 4 produtos sendo que 3 apresentaram teores de proteína condizentes com formulações presentes na literatura de 1 a 2 %, e um deles abaixo deste valor (0,5 %) , neste caso os ingredientes levantados no rótulo do produto mostraram que sua formulação esta baseada principalmente no uso de carboidratos e gomas com pequena adição de albumina ou gelatina que seriam as proteínas mais utilizadas. Os valores de atividade de água encontrados foram condizentes com a validade dos produtos constante nos rótulos, pois os valores entre 0,6 e

0,7 foram determinadas para produtos com data de validade mais longas, acima de 3 meses, e acima de 0,7 foram encontradas em produtos com validade abaixo de 30 dias. Os valores de tensão limite (*yield stress*) encontrados foram condizentes com a validade e estabilidade dos produtos, quanto maior o *yield stress* maior a validade do produto.

2. Introdução

Segundo a definição da ANVISA (2005), bombom é o produto constituído por massa de chocolate ou por um núcleo formado de recheio recoberto por uma camada de chocolate ou glacê. Podem ser classificados de acordo com a sua composição ou apresentação como bombons recheados, quando contém em seu núcleo qualquer tipo de recheio, entre outras classificações (Miquelim, 2006), sendo produzidos pelo preenchimento de moldes pelo chocolate, seguido pelo resfriamento e desmoldagem, ou ainda através da cobertura de um centro de recheio moldado anteriormente, por uma fina camada de chocolate (Minifie, 1970). Este método pode ser utilizado para o *marshmallow*, que têm a característica de um recheio de textura mais firme.

O *marshmallow* pode ser definido como uma espuma, ou seja, um produto que contém uma fase gasosa estabilizada em uma matriz (Chang, 2002). A aeração do produto altera sua reologia permitindo que aqueles que eram fluidos inicialmente, possam ser moldados (Campbell & Mougeot, 1999). O conhecimento da reologia e das mudanças reológicas pelas quais passa o produto são importantes para controlar e aperfeiçoar processos, aumentando a qualidade (Peressini et al., 2002). O tamanho da partícula (bolha) e como esta está dispersa tem influência significativa no comportamento reológico (Adams et al., 2004).

Gomas, hidrocolóides e polissacarídeos são algumas das designações de materiais que têm a capacidade de aglutinar ou gelificar sistemas aquosos. As diferentes gomas dão características próprias de fluidez e viscosidade ao recheio. As gomas interagem com o amido e o açúcar, modificando essas diferentes propriedades (Wei et al., 2001; Lennox, 2002). Gomas ou polissacarídeos são utilizados na indústria alimentícia principalmente devido as características de textura que conferem aos produtos, como agentes espessantes e gelificantes.

A complexação de uma proteína por um polissacarídeo previne a desnaturação da proteína, isto pode ser explicado pela imobilização da molécula de proteína em um complexo, principalmente devido às interações eletrostáticas (Capitani et al, 2007). Geralmente, proteínas sozinhas não promovem a estabilização da espuma, sendo necessária a adição de um polissacarídeo (Narchi et al, 2007). Produtos ou sistemas proteína- açúcar como o *marshmallow* contém em sua composição albumina que auxilia na aeração (Müller-Fischer & Windhab, 2005, Foegeding et al, 2006). Formação e estabilidade de espumas são as características funcionais mais importantes da albumina proveniente da clara de ovo, com infinitas aplicações na indústria de alimentos (Mleko et al, 2006).

Reologicamente falando, estas propriedades viscoelásticas podem ser quantificadas pelos parâmetros G' (módulo elástico) e G'' (modulo viscoso) (Al-Assaf et al, 2007). Medidas feitas utilizando-se o teste oscilatório do reômetro permitem caracterizar o comportamento dos materiais estudados através de G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso). A variação de frequência entre 0,1 e 10 Hz é utilizada normalmente para medir as propriedades viscoelásticas

(Peressini et al., 2002; Adams et al., 2004). O teste rotacional permite a caracterização do fluido através das curvas de tensão e viscosidade, demonstrando as características do seu comportamento, quando submetido à determinada taxa de cisalhamento (Adams et al., 2004). O teste rotacional prevê o comportamento do fluido quando em sistemas complexos, como extrusoras, misturadores e dosadores (Roberts et al., 2001; Miquelim, 2006). Valores de tensão limite (*yield stress*), a máxima tensão aplicada ao produto antes de sua desestruturação, podem ser obtidos tanto por ensaios oscilatórios com rotacionais e correlacionados a vida de prateleira do produto.

2.1. Material e Métodos

Foram adquiridos no mercado ou solicitados aos fabricantes os produtos a serem avaliados: 12 unidades de Dan Top (Chocolates Dan Top Fiorentina Ltda), 15 unidades de Nhá Benta (Chocolates Copenhagen Ltda), 500g de Marshmallow (Industrial e comercial MARVI Ltda) e 500 g de pó para Marshmallow (Arco Íris Brasil Indústria e Comércio de produtos alimentícios Ltda). Os reagentes utilizados nas análises de proteína eram todos de grau analítico.

2.1.1. Análise Físico-Química

2.1.1.1. Proteínas

A determinação de proteínas foi feita através do método Micro – Kjeldahl. O método consiste na determinação do nitrogênio total presente nas

amostras utilizando o fator de multiplicação 6,25. Os ensaios foram feitos em triplicata (Instituto Adolfo Lutz, 1976).

2.1.1.2. pH

As medidas de pH foram efetuadas em pHmetro digital modelo HD8602, marca Delta Ohm, em triplicata. O pH foi medido por imersão direta do eletrodo nas amostras.

2.1.1.3. Atividade de água

As medidas foram feitas nas formulações padrão (amostras de mercado) imediatamente após o recebimento das mesmas. O equipamento utilizado para a determinação foi higrômetro NOVASINA-AW, na temperatura de 25 °C.

2.1.1.4. Reometria

As determinações reológicas foram realizadas em um reômetro de placas com teste rotacional e oscilatório, marca Haake Mars – modular advanced, com um sensor tipo cone $\varnothing$ 35 mm, θ 2°. Os resultados foram analisados pelo software Haake Rheowin 6.0 em computador acoplado ao equipamento.

O equipamento também possui o módulo Rheoscope, desenvolvido para o sistema, com microscópio óptico com aumento de 20x. Com o módulo foi avaliada a estrutura microscópica das amostras e as propriedades reológicas simultaneamente. Os dados reológicos e ópticos foram monitorados *on line*, durante os ensaios, salvos e exportados em diferentes formatos para análise posterior.

Os ensaios rotacionais foram realizados com variação na taxa de cisalhamento de 0,1 a 50 s⁻¹, por 600 segundos. Foram realizados ensaios

oscilatórios de variação de frequência de 0,1 a 100 Hz com tensão constante de 1000 Pa por 600 segundos; variação de amplitude com frequência constante de 1 Hz, e variação da tensão de 5 a 1000 Pa, por 600 segundos. A curva de tensão em função do tempo foi obtida com frequência constante de 0,1 Hz, com tomada de pontos por 360 segundos.

As medidas de tixotropia foram realizadas de 3 maneiras. Os ensaios rotacionais foram realizados em dois passos: 1) curva de fluxo e viscosidade sob tensão controlada e variação na taxa de cisalhamento de 0,1 a 50 s^{-1} , por 180 segundos; 2) curva de fluxo e viscosidade sob tensão controlada e variação na taxa de cisalhamento de 50 a 0,1 s^{-1} , por 180 segundos. Os ensaios oscilatórios foram realizados em 3 passos: 1) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 2) oscilação sob frequência constante de 50 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 3) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 360 s. Foi utilizada uma metodologia combinada entre ensaio rotacional e oscilatório, a sequência de operações seguiu 3 passos: 1) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 2) cisalhamento constante de 50 s^{-1} , 180 s; 3) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 360 s.

Os valores de tixotropia foram calculados através do software Haake Rheowin versão 6.0. A porcentagem de recuperação foi calculada com base no último valor de G' obtido pelo passo 1 do ensaio e no primeiro valor obtido no passo 3 do ensaio, tanto para a metodologia onde só o ensaio oscilatório foi feito, como para quando foi utilizada a metodologia combinada entre oscilatório e rotacional.

2.2. Resultados e Discussão

Através dos dados obtidos das avaliações foi possível identificar um padrão para posterior comparação com as formulações a serem desenvolvidas e assim determinar quais dentre os vários hidrocolóides a serem testados será aquele com melhor resultado quando comparado com o padrão.

Os produtos avaliados continham basicamente em sua formulação, conforme o rótulo: Dan Top albumina, goma agar e carboximetilcelulose; Nhá Benta, albumina, goma xantana e goma carragena; Marshmallow Marvi, goma guar; Marshmallow Arcolor, albumina e combinação de amidos não declarados.

2.2.1. Atividade de água

A medida de atividade de água para os produtos de mercado foi feita em triplicata e em uma única data. Não foram realizados ensaios em função do tempo, pois cada amostra recebida tinha uma data de fabricação diferente, não permitindo assim a avaliação dos produtos em função do tempo de fabricação. Foi possível somente inferir sobre a relação entre a atividade de água de cada produto e sua vida de prateleira de acordo com o informado na embalagem por cada fabricante.

O chocolate e alguns produtos de confeitaria são reconhecidos como microbiologicamente estáveis e seguros devido à sua atividade de água intermediária. Formulações contendo altas concentrações de açúcar, gelatina ou polissacarídeos tendem a ter atividade de água entre 0.7 e 0.8 à temperatura de 22 °C. O valor da atividade de água pode decair em função do

tempo devido a perda de água para o meio, fazendo com que o produto em questão apresente textura mais firme (Baylis et al., 2004).

Os produtos de mercado avaliados apresentaram valores de atividade de água conforme Tabela 5.

Tabela 5- Valores médios de atividade de água a 25 °C e pH para os produtos Nha Benta e Dan Top

<i>Produto</i>	<i>Arcolor</i>	<i>Nhá Benta</i>	<i>Marvi</i>	<i>Dan Top</i>
Aa a 25 °C	0,788	0,695	0,660	0,570
pH a 25 °C		5,95		6,10

De acordo com o fabricante, o Marshmallow Arcolor tem vida de prateleira de 3 dias à temperatura ambiente após o a mistura do pó com água, a Nhá Benta de 60 dias, o Dan Top de 6 meses e o Marvi de 9 meses. Não foram observados bolores ou fungos visíveis em nenhum dos produtos armazenados em temperatura controlada de 20 °C e umidade constante de 60%; mesmo após seu prazo de validade, foi observada uma alteração na estrutura da espuma. Para o produto Arcolor ocorreu completa quebra da espuma formada, com separação de fases; para os produtos Nhá Benta, Marvi e Dan Top houve alteração de uma textura macia para um produto com características elásticas. No caso do Dan Top o produto apresentou aspecto de “borracha”.

O teor de umidade e como esta água se organiza em níveis microscópicos têm influência significativa na forma macroscópica observada. A

água interage com os polímeros (polissacarídeos) presentes na formulação dando maior flexibilidade ao produto (Cornillon & Salin, 2000). Fatores como pH e altas concentrações de açúcar, conferem ao produto atividade de água intermediária, prevenindo a contaminação por microorganismos (Leitão, 1987; Bailys et al., 2004).

2.2.2. Teor de Proteína

O teor de proteína dos produtos de mercado foi determinado através do método Micro Kjeldhal, em triplicata. Os valores apresentados na Tabela 6 são valores médios.

Tabela 6 - Valores médios de teor de proteína

<i>Produto</i>	<i>Arcolor</i>	<i>Nhá Benta</i>	<i>Marvi</i>	<i>Dan Top</i>
Teor de Proteína %	1,30 ± 0,27	0,88 ± 0,15	0,00 ± 0,00	0,97 ± 0,22

Para todos os produtos os valores encontrados foram ao redor de 1%, exceto para o produto Marvi que, de acordo com o fabricante, não contém proteína em sua formulação.

O teor de proteína, no caso a albumina, em sinergia com as gomas presentes nas formulações, tem influência na estabilidade da espuma e na vida de prateleira do produto (Campbell & Mougeot, 1999). A complexação da proteína pelos polissacarídeos é responsável por sua distribuição ao redor das bolhas, mantendo a tensão interfacial entre a fase gasosa e líquida, evitando

assim os fenômenos de coalescência e cremagem (Kokini & van Aken, 2006; Foegeding et al., 2006; Glaser et al., 2007).

Em formulações contendo albumina na concentração de 1% e pH próximo de 5,0, o uso de hidrocolóides aumenta a estabilidade da espuma (Chavez-Montes et al., 2006; Glaser et al., 2007). O uso de albumina acima de 2% para formação de espuma faz com que esta desestabilize mais facilmente (Foegeding et al., 2006).

2.2.3. Reologia

Os estudos reológicos podem ser realizados de duas maneiras, através do teste rotacional onde uma força ou tensão de cisalhamento é aplicada sobre a amostra, caracterizando a mesma quanto à sua viscosidade e comportamento em fluxo. Testes oscilatórios têm uma vantagem sobre os rotacionais, pois não ocorre a destruição da amostra, os ensaios são realizados aplicando uma oscilação sobre a amostra simulando o estado estacionário, com isso além de caracterizar o comportamento é possível ainda avaliar a estabilidade do produto em relação aos seus ingredientes e fazer o estudo da vida de prateleira (Steffe, 1996; Rao, 1999; Chavez-Montes et al., 2006; Lizarraga et al., 2006).

O estudo reológico através de ensaios oscilatórios são largamente utilizados em alimentos, auxiliando no entendimento do seu comportamento. Os equipamentos utilizados para ensaios oscilatórios são mais sensíveis fornecendo maiores informações sobre como cada ingrediente adicionado à formulação afeta o produto. É uma ferramenta importante na avaliação de

novos produtos em desenvolvimento e no estudo da sua estabilidade e vida de prateleira (Rao, 1999).

Eles podem ser conduzidos através dos ensaios de variação de amplitude com deformação e frequência constantes, variando a tensão; varredura de frequência sob tensão constante e com a informação da região de comportamento viscoelástico, realizando estudos em função do tempo (Steffe, 1996, Rao, 1999, Hohler & Cohen-Addad, 2005, Munizaga-Tabilo & Barbosa – Canovas, 2005).

Os ensaios de amplitude foram realizados em triplicata e os valores médios, utilizados para análise dos dados. Foram conduzidos em frequência de 1 Hz e variação de tensão de 5 a 1000 Pa, permitindo determinar a região viscoelástica e obtendo uma informação importante, o valor de tensão limite ou *yield stress*, sendo este o valor de tensão máxima aplicada sobre o produto antes do início de sua desestruturação, ou seja, alteração na estrutura ou rompimento das bolhas, no caso de espumas como marshmallow. O *yield stress* pode ainda ser definido como a menor tensão necessária para que ocorra o início do movimento das estruturas (Munizaga-Tabilo & Barbosa – Canovas, 2005). As curvas obtidas estão apresentadas na Figura1. Os dados foram comparados com as curvas de viscosidade *versus* tensão obtidas através de ensaios rotacionais, nas mesmas condições para ilustrar que o valor de *yield stress* pode ser determinado de ambas as maneiras. O *yield stress* corresponde ao valor de tensão onde ocorre a quebra da curva (Adams, et al., 2004; Munizaga-Tabilo & Barbosa – Canovas, 2005; Romoscanu & Mezzenga, 2006; Lau & Dickinson, 2007).

A Figura 5 mostra as duas fases do ensaio, e como as bolhas presentes na espuma estão estruturadas (Figura 6), antes e após o *yield stress*.

Figura 5 – curvas de amplitude e viscosidade vs tensão para as amostras Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marvi (d).

O Marshmallow Arcolor foi o que apresentou menor valor de *yield stress* (20,16 Pa), seguido do Dan Top (26,65 Pa) e Nhá Benta (77,47 Pa). O Marshmallow Marvi não apresentou a quebra característica da curva, como também foi o único produto avaliado que apresentou predominância de comportamento viscoso ($G'' > G'$). Isto pode ser explicado pelo fato de que o mesmo apresenta menor concentração de bolhas, menor incorporação de ar, do que os demais produtos, sendo mais estável em sua estrutura e com maior vida de prateleira. Por não apresentar proteína em sua formulação ele apresenta aspecto de um creme e não de espuma, com comportamento de pseudo-líquido (Adams et al., 2004; Foegeding et al., 2006; Romoscanu & Mezzenga, 2006; Sagalowicz et al., 2006; Lau & Dickinson, 2007).

Açúcares e polissacarídeos (gomas) não têm afinidade pela interface gás – líquido, mas aumentam a interação das proteínas presentes levando ao desenvolvimento de uma multicamada protéica coesa. Esta interação leva à formação de uma espuma mais estável (Herceg et al., 2007).

Figura 6 – Microscopia das amostras durante o ensaio de Amplitude, sendo que as figuras a esquerda representam a amostra antes do ponto de Yield Stress e a direita após este ponto, para os produtos Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marvi (d)

Pode-se observar na Figura 6 que em todos os ensaios, a estrutura das bolhas praticamente não se altera após o *yield stress*, o que ocorre é um deslocamento em relação a sua posição inicial, caracterizando o início do movimento. Após algum tempo submetido a tensões acima do valor de *yield stress*, o deslocamento das bolhas irá provocar fenômenos como a floculação e *Ostwald Ripening*.

Apesar da vida de prateleira do Dan Top ser maior, a Nhá Benta apresentou o maior valor de *yield stress*, o fato pode ser explicado pela forma como o ar incorporado na espuma está disperso, formando maior número de bolhas, mas com diâmetro menor. Bolhas menores dão maior estabilidade ao produto, o uso de goma xantana e carragena na sua formulação provavelmente são as responsáveis por este efeito (Yanes et al., 2002; Dutta et al, 2004; Totosaus et al., 2005; Chavez- Montes, 2006, Foegeding et al, 2006; Genovese et al., 2007).

Espera-se que quanto maior a vida de prateleira, maior o *yield stress*. De acordo com as informações dos fabricantes o Dan Top tem maior vida de prateleira que a Nhá Benta, mas esta apresentou maior *yield stress*. A explicação para estes valores é de que a validade do produto informada pelos fabricantes se refere, não só a estabilidade do produto, mas a sua segurança microbiológica. O produto Nhá Benta quanto à espuma formada permanece estável por mais tempo do que o prazo de validade informado, mas devido as suas características de formulação e produção artesanal, ele deixa de ser seguro para consumo após este prazo.

O *Marshmallow* Arcolor apresentou o menor valor. A maior concentração de albumina e ausência de hidrocolóides que auxiliam na sustentação da

espuma são os fatores que melhor explicam o fato (Foegeding et al., 2006, Genovese et al., 2007; Lau & Dickinson, 2007).

O uso de hidrocolóides tem importante efeito na formação da camada interfacial. O efeito pode não só ser o de rearranjar as proteínas ao redor da interface, mas também o de formar pontes entre estas proteínas. Por formar uma fina camada hidrodinâmica normalmente eletricamente carregada, as proteínas adsorvidas podem estabilizar as bolhas por efeito estérico ou mecanismo eletroestático (Dagleish, 2006; Wooster & Augustin, 2007).

Foi possível determinar qual o comportamento predominante, se o módulo elástico ou de armazenamento (G') ou módulo viscoso ou de dissipação (G'') conforme Figura 7 (Cho et al., 2006).

Figura 7 – Varredura de frequência para os produtos Marshmallow Arcolor (a), Dan Top (b), Nha Benta (c) e Marshmallow Marvi (d)

Para todos os produtos testados o comportamento apresentado foi característico de gel (subida da rampa), com pequena alteração da magnitude de G' e G'' em função do aumento da frequência (Yu et al., 2002). A sobreposição de G' e G'' denota que o produto é estável e reage à variação de frequência como pseudo-sólido, com comportamento de gel (Chavez – Montes, 2006; Perez et al., 2006). Para o Marshmallow Marvi $G'' > G'$, demonstrando um comportamento viscoso com características de pseudo-líquido. Este comportamento é característico de produtos com menor concentração de proteínas em sua composição, ou ausência de proteínas como é o caso (Munizaga-Tabilo & Barbosa-Canovas, 2005; Cho et al., 2006; Capitani et al, 2007, Genovese et al., 2007).

Todos os produtos apresentam dependência de G' e G'' em relação à frequência, sendo $G' > G''$, e quase paralelos, exceto para o marshmallow Marvi que apresentou $G'' > G'$. O comportamento observado coincide com o de géis fracos, que são cadeias fisicamente ligadas formando uma rede (Lizarraga et al., 2006). De acordo com Rao (1999), em géis fracos há uma dependência da frequência devido à existência de processos de relaxação no produto, com pequena diferença entre os módulos G' e G'' .

Géis são produtos diferenciados de outros com igual estrutura de rede. São produtos com pequena quantidade de sólidos dispersa em um líquido, mas que têm a capacidade de se comportar como sólido e ainda assim manter características de um produto fluido (Munizaga-Tabilo & Barbosa-Canovas, 2005).

Todos os produtos testados se mostraram estáveis durante o ensaio de tempo, como mostra a Figura 8. Os valores de tensão não se alteram em função tempo.

Figura 8 - Curva de tempo para os produtos estudados

As curvas observadas durante o ensaio de tensão vs tempo, corroboram a informação de que o Dan Top tem maior vida de prateleira, seguido do Marshmallow Marvi, Nha Benta e Marshmallow Arcolor.

2.2.4. Tixotropia

Alimentos em suspensão como emulsões e espumas, tendem a apresentar tixotropia, que pode ser definida como a capacidade do produto de retornar ao comportamento anterior ao momento em que uma tensão é removida (Steffe, 1996; Rao, 1999; Munizaga-Tabilo & Barbosa – Canovas, 2005).

Medidas usuais de tixotropia são feitas através de ensaios reológicos rotacionais, onde a tensão e viscosidade são determinadas em função de uma

variação na taxa de cisalhamento. As curvas obtidas permitem o cálculo da área de histerese, área abaixo da curva, e a diferença entre as áreas nos dá o valor da tixotropia. Este valor se altera em função do tipo de equipamento e condições específicas de ensaio (Mewis & Bleysen, 1972; Barnes, 1997).

Nesta etapa do trabalho foram comparados os resultados obtidos entre o ensaio rotacional padrão e o ensaio oscilatório, onde em um primeiro passo uma baixa frequência é aplicada, simulando a baixa taxa de cisalhamento, para depois aumentar bruscamente o valor da frequência, simulando altas taxas de cisalhamento, e em seguida aplicar uma baixa frequência novamente.

Altas taxas de cisalhamento tendem a desorganizar a amostra e alterar a sua estrutura, sendo que em produtos tixotrópicos quando esta “tensão” é removida o produto retorna a condição inicial, ou seja, as características de repouso. Pode-se correlacionar estes valores de taxa com a frequência aplicada, pois em baixas frequências o produto estará em seu estado estacionário, e sob altas frequências tende a desestruturar (Mujumdar et al., 2002).

A vantagem do uso de ensaios oscilatórios para caracterizar a tixotropia do produto, vem do fato, de ser possível graficamente observar a recuperação do produto em relação ao seu estado inicial, bem como de observar o tempo necessário para que isto ocorra através da relação de Viscosidade final / Viscosidade inicial e diretamente pela correspondência entre o ponto inicial do terceiro passo e seu valor correspondente no eixo X (tempo em s) (Mujumdar, 2002). Como em ensaios rotacionais, nos ensaios oscilatórios a tixotropia não é um valor absoluto mais uma maneira de mensurar o quanto o produto apresenta esta propriedade em função das condições de ensaio (Mao & Chen,

2006). O microscópio acoplado ao reômetro permite ainda avaliar como a desestruturação ocorre; se por floculação, coalescência ou *Ostwald Ripening*.

As curvas obtidas pelo ensaio rotacional, oscilatório e as duas metodologias combinadas são apresentadas na Figura 9, as imagens correspondentes a cada passo dos ensaios nas Figuras 10, 11 e 12; os valores de tixotropia e % de recuperação na Tabela 7.

Figura 9 – As curvas a esquerda representam os ensaios rotacionais padrão de tixotropia, as curvas ao centro representam os ensaios oscilatórios, e as curvas a direita apresentam a combinação das duas metodologias, sendo (a) Marshmallow ARCOLOR, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi respectivamente.

Tabela 7 – Tixotropia e % de recuperação para o ensaio oscilatório e oscilatório combinado com rotacional para as amostra de produtos de mercado

Produto	Yield Stress (Pa)	Tixotropia (Pa/s)	Recuperação (%)	
			Ensaio oscilatório	Ensaio combinado
Marshmallow Arcolor	-----	$7,44 \cdot 10^3$	109,6	15,6
Dan Top	26,65	$2,32 \cdot 10^4$	128,0	1,5
Nha Benta	77,47	$4,89 \cdot 10^4$	118,1	0,08
Marshmallow Marvi	20,10	$1,27 \cdot 10^5$	105,9	6,7

Os valores de tixotropia são condizentes com os valores obtidos de *yield stress*, para *yield stress* baixos, a tensão necessária para que ocorra uma alteração no estado do produto é menor. O produto se desestrutura mais facilmente e portanto sua capacidade de reestruturação quando deixado em repouso é menor. Podemos correlacionar o baixo *yield stress* com valores menores de tixotropia que demonstram que a capacidade do material de retornar as suas características de repouso, após a tensão aplicada sobre o produto ser removida, são menores (Bhattacharya, 1999; Coussot et al., 2006).

A porcentagem de recuperação do produto foi avaliada em relação a G' , o módulo elástico ou de armazenamento do produto. Os valores de G' correspondem ao quanto o produto absorve da energia transmitida, enquanto que G'' (módulo viscoso ou de dissipação) esta relacionado ao quanto o produto libera desta energia fornecida pela oscilação aplicada ao produto. O

fenômeno esta baseado em processos cinéticos que alteram a estrutura de materiais tixotrópicos (Mewis & Bleyser, 1972; Mujumdar, 2002). Segundo Barnes (1997) o tempo para ocorrer esta estabilização após a tensão ser removida do sistema pode ser de 10 a 20 minutos. O fenômeno pode ser observado em produtos viscoelásticos ou pseudoplásticos, como os produtos estudados. O uso de hidrocolóides como a goma guar e goma xantana fazem com que sistemas gelatinosos apresentem esta propriedade, quando em concentrações próximas a 0.25%, sendo que a goma guar tem maior influência quando comparada com a goma xantana (Korus et al., 2004; Achayuthakan & Supphantharika, 2008).

A recuperação do produto esta relacionada não só ao quanto ele retorna às suas características de viscosidade e elasticidade iniciais, mas também o quanto ele recupera da sua estrutura anterior (Li et al., 2007), como as bolhas estão agrupadas após a força (energia) ser removida (Figura 10). A viscosidade depende do tamanho, forma e orientação da estrutura dos hidrocolóides, sendo que alterações instantâneas na taxa de cisalhamento causam alterações na forma e orientação das partículas presentes e as não instantâneas no tamanho (Labanda et al., 2004).

Figura 10 – Imagens dos pontos iniciais das rampas de subida e descida das curvas de histerese, mostrando como as bolhas estão estruturadas. (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.

Como pode ser observado na Figura 11, as imagens obtidas no início da rampa de descida mostram a completa desestruturação das bolhas presentes, para todos os produtos estudados. Altas taxas de cisalhamento alteram completamente a estrutura inicial do produto.

Figura 11 – Microscopia observada durante o ensaio oscilatório para os produtos (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.

Figura 12 – Microscopia observada durante o ensaio combinado rotacional e oscilatório para os produtos (a) Marshmallow Arcolor, (b) Dan Top, (c) Nha Benta e (d) Marshmallow Marvi.

Na Figura 11 e 12 as imagens foram obtidas no início de cada passo do ensaio. Observa-se que durante o passo 2 quando o produto está sob altas frequências ou sob cisalhamento ele rapidamente se desestrutura, mas quando a oscilação é reduzida, ou a tensão removida ele recupera rapidamente parte da sua estrutura inicial.

Os valores obtidos através do ensaio oscilatório, quando comparados com as duas metodologias combinadas, onde o passo 2 foi substituído por um ensaio rotacional, demonstram que somente a oscilação não é suficiente para

desestruturar o produto, com valores de porcentagem de recuperação acima de 100%, como mostra a Tabela 7. Há uma recuperação do produto imediatamente após a remoção da tensão aplicada. Ao passo que quando o cisalhamento é aplicado este retorno não é imediato. Pode-se prever através da extrapolação da curva o tempo de retorno do produto às suas condições iniciais. O início da recuperação do produto ocorre imediatamente após a remoção da tensão, mas se estabiliza somente após um período de descanso, similar ao comportamento quando aplicamos uma oscilação no passo 2, sendo que os valores de viscosidade do produto são da mesma magnitude em ambos os ensaios (Roussel et al., 2004). A observação através do microscópio para os 3 passos do ensaio (Figura 9) mostra o comportamento da sua estrutura. Mudanças na forma e orientação das partículas são deformações elásticas com pequeno tempo de relaxação e independentes do tempo, no entanto mudanças estruturais são dependentes (Labanda et al., 2004).

As imagens obtidas (Figura 9) no início de cada etapa do ensaio podem ser correlacionadas com aquelas obtidas no ensaio oscilatório. No primeiro passo as estruturas estão preservadas, após o cisalhamento ser aplicado sobre o produto, este se desestrutura rapidamente e quando a tensão é removida, ele começa a se reestruturar. Apesar da alta frequência aplicada ao produto durante o segundo passo do ensaio oscilatório, esta não foi suficiente para desestruturá-lo totalmente, quando a frequência retorna ao valor inicial, imediatamente o produto volta a sua condição inicial.

A observação do comportamento do produto através de imagens de microscopia demonstra que é possível através de ensaios combinando a metodologia rotacional e oscilatória determinar a tixotropia do material, com a

vantagem de poder avaliar não só o tempo de recuperação, mas também observar os fenômenos relacionados à quebra da estrutura da espuma. Podemos dizer que as duas metodologias combinadas são uma metodologia adequada para prever a % de recuperação e o tempo de recuperação do material de maneira direta, pela observação gráfica, já a metodologia que utiliza somente o ensaio oscilatório não pode ser considerada como uma maneira de medir a tixotropia, pois as porcentagens de recuperação acima de 100 % demonstram serem valores irreais, no entanto é um método que pode ser aplicado quando o interesse for de observar mudanças no comportamento e estrutura do produto durante operações de transporte, por exemplo.

2.5. Conclusões

Foram avaliados 4 produtos presentes no mercado nacional, sendo que 3 apresentaram teores de proteína condizentes com formulações presentes na literatura de 1 a 2 %, e um deles apresentou teor de proteína abaixo deste valor (0,5 %), neste caso os ingredientes levantados no rótulo do produto mostraram que sua formulação esta baseada principalmente no uso de carboidratos e gomas, com pequena adição de albumina ou gelatina que seriam as proteínas mais utilizadas. Os valores de atividade de água encontrados foram condizentes com a validade dos produtos constante nos rótulos. Atividades de água entre 0,6 e 0,7 foram determinadas para produtos com data de validade mais longas, acima de 3 meses, e produtos com atividade de água acima de 0,7 foram encontradas em produtos com validade abaixo de 30 dias. Os valores de tensão limite (*yield stress*) encontrados foram condizentes com a

validade e estabilidade dos produtos, demonstrando que quanto maior o *yield stress*, maior a vida de prateleira do produto.

2.6. Referências

ACHAYUTHAKAN, P.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.9-17, 2008.

ADAMS, S.; FRITH, W.J.; STOKES, J.R. Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgels suspensions. **Journal of Rheology**, v.48, n.6, p.1195–1213, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Legislação. VisaLegis. **Resolução RDC n.265, de 22 de setembro de 2005**. Aprova “regulamento técnico para balas, bombons e gomas de mascar”. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18824&word=>. Acesso em: 15 nov. 2006.

AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G.O.; AOKI, H.; SASAKI, Y. Characterization and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™). Part 1. Controlled maturation of Acacia senegal var. senegal to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.3, p.319-328, 2007.

BARNES, H.A. Thixotropy: a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.70, p.1-33, 1997.

BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v.64, n.6, p.1029-1033, 1999.

BAYLIS, C.L.; MACPHEE, S.; ROBINSON, A.J.; GRIFFITHS, R.; LILLEY, K.; BETTS, R.P. Survival of *Escherichia coli* O157:H7, O111:H and O26:H11 in artificially contaminated chocolate and confectionary products. **International Journal of Food Microbiology**, v.96, p.35-48, 2004.

CAMPBELL, G.M.; MOUGEOT, E. Creation and characterisation of aerated food products. **Trends in Food Science & Technology**, v.10, p.283-296, 1999.

CAPITANI, C.; PEREZ, O.E.; PACHECO, B.; TERESA, M.; PILOSOFF, A.M.R. Influence of complex carboxymethylcellulose on the thermostability and gelation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1344-1354, 2007.

CHANG, Y.; HARTEL, R.W. Measurements of air cell distribution in dairy foams. **International Dairy Journal**, v.12, p.463-472, 2002.

CHAVEZ-MONTES, B.E.; CHOPLIN, L.; SCHAER, E. Rheological characterization of wet food foams. **Journal of Texture Studies**, v.38, p.236-252, 2007.

CHO, J.; HEUZEY, M.; BÉGIN, A.; CARREAU, P.J. Chitosan and glycerophosphate concentration dependence of solution behaviour and gel point using small amplitude oscillatory rheometry. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.936-945, 2006.

ÇELİK, I.; YILMAZ, Y.; İSİK, F.; USTUN, O. Effect of soapwort extract on physical and sensory properties of sponge cakes and rheological properties of sponge cake batters. **Food Chemistry**, v.101, p.907-911, 2007.

CORNILLON, P.; SALIN, L.C. Characterization of water mobility and distribution in low and intermediate moisture food systems. **Magnetic Resonance Imaging**, v.18, p.335-341, 2000.

COUSSOT, P.; TABUTEAU, H.; CHATEAU, X.; TOCQUER, L.; OVARLEZ, G. Aging and solid or liquid behavior in pastes. **Journal of Rheology**, v.50, n.6, p.975-994, 2006.

DALGLEISH, D.G. Food emulsions: their structure and structure foaming properties. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.415-422, 2006.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Texture and stability of aerated food emulsions: effects of buoyancy and Ostwald ripening. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.169-175, 2004.

FOEGEDING, E.A.; LUCK, P.J.; DAVIS, J.P. Factors determining the physical properties of protein foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.284-292, 2006.

GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E.; RAO, M.A. The rheology of colloidal and non colloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, p.11-20, 2007.

GLASER, L.A.; PAULSON, A.T.; SPEERS, R.A.; YADA, R.Y.; ROUSSEAU, D. Foaming behaviour of mixed bovine serum albumin-protamine system. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.495-506, 2007.

HERCEG, Z.; RESEK, A.; LELAS, V.; KRESIC, G.; FRANETOVIC, M. Effect of carbohydrates on the emulsifying, foaming and freezing properties of whey protein suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.279-286, 2007.

HOHLER, R.; COHEN-ADDAD, S. Rheology of liquid foam. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.17, p.1041-1069, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 2.ed. São Paulo: IAL, 1976. v.1, p.14-63.

KOKINI, J.; VAN AKEN, G. Discussion session on food emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.438-445, 2006.

KORUS, J.; JUSZCZAK, L.; WITCZAK, M.; ACHREMOWICZ, B. Influence of selected hydrocolloids on triticale starch rheological properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.641-652, 2004.

LABANDA, J.; MARCO, P.; LLORENS, J. Rheological model to predict the thixotropic behavior of colloidal dispersions. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.249, p.123-126, 2004.

LAU, C.K.; DICKINSON, E. Stabilization of aerated sugar particle systems at high sugar particle concentrations. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.301, p.289-300, 2007.

LEITÃO, M.F.F. Atividade de água e transformações microbiológicas de deterioração. In: SEMINÁRIO SOBRE ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS, 1, Campinas, 1987. **Anais**. Campinas: Ital, 1987.

LENNOX, S. Gelatin alternatives in gummi confections. **Manufacturing Confectioner**, v.82, n.5, p.65-72, 2002.

LI, S.-P.; AN, X.-Q.; ZHU, Y.-Y. Studies on the thixotropic and viscoelastic properties of HTlc/MT suspensions. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.317, n.1/3, p.206-210, 2008.

LIZARRAGA, M.S.; PIANTE VICIN, D.; GONZALEZ, R.; RUBIOLO, A.; SANTIAGO, L.G. Rheological behaviour of whey protein concentrate and λ -carrageenan aqueous mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.20, n.5, p.740-748, 2006.

MAO, C.; CHEN, J. Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: an interpretation based on thixotropic behavior. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.730-739, 2006.

MEWIS, J.; BLEYSER, R. Dynamic behavior of thixotropic systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.40, n.3, p.360-369, 1972.

MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery**: science and technology. Westport: AVI, 1970. 624p.

MIQUELIM, J.N. **Avaliação reológica e físico-química de bombons recheados com preparado de morango, laranja e maracujá em base açúcar fondant, gordura hidrogenada e chocolate branco**. São Paulo, 2006. 92p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

MLEKO, S.; KRISTINSSON, H.G.; LIANG, Y.; GUSTAW, W. Rheological properties of foams generated from egg albumin after pH treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v.40, p.908–914, 2007.

MUJUMDAR, A.; BERIS, A.N.; METZNER, A.B. Transient phenomena in thixotropic systems. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.102, p.157-178, 2002.

MÜLLER-FISCHER, N.; WINDHAB, E.J. Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device within a wide static pressure range. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.263, p.353–362, 2005.

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

NARCHI, I.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Effect of protein–polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.188–201, 2009.

PERESSINI, D.; SENSIDONI, A.; POLINI, C.M.; GABRIELE, D.; MIGLIORI, M.; CINDIO, B. Filled snacks production by co-extrusion-cooking. Part 3. A rheological-based method to compare filler processing properties. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.227–240, 2002.

PÉREZ, O.E.; WARGON, V.; PILOSOFF, A.M.R. Gelation and structural characteristics of incompatible whey proteins/hydroxypropylmethylcellulose mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.966-974, 2006.

RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods**: principles and applications. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 433p.

ROBERTS, G.P.; BARNES, H.A. CAREW, P. Modelling the flow behavior of very shear-thinning liquids. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.5617–5623, 2001.

ROMOSCANU, A.I.; MEZZENGA, R. Emulsion templated fully reversible protein in oil gels. **Langmuir**, v.22, p.7812-7818, 2006.

ROUSSEL, N.; LE ROY, R.; COUSSOT, P. Thixotropy modelling at local and macroscopic scales. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.117, p.85-95, 2004.

SAGALOWICZ, L.; MEZZENGA, R.; LESER, M.E. Investigating reverse liquid crystalline mesophases. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.11, p.224-229, 2006.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.

TOTOSAUS, A.; GUERRERO, I.; MONTEJANO, J.G. Effect of added salt on textural properties of heat- induced gels made from gum-protein mixtures. **Journal of Texture Studies**, v.36, p.78-92, 2005.

WEI, Y.P.; WANG, C.S.; WU, J.S.B. Flow properties of fruit fillings. **Food Research International**, v.34, p.377–381, 2001.

WOOSTER, T.J.; AUGUSTIN, M.A. Rheology of whey protein–dextran conjugate films at the air/water interface. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1072-1080, 2007.

YANES, M.; DURAN, L.; COSTELL, E. Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behaviour and sensory properties of milk beverages model system. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.605-611, 2002.

YU, W.; BOUSMINA, M.; GRMELA, M.; ZHOU, C. Modeling of oscillatory shear flow of emulsions under small and large deformation fields. **Journal of Rheology**, v.46, n.6, p.1401–1418, 2002.

Capítulo 3

INFLUÊNCIA DA GOMA GUAR E ALBUMINA DE OVO NA TIXOTROPIA DE ESPUMAS

Resumo

A reologia de uma espuma pode ser alterada pela maneira como as bolhas de ar estão dispersas e organizadas, sua forma e tamanho, permitindo que o produto que era fluido inicialmente seja moldado, como o *marshmallow*. A reologia permite compreender como as propriedades da espuma são afetadas através de ensaios oscilatórios onde G' e G'' são avaliados, e ensaios rotacionais que caracterizam o produto através da tensão e viscosidade sobre uma taxa de cisalhamento controlada. Estas duas metodologias combinadas são úteis para analisar a tixotropia. Nove formulações contendo albumina e gelatina, e cinco contendo goma guar foram avaliadas através de ensaios oscilatórios focando a determinação da tixotropia. A substituição da gelatina pela goma guar aumentou a elasticidade e tixotropia das formulações, melhorando a estabilidade do filme formado ao redor das bolhas. Podemos dizer que a gelatina pode ser substituída pela goma guar em concentrações de 0.4%, criando um produto com melhor recuperação da estrutura.

3.1. Introdução

Espumas alimentícias podem ser definidas como o produto que contém uma fase gasosa estabilizada em uma matriz contendo água e proteínas (Chang & Hartel, 2002). Sorvetes, *chantilly*, mousses e merengues ou *marshmallow* são espumas que apresentam estas características. Sua

estabilidade e comportamento estão relacionados à sua microestrutura e à distribuição do tamanho das bolhas de ar (Campbell, Mougeot, 1999; Müller-Fischer, Windhab, 2005).

As propriedades de espumas formadas por proteínas são medidas usualmente pela sua capacidade de incorporação de ar e sua estabilidade. A estabilidade é um reflexo das características do filme formado, sua força e propriedades viscoelásticas (Fisher & Erni, 2007; Glaser et. al, 2007). Estabilidade de espumas é um campo vastamente estudado, e drenagem do fluido (*cremagem*), coalescência e desproporção, contribuem para sua instabilidade (Muller-Fisher & Windhab, 2005).

Proteínas e hidrocolóides presentes no sistema influenciam as propriedades da interface gás-líquido, controle de estabilidade, viscosidade e permeabilidade do filme (Dutta et al., 2002; Mezzenga et al, 2004). Espumas como o *marshmallow* contendo albumina de ovo, têm o processo de aeração melhorado (Müller-Fischer & Windhab, 2005, Foegeding et al, 2006).

A reologia torna possível compreender como estas propriedades são alteradas usando ensaios oscilatórios dinâmicos para avaliar o comportamento através de G' (módulo elástico ou de armazenamento) e G'' (módulo viscoso ou de perda) e ensaios rotacionais possibilitam caracterizar o produto através das curvas de tensão e viscosidade, sob uma taxa de cisalhamento controlada (Peressini et al., 2002; Adams et al., 2004). Estes dois métodos combinados são úteis para analisar a tixotropia.

Tixotropia pode ser definida como um aumento da viscosidade quando o produto está em descanso e uma diminuição da mesma quando submetido a uma tensão constante. A tixotropia nos leva a compreender como a estrutura e

microestrutura do material se comporta e como afeta a reologia do produto. Em sistemas tixotrópicos a definição pode ser associada à distribuição das bolhas e partículas presentes (Steffe, 1996; Barnes, 1997).

Características das bolhas formadas durante o processo de aeração, quanto ao tamanho, forma e composição do filme, influenciam na estabilidade e vida de prateleira do produto. Compreender como se dá a interação entre as proteínas e hidrocolóides é de grande importância para obter características específicas na formulação final (Pérez et al, 2006). O objetivo deste trabalho foi o de identificar como se afetam as características e interações entre a albumina, gelatina e goma guar, utilizando ensaios reológicos focados na tixotropia. Desenvolver uma formulação com melhores propriedades do filme formado e maior vida de prateleira é de interesse da indústria de chocolate e confeitaria.

3.2. Material e métodos

3.2.1. Parte Experimental

Nove formulações com diferentes concentrações de gelatina e albumina (Tabela 8) foram preparadas a fim de estudar como a concentração de cada proteína individualmente e a concentração total de proteínas presentes no sistema interfeririam na estabilidade do produto final.

A amostra 3 (definida como padrão) foi escolhida para seguir como base para as 5 formulações preparadas com a goma guar utilizada na substituição da gelatina (Tabela 9). A goma guar fornecida pela Doce Aroma (São Paulo, Brasil) foi adicionada a formulação após a adição das proteínas ao sistema, que foi homogeneizado em baixa rotação e depois levado a alta rotação por 15 minutos. O teor de gelatina presente na formulação foi gradualmente substituído pela goma guar até que toda a gelatina presente fosse substituída pela goma guar.

3.2.2. Reologia

Todas as amostras foram analisadas através de ensaios oscilatórios e rotacionais com o reômetro modelo Haake Mars II com módulo Rheoscope, sob temperatura controlada de 20 °C e sensor cone-placa Ø 35 mm / θ 2°. Os ensaios rotacionais foram realizados em dois passos: 1) curva de fluxo e viscosidade sob tensão controlada e variação na taxa de cisalhamento de 0.1 a 50 s⁻¹, por 180 segundos; 2) curva de fluxo e viscosidade sob tensão controlada e variação na taxa de cisalhamento de 50 a 0,1 s⁻¹, por 180 segundos. Os ensaios oscilatórios foram realizados em 3 passos: 1) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 2) oscilação sob frequência constante de 50 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 3) oscilação sob frequência constante de 0.1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 360 s. Foi utilizada uma metodologia combinada entre ensaio rotacional e oscilatório, para determinar a tixotropia do material. A sequência de operações seguiu 3 passos: 1) oscilação sob frequência constante de 0,1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 180 s; 2) cisalhamento constante de 50 s⁻¹, 180

s; 3) oscilação sob frequência constante de 0.1 Hz e tensão constante de 1000 Pa, 360 s.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Amostras com variação de proteína

O ensaio rotacional permite que com o conhecimento da área de histerese entre as rampas de subida e descida, a diferença entre estas áreas seja o valor de tixotropia. Este valor pode ser diferente dependendo do equipamento e condições de ensaio, não sendo um valor absoluto, mas uma maneira de comparar produtos com o mesmo tipo de estrutura (Mewis & Bleyser, 1972; Barnes, 1997). A diferença entre a curva de subida e descida foi determinada pelo *software Rheowin 3*. O software calcula a área abaixo da curva de subida e subtrai a área abaixo da curva de descida, a diferença entre as duas áreas é o valor da tixotropia apresentado nas Tabelas 8 e 9.

Os resultados do ensaio rotacional (Figura 13) foram comparados com os outros dois métodos. Primeiramente combinando os resultados rotacionais e oscilatórios (Figura 14), e depois somente as medidas oscilatórias (Figura 15). A utilização de ensaios oscilatórios para a determinação da tixotropia preserva a estrutura da amostra e torna possível a observação da recuperação do produto e o tempo para que esta recuperação aconteça através de uma simples observação do gráfico (Mujumdar et al, 2002). Em ambos os ensaios, rotacional e oscilatório a medida de tixotropia não é um valor absoluto, mas uma maneira de descrever as propriedades do produto sob condições específicas de ensaio (Mao & Chen, 2006).

3.3.2. Tixotropia das formulações com albumina

O comportamento tixotrópico foi similar em todas as nove formulações, e um gráfico padrão de comportamento é ilustrado na Figura 13. Diferentes concentrações de albumina e gelatina fornecem diferentes valores de tixotropia (Tabela 8). A amostra 3 foi a escolhida para descrever o comportamento pois, após 60 dias de armazenamento, foi a única que não apresentou o fenômeno de cremagem como fenômeno de coalescência quando observada a temperatura ambiente. O tamanho da proteína, bem como, como ela esta dispersa ao redor das bolhas de ar, pode levar a cremagem, desestabilizando a fase de não equilíbrio, para atingir o equilíbrio entre as fases (Mezzenga et al., 2005; Lau & Dickinson, 2007; Raikos et.al, 2007). Um aumento da concentração de gelatina na ordem de 1% pode aumentar a tensão em uma ordem de magnitude, explicando a ocorrência do cremagem em concentrações acima desta. As forças de interação apresentadas pela gelatina são mais fortes que as da albumina, separando o sistema (Skurtys et al, 2008).

Todas as amostras com concentração de gelatina maior que de albumina apresentaram características similares, sendo menos tixotrópicas que aquelas com maior concentração de albumina. Valores maiores de tixotropia indicam uma distância maior entre as curvas de histerese de subida e descida (Figura 13). Gelatina é útil para formar um melhor filme ao redor das bolhas, mas somente quando utilizada em concentrações abaixo de 1% (Kozlov & Burdygina, 1983). Como também, quando a gelatina é utilizada na mesma concentração da albumina, ou quando não está presente na formulação a tixotropia é menor (Tabela 8).

A adsorção da proteína na interface gás-líquido é essencial para a formação da espuma, enquanto que a formação da camada viscoelástica é essencial para a estabilidade da espuma, facilitando as interações entre proteínas, criando um filme interfacial que circunda as bolhas de ar (Fisher & Erni, 2007; Glaser et. al, 2007).

A presença da albumina de ovo no sistema deveria prever um comportamento viscoso, sendo que após o cisalhamento ser aplicado à amostra se torna ainda mais viscosa. É facilmente notada a recuperação da estrutura após o cisalhamento ser removido do sistema, mesmo quando a recuperação não é completa, grande parte da estrutura retorna a condição inicial. A diferença de magnitude entre G' e G'' , implica que no terceiro passo do ensaio o produto tem um comportamento viscoso predominante, provavelmente devido à dissipação do ar dentro do produto (Figura 14) (Dalglish, 2006). A proximidade entre G' e G'' demonstra a estabilidade do produto, reagindo a variações de frequência e tensão (Chavez – Montes, 2007; Perez et al., 2006).

O comportamento é inerente de produtos com baixas concentrações de proteína, como os estudados por (Munizaga-Tabilo & Barbosa-Canovas, 2005; Cho et al, 2006; Capitani et al, 2007, Genovese et al., 2007). Grandes volumes de ar disperso na solução exibem uma fase onde uma rede de um filme líquido fino apresenta um complexo comportamento hidrodinâmico (Skurtys et. al, 2008). Apesar da alta frequência aplicada na amostra, durante o segundo passo do ensaio, a mesma não foi suficiente para modificar a estrutura, quando a frequência retornou aquela inicialmente aplicada, a amostra retornou imediatamente à condição inicial como pode ser visto na Figura 15. A amostra

permaneceu viscosa durante todo o ensaio. O ensaio oscilatório em 3 etapas demonstrou não ser uma metodologia apropriada para medidas de tixotropia, mas pode ser considerado como uma maneira de prever o comportamento da amostra sob condições de transporte, por exemplo, e demonstrar se o produto irá alterar sua estrutura após isso.

O comportamento da amostra 3 (formulada com gelatina e albumina de ovo) sob tensão e altas frequências não se alterou. Como concentrações de gelatina acima de 1% levam a um produto menos tixotrópico, e altas concentrações de albumina a um produto sem boas características de filme ao redor das bolhas, a amostra 3 possui as quantidades necessárias de cada ingrediente e foi escolhida para a substituição da gelatina pela goma guar.

Tabela 8 – Valores de tixotropia e porcentagem de recuperação calculada para as nove formulações contendo albumina e gelatina

Amostra	% p gelatina	% p albumina	Tixotropia (Pa s^{-1})	Recuperação %
1	0,5	0,5	$3,197 \cdot 10^4$	2,4
2	1,5	1,5	$3,443 \cdot 10^4$	4,6
3	0,5	1,5	$7,702 \cdot 10^4$	12,8
4	1,5	0,5	$1,739 \cdot 10^5$	4,5
5	0	1	$1,070 \cdot 10^4$	1,5
6	2	1	$1,185 \cdot 10^5$	5,5
7	1	0	$1,324 \cdot 10^5$	18,8
8	1	2	$9,119 \cdot 10^4$	1,7
9	1	1	$5,322 \cdot 10^4$	2,5

Concentrações de albumina acima de 2% aumentam a incorporação de ar, ao mesmo tempo criam um filme fino ao redor das bolhas, facilmente

rompido, causando a coalescência. A presença da gelatina no sistema torna o filme mais resistente, prevenindo a coalescência. Por outro lado, altas concentrações de gelatina dificultam o retorno do produto a sua condição inicial após uma tensão ser aplicada. A rede formada pela gelatina após a quebra do filme tende a não se recuperar e o filme não se forma novamente, diminuindo as propriedades tixotrópicas do produto. A clara de ovo (albumina de ovo) participa de maneira significativa na formação da espuma, tornando possível a dispersão de grandes volumes de ar (Celik et.al, 2007). As cadeias de proteína da gelatina com alta fração molar e tamanho levam a uma dispersão de partículas e a um produto menos estável. Formulações com concentração total de proteínas maior que 2%, e de gelatina maior que 0.5% são menos estáveis, apresentando estrutura de gel (Genovese et al, 2007).

As forças de interação apresentadas pela gelatina são mais fortes que as da albumina, separando o sistema (Skurtys et al, 2008). Gelatina é útil para formar um melhor filme ao redor das bolhas, mas somente quando utilizada em concentrações abaixo de 1% (Kozlov & Burdygina, 1983). Quando a gelatina é utilizada na mesma concentração da albumina ou quando não está presente na formulação, há a ocorrência de cremagem em períodos menores que 45 dias.

A adsorção da proteína na interface gás-líquido é essencial para a formação da espuma, enquanto que a formação da camada viscoelástica é essencial para a estabilidade da espuma, facilitando as interações entre proteínas, criando um filme interfacial que circunda as bolhas de ar (Fisher & Erni, 2007; Glaser et. al, 2007).

Figura 13 – Curva de fluxo padrão (■) e curva de viscosidade (○) para a amostra de *marshmallow* formulada com albumina e gelatina utilizando a metodologia de ensaio rotacional

Figura 14 – Curvas de viscosidade (○), G' (modulo de armazenamento) (Δ), G'' (modulo de perda) ($\blacklozenge$) para a amostra de *marshmallow* formulada com gelatina e albumina utilizando as metodologias rotacionais e oscilatórias combinadas

Figura 15 – G' (Δ) e G'' ($\blacklozenge$) para amostra de *marshmallow* formulada com gelatina e albumina utilizando a metodologia de ensaio oscilatório

3.3.3. Tixotropia das formulações com goma guar

O comportamento tixotrópico das 5 formulações foi similar, e um gráfico padrão é apresentado na Figura 16. Diferentes concentrações de goma guar fornecem diferentes valores de tixotropia (Tabela 9). A amostra 2 foi escolhida para ilustrar o comportamento.

Quando a gelatina foi substituída pela goma guar, ocorreu um aumento na elasticidade, aumentando a tixotropia, melhorado a estabilidade do filme ao redor das bolhas de ar (Chavez- Montes, et al., 2007). Os valores de tixotropia foram apresentados na Tabela 8 para as amostras contendo gelatina e na Tabela 3 para as amostras contendo goma guar. Comparando-se as Tabelas 8 e 9 é possível verificar uma diminuição da tixotropia, significando que as curvas de subida e descida estão mais próximas que anteriormente, sendo que a recuperação da amostra é mais efetiva com a goma guar. O comportamento

elástico apresentado pela goma guar e a flexibilidade da estrutura da rede maior que com a gelatina, torna possível a recuperação após o cisalhamento ser aplicado e removido do sistema. Como no caso anterior, a presença de goma guar com a albumina leva a formação à cremagem, que pode ser observada após 35 dias em concentrações de até 0,3% de goma guar. Considerando-se o tempo para ocorrência da cremagem e os valores de tixotropia, é possível dizer que a gelatina pode ser substituída pela goma guar em concentrações de 0,4%, melhorando a estabilidade do filme ao redor das bolhas de ar, e criando um produto com melhor capacidade de recuperação. A informação apresentada é corroborada pela Figura 17, onde os testes rotacionais e oscilatórios são aplicados à amostra. A mobilidade da interface ar/água é reduzida, devido à estrutura polimérica da cadeia de goma guar (Fernandez et. al, 2007).

Um diagrama típico de biopolímero como a goma guar, deveria apresentar G' maior que G'' . No entanto isto não acontece no sistema, demonstrando que o impacto no comportamento se deve à albumina. A goma guar e a gelatina são responsáveis pela estabilidade da espuma, mas não por seu comportamento (Achayuthakan & Suphantarika, 2008). A goma guar tende a diminuir levemente o módulo viscoso (G'') e elástico (G'), quando comparados à gelatina, mas o comportamento permanece mais viscoso do que elástico. Por outro lado a estrutura se recupera mais rápido na presença de goma guar, demonstrando que a albumina é o componente responsável pelo comportamento viscoso do sistema, e a goma guar e a gelatina continuam para a estabilização da estrutura aerada (Chavez- Montes, et al., 2007). As propriedades da espuma não são seguidas por diferenças significativas na

viscosidade, implicando que a viscosidade não é um fator determinante na estabilidade (Glaser et al., 2007).

Como apresentado nas Figuras 15 e 17 o comportamento da amostra se mostrou estável por todo o tempo do ensaio, mesmo quando uma alta frequência foi aplicada, demonstrando que condições de transporte e outras oscilações podem ser suportadas pela amostra sem afetar a integridade da estrutura do produto.

Os valores de G' e G'' correspondem ao quanto de energia o produto absorve, e como ela é dissipada após uma oscilação ser aplicada, respectivamente. O fenômeno é baseado em processos cinéticos que alteram a estrutura da tixotropia do material (Mewis & Bleysen, 1972; Mujumdar, et al., 2002). O uso de hidrocolóides na formulação cria uma rede capaz de absorver a energia, e G' apresenta valores finais maiores. Ao longo do tempo o produto perde esta energia e se torna mais estável. Os hidrocolóides como a goma guar podem criar esta condição em concentrações aproximadas de 0,25% (Li et al, 2007; Mujumdar, et al., 2002; Mao & Chen, 2006; Korus et al., 2004; Achayuthakan & Suphantharika, 2008). A recuperação está relacionada não somente a como o material retorna à sua condição inicial, mas também em como ele recupera a sua estrutura (Li et al., 2007).

Tabela 9 – Valores de tixotropia e recuperação para as cinco amostras formuladas com goma guar

Amostra	% p gelatina	% p goma guar	Tixotropia (Pa s^{-1})	Recuperação %
1	0	0,5	$6,428 \cdot 10^4$	13,0
2	0,1	0,4	$4,361 \cdot 10^4$	17,9
3	0,2	0,3	$2,277 \cdot 10^4$	9,5
4	0,3	0,2	$1,556 \cdot 10^4$	18,9
5	0,4	0,1	$3,667 \cdot 10^5$	6,1

Figura 16- Curvas de Tensão (■) e Viscosidade (○) para amostra de *mashmallow* com 0,4%p de goma guar em substituição a gelatina, utilizando a metodologia rotacional

Figura 17 – Curvas de Viscosidade ($\circ$), G' (modulo elástico) (Δ), G'' (modulo viscoso) ($\blacklozenge$) para a amostra de *marshmallow* formulada com 0,4% goma guar utilizando as metodologias rotacionais e oscilatórias combinadas

Figura 18 - G' (Δ) e G'' ($\blacklozenge$) para a amostra de *marshmallow* formulada com 0,4% goma guar utilizando a metodologia de ensaio oscilatório

3.4. Conclusão

A goma guar pode ser substituída pela gelatina em espumas, alterando a sua reologia e melhorando a estabilidade do filme. Os ensaios rotacionais e oscilatórios combinados demonstraram que a substituição da gelatina pela goma guar leva a produtos com habilidade de recuperação ao longo do tempo, como verificado pelos valores de tixotropia e porcentagem de recuperação. O ensaio combinado se mostrou uma maneira de analisar a tixotropia sem destruição da amostra, eficiente para o cálculo da recuperação. A metodologia rotacional destrói a amostra; fornecendo a área das curvas de histerese que representam a tixotropia. A metodologia oscilatória mostrou uma recuperação acima de 100%, não sendo um valor real, não sendo indicado como uma boa metodologia para analisar a tixotropia, mas é uma técnica para prever o comportamento do material durante operações de transporte por exemplo.

3.5. Referências

ACHAYUTHAKAN, P.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.9-17, 2008.

ADAMS, S.; FRITH, W.J.; STOKES, J.R. Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgels suspensions. **Journal of Rheology**, v.48, n.6, p.1195–1213, 2004.

BARNES, H.A. Thixotropy: a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.70, p.1-33, 1997.

CAPITANI, C.; PEREZ, O.E.; PACHECO, B.; TERESA, M.; PILOSOFF, A.M.R. Influence of complex carboxymethylcellulose on the thermostability and gelation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1344-1354, 2007.

CHANG, Y.; HARTEL, R.W. Measurements of air cell distribution in dairy foams. **International Dairy Journal**, v.12, p.463-472, 2002.

CHAVEZ-MONTES, B.E.; CHOPLIN, L.; SCHAER, E. Rheological characterization of wet food foams. **Journal of Texture Studies**, v.38, p.236-252, 2007.

CHO, J.; HEUZEY, M.; BÉGIN, A.; CARREAU, P.J. Chitosan and glycerophosphate concentration dependence of solution behaviour and gel point using small amplitude oscillatory rheometry. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.936-945, 2006.

DALGLEISH, D.G. Food emulsions: their structure and structure foaming properties. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.415-422, 2006.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Effect of surfactant composition on aeration characteristics and stability of foams in aerated food products. **Journal of Food Science**, v.67, n.8, p.3080-3096, 2002.

FERNANDEZ, P.P.; MARTINO, M.N.; ZARITSKY, N.E.; GUIGNON, B.; SANZ, P.D. Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.507-515, 2007.

FISCHER, P.; ERNI, P. Emulsion drops in external flow fields: the role of liquid interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.196-205, 2007.

FOEGEDING, E.A.; LUCK, P.J.; DAVIS, J.P. Factors determining the physical properties of protein foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.284-292, 2006.

GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E.; RAO, M.A. The rheology of colloidal and non colloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, p.11-20, 2007.

GLASER, L.A.; PAULSON, A.T.; SPEERS, R.A.; YADA, R.Y.; ROUSSEAU, D. Foaming behavior of mixed bovine serum albumin-protamine system. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.495-506, 2007.

KORUS, J.; JUSZCZAK, L.; WITCZAK, M.; ACHREMOWICZ, B. Influence of selected hydrocolloids on triticale starch rheological properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.641-652, 2004.

KOZLOV, P.V.; BURDYGINA, G.I. The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification. **Polymer**, v.24, p.651-666, 1983.

LAU, C.K.; DICKINSON, E. Stabilization of aerated sugar particle systems at high sugar particle concentrations. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.301, p.289-300, 2007.

LI, S.P.; AN, X.Q.; ZHU, Y.Y. Studies on the thixotropic and viscoelastic properties of HTlc/MT suspensions. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.317, n.1/3, p.206-210, 2008.

MAO, C.; CHEN, J. Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: an interpretation based on thixotropic behavior. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.730-739, 2006.

MEWIS, J.; BLEYSE, R. Dynamic behavior of thixotropic systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.40, n.3, p.360-369, 1972.

MEZZENGA, R.; FOLMER, B.M.; HUGHES, E. Design of double emulsions by osmotic pressure tailoring. **Langmuir**, v.20, p.3574–3582, 2004.

MEZZENGA, R.; SCHURTENBERGER, P.; BURBIDGE, A.; MICHEL, M. Understanding foods as soft materials. **Nature Materials**, v.4, p.729-740, 2005.

MUJUMDAR, A.; BERIS, A.N.; METZNER, A.B. Transient phenomena in thixotropic systems. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.102, n.2, p.157-178, 2002.

MÜLLER-FISCHER, N.; WINDHAB, E.J. Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device within a wide static pressure range. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.263, p.353–362, 2005.

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

PERESSINI, D.; SENSIDONI, A.; POLINI, C.M.; GABRIELE, D.; MIGLIORI, M.; CINDIO, B. Filled snacks production by co-extrusion-cooking. Part 3. A rheological-based method to compare filler processing properties. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.227–240, 2002.

PÉREZ, O.E.; WARGON, V.; PILOSO, A.M.R. Gelation and structural characteristics of incompatible whey proteins/hydroxypropylmethylcellulose mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.966-974, 2006.

RAIKOS, V.; CAMPBELL, L.; EUSTON, S.R. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. **Food Research International**, v.40, p.347-355, 2007.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.

SKURTYS, O.; BOUCHON, P.; AGUILERA, J.M. Formation of bubbles and foams in gelatin solutions within a vertical glass tube. **Food Hydrocolloids**, v.22, p.706–714, 2008.

Capítulo 4

INFLUÊNCIA DO PH NA ESTABILIDADE DE ESPUMAS COM COMPLEXOS DE PROTEÍNA-POLISSACARÍDEO NA INTERFACE

Resumo

Espumas como *marshmallow*, *chantilly* e mousses tem seu comportamento e estabilidade diretamente ligados a sua microestrutura, tamanho da bolha e propriedades da interface. Uma alta tensão interfacial inerente a interface ar/líquido das espumas afeta sua estabilidade, e tem um impacto direto no processo, armazenamento e manuseio do produto. Neste trabalho, as interações entre albumina de ovo com vários polissacarídeos foram investigadas por um tensiômetro de gota, reologia interfacial e estabilidade de espuma. A adição progressiva da albumina e polissacarídeo em água levou a uma queda na tensão superficial ar-água dependente do pH e do polissacarídeo. Em pH 4, abaixo do ponto isoelétrico da albumina (PI = 4.5) a tensão superficial diminuiu de 70 mN/m para 42 mN/m em presença da proteína, e após para 43 mN/m, 40 mN/m e 38 mN/m pela adição subsequente da goma xantana, guar e κ - carragena, respectivamente. Em pH 7.5 a tensão superficial decaiu de 70 mN/m para 43 mN/m pela presença simultânea de proteína e goma κ - carragena. No entanto um aumento da tensão superficial de 48 e 50 mN/m foi observado quando da adição da goma xantana e guar, respectivamente, quando comparados com a adição da goma carragena. Os experimentos de estabilidade de espuma confirmaram que o sistema albumina/ κ - carragena em pH abaixo do ponto isoelétrico é o mais eficiente para estabilizar a interface ar/água. Estes resultados indicam claramente que coacervados proteína-polissacarídeo são eficientes para aumentar a estabilidade de espumas.

Palavras-chave: espuma, interface, reologia interfacial, polissacarídeo, proteína, coacervado

4. Introdução

Espumas constituem uma importante classe de alimentos (Mezzenga et al., 2005) e vários tipos de espumas tem sido otimizadas para desenvolver novos produtos adaptados a preferência do consumidor, utilizando ar como um ingrediente de custo zero (Campbell & Mougeot, 1999; Narchi et al, 2009). Um dos parâmetros que afetam a estabilidade de espumas é a tensão superficial ar/água que deve ser reduzida pelo uso de surfactantes: altas tensões superficiais entre as fases gasosa e líquida são as responsáveis primárias por processos deficientes de armazenamento e manuseio do produto final (Kokini & van Aken, 2006).

O estudo reológico da interface em espumas pode determinar como a fase dispersa resiste à deformação, ou a coalescência. A composição da camada interfacial altera a estrutura e reologia, sendo determinante para o estudo da vida de prateleira e escolha do surfactante (Grigoriev et al, 2007). A presença de um surfactante afeta ambas as propriedades da interface gás-líquido, como a viscosidade da interface e permeabilidade do filme entre as fases (Dutta et al, 2002; Mezzenga et al., 2004). O surfactante mais utilizado em espumas é a proteína.

Polissacarídeos com raio de giração entre (10Å a 1000 Å), podem também ser utilizados para estabilizar emulsões e espumas por diferentes mecanismos. Uma vez dispersos em água eles tem a propriedade de aumentar a viscosidade da solução e melhorar a estabilidade contra a coalescência. Os polissacarídeos mais utilizados em confeitaria são a goma guar, goma xantana e κ -carragena (Wei et al., 2001; Lennox, 2002). Quando misturados em presença de proteínas podem interagir

com esta por interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio e eletrostaticamente, levando a um efeito sinérgico (Narchi et al, 2009).

De acordo com Young et al. (2003), a adição de um polissacarídeo aumenta a estabilidade de produtos com alto teor de açúcar. A goma xantana, por exemplo, apresenta rigidez das cadeias fraqueza da rede entre as macromoléculas envolvendo as pontes de hidrogênio. Ao contrário da goma guar, a goma xantana é carboxilada, carregada negativamente nas faixas de pH utilizadas em alimentos, e pode apresentar interações eletrostáticas com proteínas (Narchi et al, 2009).

Em concentrações entre 0,15 e 0,5 %, contribui para o aumento do volume das bolhas em espumas, aumentando a elasticidade e conferindo um comportamento pseudo-sólido (Chavez-Montes et al., 2007, Fernandez et al, 2007). A goma guar é neutra, com alto peso molecular (aproximadamente 10^3 kDa), e pode ser usada como agente para aumento de viscosidade da matriz, mas geralmente não leva a formação de um gel (Narchi et al, 2009).

Finalmente, κ - carragena, na presença de outros açúcares e em concentrações baixas como 0,05 %, tem produzido uma estrutura reticular, conferindo ao sistema uma melhora da estabilidade (Yanes et al., 2002). Em altas concentrações é tipicamente usada como agente formador de gel.

Misturas de proteínas e polissacarídeos com cargas opostas têm tremenda relevância em alimentos porque oferece uma possibilidade única de melhorar a textura de géis e estabilizar a superfície e interface por interações eletrostáticas, um processo chamado de coacervação (Onesippe & Lagerge, 2009). Além das complexação eletrostática da proteína e polissacarídeo, pode ainda criar uma proteção funcional, prevenindo a desnaturação da proteína (Capitani et al, 2007).

Geralmente o desempenho da proteína sozinha como agente estabilizador de espumas pode ser aumentada pela adição de outros agentes estabilizantes, usualmente polissacarídeos (Narchi et al, 2009).

De maneira a melhorar a foamabilidade ou estabilidade da espuma, em suas formulações, mousses ou outros sistemas açúcar – proteína, como o marshmallow ou merengues que tipicamente contem proteínas, e mais usualmente albumina. Albumina é a proteína principal presente na clara de ovo (Müller-Fischer & Windhab, 2005, Foegeding et al, 2006; Çelik et al, 2007; Glaser et al, 2007; Raikos et al, 2007), dentre mais de outras 40 proteínas diferentes, o que pode ilustrar a capacidade da clara de ovo de estabilizar espumas (Damodaran et al, 1998, Mleko et al, 2006).

As propriedades reológicas de coacervados proteína-polissacarídeo têm sido estudadas em sistemas complexos (Onesippe & Lagerge, 2009; Sperber et al., 2009, Ye, 2008). Estudos da reologia de interface da monocamada proteína-polissacarídeo são mais esparsos na literatura (Erni et al., 2008; Turgeon, et al., 2007), no entanto este método constitui uma maneira indireta de obter informação da estabilidade da interface (Murray, 2007).

O objetivo deste trabalho foi o de apresentar um estudo das propriedades da interface de uma monocamada de proteína, com adição de vários polissacarídeos em diferentes pHs. Albumina de ovo foi selecionada como modelo de proteína globular, enquanto polissacarídeos neutros e aniônicos em pHs abaixo e acima do ponto isoelétrico da proteína foram considerados. Os resultados das propriedades da interface variaram para cada monocamada proteína - polissacarídeo, que foram

então utilizados para interpretar a vida de prateleira de espumas estabilizadas pelos sistemas correspondentes.

4.1. Material e método

Todos os ingredientes adquiridos foram de grau alimentício e utilizados como recebidos: albumina de ovo obtida da Prolabo (Suíça), goma xantana, goma guar e κ -carragena obtidos da Sigma Aldrich Inc, (Alemanha). Ácido cítrico foi usado como agente para ajuste de pH do sistema água - proteína- polissacarídeo.

4.1.1. Determinação de pH

Medidas de pH foram feitas por imersão direta do eletrodo na amostra, sob temperatura controlada de 20 °C por um pHgâmetro modelo HD8602, Delta Ohm.

4.1.2. Determinação da densidade

Um densímetro modelo DMA 4500, da Anton Paar foi utilizado para as medidas de densidade das soluções utilizadas como parâmetro na determinação da tensão interfacial.

4.1.3. Tensão interfacial

Um tensiômetro de gota (I.T. Concept, France) foi utilizado no estudo em função do tempo da adsorção da proteína e polissacarídeo na interface via método de gota pendente. O tensiômetro opera em regime de volume controlado, por medida contínua da área e volume da gota, aproximada por um perfil de La Place. Apesar de uma gota maior aumentar a precisão da medida, a precisão da medida de tensão interfacial é limitada por um tamanho máximo da bolha criada que não se destaque da agulha por efeitos de gravidade negativa (princípio de Arquimedes). No

presente estudo a média da área obtida foi de 8 mm^2 , com um período de ciclo de oscilação de amplitude de 0.5 mm^2 para a análise oscilatória. A análise foi feita em pH 4 e 7.5, em soluções contendo 1,5% de albumina com ou sem a adição de 0,15% de diferentes polissacarídeos.

4.1.4. Reologia da solução

De maneira a determinar a região viscoelástica da solução, rampas de amplitude foram realizadas com frequência constante de 1 Hz e deformação variando de 0,1 a 10%; G' e G'' foram analisados sucessivamente a deformação constante de 0,3% com frequência variando de 0,1 a 10 Hz. As medidas foram realizadas nas amostras contendo albumina e albumina e polissacarídeo em pH 4 e 7,5. Uma geometria cone-placa com $\varnothing 50 \text{ mm}$, e $\theta = 1^\circ$ foi utilizada, com temperatura controlada em 20°C por uma placa Peltier. O reômetro utilizado foi um Physica Anton Paar MCR500. As determinações na solução foram necessárias, pois os dados obtidos são utilizados pelo software para apresentar os dados relativos à interface.

4.1.5. Reologia de Interface

Uma célula para medida de reologia de interface (IRC) e um sensor tipo Bicone, $\varnothing 68 \text{ mm}$, $\theta = 5^\circ$ foi utilizado para as determinações da reologia de interface. Rampas de amplitude e frequência foram usadas nas mesmas condições de ensaio utilizadas para as soluções, de maneira a identificar o regime viscoelástico. Para validar as medidas de reologia de interface, o número de Bussinesq foi avaliado para cada medida, segundo a metodologia descrita em Erni et al. (2005). Além das curvas de amplitude e frequência, um teste adicional foi realizado em duas etapas: uma deformação constante de 10%, acima da região viscoelástica foi aplicada por 10

minutos, seguida de uma deformação constante de 0.3% dentro do regime linear por 1 hora. G' e G'' foram avaliados em função do tempo para determinar como as propriedades da interface evoluíram. Um reômetro modelo Physica Anton Paar MCR500 foi utilizado.

4.1.6. Estabilidade da espuma

Todas as nove soluções foram preparadas em um Becker graduado de 200 ml e um volume de 10 ml foi transferido para outro Becker graduado de 50 ml. O Becker foi coberto com parafilme e agitado vigorosamente a 800 rpm por 2 minutos por um agitador magnético. A estabilidade da espuma foi analisada em função do tempo, observando-se o volume de espuma formada após a agitação.

4.1.7. Preparação das amostras

1,5 g de albumina de clara de ovo foram adicionadas a um bequer contendo 100 g de água destilada. A solução foi homogeneizada em agitador magnético. A solução de albumina 0,15 g de polissacarídeo foi adicionada e a solução agitada novamente pelo tempo necessário para homogeneização. Para estudos do sistema em base fraca, o pH foi medido e ajustado quando necessário para 7,5. Para estudos em sistema ácido, ácido cítrico foi adicionado à solução de albumina e o pH ajustado para 4 e 3. Em ambas as condições, básica e ácida, os polissacarídeos foram adicionados após a correção do pH.

4.2. Resultados e discussão

A Figura 19 ilustra a evolução da tensão superficial ar-água em função do tempo, medido pelo tensiômetro de gota para a solução de albumina e solução de

albumina na presença de polissacarídeos em condições ácidas. Enquanto a goma xantana leva a um moderado aumento na tensão superficial, carragena e guar contribuem para o decaimento desta, com a carragena colaborando para uma queda acentuada da tensão. A figura também mostra a evolução da tensão superficial após o pH ser reduzido para 3 para a goma carragena: o platô decai para valores abaixo de 26 mN/m. Devido ao ponto isoelétrico (PI) da albumina ser de 4.5, em ambos os pHs 4 e 3, a albumina está carregada positivamente, goma guar e xantana são neutras, sendo a carragena a única com cargas negativas. Como o número de resíduos positivos aumenta com o decaimento do pH, também as interações eletrostáticas entre a carragena e a albumina aumentam pelo decaimento do pH, então o decréscimo na tensão superficial parece ser afetado pela formação de coacervados entre proteínas e polissacarídeos.

Uma confirmação de que as interações eletrostáticas atuam de maneira significativa na tensão superficial, a Figura 20 apresenta a mesma evolução em função do tempo para a tensão superficial do sistema proteína-polissacarídeo, em pH neutro (7.5), onde a proteína está carregada negativamente e a goma carragena, xantana e guar estão carregadas respectivamente negativamente, negativamente e neutra. Sob estas condições, interações de repulsão, hidrofóbicas e pontes de hidrogênio são as únicas interações possíveis para as proteínas e polissacarídeos, com as interações eletrostáticas de atração sendo inibidas. O módulo do platô resultante da tensão superficial também não é afetado pela presença do polissacarídeo (goma carragena), ou até aumenta (xantana e guar).

Figura 19 – Tensão superficial em função do tempo medida através do experimento de tensiômetro de gota em uma solução contendo albumina e polissacarídeos em pH ácido (4 e 3)

Figura 20 – Tensão superficial em função do tempo medida através do experimento de tensiômetro de gota em uma solução contendo albumina e polissacarídeos em pH ácido 7.5

Um adendo das propriedades interfaciais do sistema proteína/polissacarídeo pode ser obtido comparando as elasticidades obtidas na interface em diferentes condições, expressa pelo módulo de dilatação interfacial como (Lucassen-Reynders, 1981).

$$E_D = \frac{d\sigma}{d(\ln A)} \quad (\text{Eq 1})$$

onde σ é a tensão superficial e A é a área da interface. Então em um experimento de expansão de volume, a elasticidade da interface pode ser obtida do coeficiente linear do aumento da tensão superficial pela deformação E_D com

$$E_D = \ln (A/A_0) \quad (\text{Eq 2})$$

O valor da elasticidade interfacial pode ser usado para prever a estabilidade da interface ao fenômeno do Ostwald Ripening utilizando o critério de Gibbs, que afirma que a interface é estável quando (Lucassen-Reynders, 1981)

$$E_D / \sigma > 1/2 \quad (\text{Eq 3})$$

As Figuras 21 e 22 fornecem as curvas de $\Delta\sigma$ vs E_D para o sistema proteína-polissacarídeo em pH 4 e 7.5, respectivamente, de onde a elasticidade interfacial E_D pode ser extraída, e os resultados de σ , E_D e a razão entre eles estão resumidos para os vários casos considerados nas Tabelas 10 e 11. Claramente, quando ocorre a supressão das interações eletrostáticas de atração (Figura 22 e Tabela 10), a tensão superficial não é afetada ou aumenta em presença do polissacarídeo, e também a elasticidade não diminui ou aumenta como com a goma guar, que pode aumentar a tensão superficial. Como resultado, a razão de Gibbs contra a

desproporção tem valores entre 0,75 e 1,6, que implica em moderada estabilidade. Quando o pH decai para 4 (Figura 21 e Tabela 11), e as interações eletrostáticas são induzidas, caso da carragena, a razão atinge valores de 2,3, de onde podemos inferir que há estabilidade. A Figura 22 e Tabela 11 também comparam a dependência da estabilidade em função do pH, diminuindo posteriormente o pH para 3 há um aumento das interações de atração. Um significativo aumento de E_D é observado (190 mN/m), em conjunto com o decaimento da tensão superficial (26 mN/m) levando a uma razão de Gibb de 7,3. Estes resultados sugerem que interfaces de espumas estabilizadas por coacervados devem ser muito estáveis ao Ostwald Ripening, como resultado do *cross-link* na interface (Ruiz-Henestroza et. al, 2008).

Uma abordagem similar foi utilizada recentemente para obter a estabilidade de interfaces óleo-água estabilizada por uma monocamada de proteínas com *cross-link* (Romoscanu & Mezzenga, 2005).

Tabela 10 – valores de tensão superficial (σ), modulo elástico (E_d) e a razão entre elas para as amostras em pH 7,5

Amostra pH 7,5	σ (mN/m)	E_d (mN/m)	E_d/σ
albumina	43	60,75	1,413
carragena	43	32,19	0,749
xantana	48	50,44	1,073
guar	50	81,50	1,630

Tabela 11 – valores de tensão superficial (σ), módulo elástico (E_d) e a razão entre elas para as amostras em pH 4 e 3 (albumina e goma carragena)

Amostra pH 4	σ (mN/m)	E_d (mN/m)	E_d/σ
albumina	42	78,08	1,735
carragena	38	75,58	2,290
xantana	43	33,93	0,771
guar	40	56,94	1,582
carragena pH3	24	190,73	7,336
albumina pH3	42	46,22	1,100

Figura 21 – tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e polissacarídeo em pH 4

Figura 22 – tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e polissacarídeo em pH 7,5

Figura 23 – tensão superficial em função da deformação da bolha para as amostras contendo albumina e albumina e carragena em pH 7,5, 4 e 3

Análises reológicas oscilatórias da interface fornecem mais informação sobre a força da interface nos sistemas considerados.

A Figura 24 ilustra a rampa de frequência para amostras contendo 1,5% de albumina e 0,15% de carragena em pH 4 e 7,5. Ambos os ensaios mostram que a interface é viscoelástica, com G' maior que G'' por uma ordem de magnitude: sendo consistentes com um comportamento similar ao de borracha, no caso do pH 4, ambos os módulos aumentam quando comparados ao pH 7,5, como resultado do aumento das interações entre a proteína e a carragena. A Figura 25 mostra as rampas de amplitude com frequência constante de 1 Hz para as mesmas amostras apresentadas na Figura 24, demonstrando que o sistema está em regime linear para esta frequência em deformações de até 2-3%, mas após este valor, G' e G'' começam a decair, possivelmente devido a uma mudança no empacotamento molecular e sua conformação na interface.

Figura 24 – G' e G'' para a rampa de frequência na interface estabilizada pela mistura de albumina e carragena em diferentes pHs

Figura 25 – valores de G' e G'' para as curvas de amplitude para a interface estabilizada pela solução de albumina e carragena em pH 4 e 7,5

É interessante o estudo de como o comportamento da interface evolui quando a mesma é submetida ao protocolo: (i) deformação constante de 10%, acima da região linear viscoelástica por 10 minutos; (ii) deformação constante de 0,3 % dentro da região linear por 1 hora (Figura 25).

Figura 26 – G' e G'' em função do tempo na interface água-ar para amostras contendo albumina e carragena em pH 4 e pH 7,5 depois de uma deformação aplicada em duas etapas

Quando a deformação está acima da região viscoelástica (10%) uma diminuição dos valores de G' e G'' ocorre em cada amostra, possivelmente devido a perturbações no empacotamento de várias moléculas na interface. Quando esta deformação é removida do sistema, e uma deformação dentro da região viscoelástica é aplicada (0,3%) ambos os módulos retornam ao seu valor inicial, de acordo com resultados publicados recentemente (Krishnaswamy et al, 2007). Em pH 4, no entanto, o sistema contendo carragena tem um aumento tanto em G' como em G'' acima do valor inicial. Uma explicação para o fenômeno seria de que o ensaio em dois passos favorece e melhora o empacotamento molecular dos coacervados na interface, levando a propriedades melhores na interface (Baeza et. al, 2006; Wierenga et. al, 2006; Lorenzo et al, 2008). No entanto, mais estudos são necessários para esclarecer este ponto.

De maneira a determinar e compreender como a estabilidade de espumas baseadas em formulações homólogas, experimentos tempo-estabilidade foram avaliados para diferentes misturas proteína- polissacarídeo, em diferentes pHs.

O volume de espuma formado no bequer foi observado após a preparação das amostras, em função do tempo para as formulações albumina/polissacarídeo, apresentados na Figura 27. Para as soluções contendo 1,5% de albumina em pH 4 e 7,5, o volume observado no instante logo após a formação da espuma foi de 40 ml, idêntico ao observado para a solução contendo 1,5% de albumina e 0,15% de carragena em pH 4 e 3. Para as soluções preparadas com 0.15% de goma xantana (pH4), goma guar (pH 7,5 e 4) e carragena em pH 7,5, no entanto um volume reduzido foi observado (20 ml) imediatamente após o preparo. Para a solução contendo goma xantana em pH 7,5, não houve formação de espuma, e os 10 ml de solução permaneceram no bequer. Após 1 hora não pode mais ser observada a

espuma na solução de goma guar em pH 4. Após 18 horas, 20 ml de espuma permaneceram nas seguintes soluções: 1,5% albumina em pH 4, 1,5 % albumina e 0,15% carragena em pH 4 e 3. Após 24 horas a espuma pode ser observada somente na solução contendo carragena em pH 4 e 3 (20 ml), e após 30 horas espuma residual foi observada somente na solução contendo carragena em pH 3.

Em resumo, a observação macroscópica da evolução em função do tempo, da espuma formada, corrobora de forma direta com os resultados da tensão superficial e da reologia de interface, demonstrando que a adição de carragena em pH abaixo do ponto isoelétrico da albumina, pode melhorar a estabilidade de espumas, pela formação de coacervados.

Figura 27 – Estudo da estabilidade de espuma em função do tempo para diferentes sistemas albumina/ polissacarídeo em pH 7,5, 4 e 3

4.3. Conclusões

Foram utilizadas as técnicas de tensiômetro de gota e reologia de interface para investigar as propriedades da interface ar-água estabilizada pela mistura albumina/polissacarídeo em diferentes pHs. Os resultados foram comparados com estudos macroscópicos da espuma estabilizada pelo mesmo sistema proteína/polissacarídeo, em função do tempo. A principal descoberta do presente estudo foi de que utilizando condições de pH e pares de proteína/polissacarídeo capazes de formar coacervados iônicos, é possível estabilizar a interface ar-água das espumas correspondentes. Para um determinado par, a estabilidade na interface é diretamente dependente da quantidade de interações iônicas entre o polissacarídeo e a proteína. Então o par albumina – κ -carragena, em pH 3 fornece ao sistema melhor estabilidade que em pH 4, pois o número de resíduos positivos da proteína (PI=4,5) aumenta progressivamente com o decréscimo de pH.

Estas descobertas podem ser exploradas para melhor desenvolver e melhorar a estabilidade de espumas em produtos reais como sorvetes, *marshmallow*, *chantilly* e *mousses*.

4.4. Referências

BAEZA, R.; PILOSOFF, A.M.R.; SANCHEZ, C.C.; PATINO, J.M.R. Adsorption and rheological properties of biopolymers at the air-water interface. **AIChE Journal**, v.52, n.7, p.2627-2638, 2006.

CAMPBELL, G.M.; MOUGEOT, E. Creation and characterization of aerated food products. **Trends in Food Science & Technology**, v.10, p.283-296, 1999.

CAPITANI, C.; PEREZ, O.E.; PACHECO, B.; TERESA, M.; PILOSOFF, A.M.R. Influence of complex carboxymethylcellulose on the thermo stability and gelation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1344-1354, 2007.

CHAVEZ-MONTES, B.E.; CHOPLIN, L.; SCHAER, E. Rheological characterization of wet food foams. **Journal of Texture Studies**, v.38, p.236-252, 2007.

ÇELİK, İ.; YILMAZ, Y.; İSİK, F.; USTUN, O. Effect of soapwort extract on physical and sensory properties of sponge cakes and rheological properties of sponge cake batters. **Food Chemistry**, v.101, p.907-911, 2007.

DAMODARAN, S.; ANAND, K.; RAZUMOVSKY, L. Competitive adsorption of egg white proteins at the air-water interface: direct evidence for electrostatic complex formation between lysozyme and other egg proteins at the interface. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.872-876, 1998.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Effect of surfactant composition on aeration characteristics and stability of foams in aerated food products. **Journal of Food Science**, v.67, n.8, p.3080-3096, 2002.

ERNI, P.; FISCHER, P.; WINDHAB, E.J. Sorbitan Tristearate layers at the air/water interface studied by shear and dilatational interfacial rheology. **Langmuir**, v.21, n.23, p.10555-10563, 2005.

ERNI, P.; FISCHER, P.; HERLE, V.; HAUG, M.; WINDHAB, E.J. Complex interfaces and their role in protein-stabilized soft materials. **ChemPhysChem**, v.9, p.1833–1837, 2008.

FERNANDEZ, P.P.; MARTINO, M.N.; ZARITSKY, N.E.; GUIGNON, B.; SANZ, P.D. Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.507-515, 2007.

FOEGEDING, E.A.; LUCK, P.J.; DAVIS, J.P. Factors determining the physical properties of protein foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.284-292, 2006.

GLASER, L.A.; PAULSON, A.T.; SPEERS, R.A.; YADA, R.Y.; ROUSSEAU, D. Foaming behavior of mixed bovine serum albumin-protamine system. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.495-506, 2007.

GRIGORIEV, D.O.; DERKATCH, S.; KRAGEL, J.; MILLER, R. Relationship between structure and rheological properties of mixed BSA/ Tween 80 adsorption layers at the air/water interface. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.823-830, 2007.

KOKINI, J.; VAN AKEN, G. Discussion session on food emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.438-445, 2006.

KRISHNASWAMY, R.; MAJUMDAR, S.; SOOD, A.K. Nonlinear viscoelasticity of sorbitan tristearate monolayers at liquid/gas interface. **Langmuir**, v.23, n.26, p.12951-12958, 2007.

LENNOX, S. Gelatin alternatives in gummi confections. **Manufacturing Confectioner**, v.82, n.5, p.65–72, 2002.

LORENZO, G.; ZARITZKY, N.; CALIFANO, A. Modeling rheological properties of low-in-fat o/w emulsions stabilized with xanthan/guar mixtures. **Food Research International**, v.41, p.487–494, 2008.

LUCASSEN-REYNDERS, E.H. **Anionic surfactants: physycal chemistry of surfactant action**. New York: Dekker, 1981. cap.5/6.

MEZZENGA, R.; FOLMER, B.M.; HUGHES, E. Design of double emulsions by osmotic pressure tailoring. **Langmuir**, v.20, p.3574–3582, 2004.

MEZZENGA, R.; SCHURTENBERGER, P.; BURBIDGE, A.; MICHEL, M. Understanding foods as soft materials. **Nature Materials**, v.4, p.729-740, 2005.

MLEKO, S.; KRISTINSSON, H.G.; LIANG, Y.; GUSTAW, W. Rheological properties of foams generated from egg albumin after pH treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v.40, p.908–914, 2007.

MÜLLER-FISCHER, N.; WINDHAB, E.J. Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device within a wide static pressure range. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.263, p.353–362, 2005.

MURRAY, B.S. Stabilization of bubbles and foams. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.232–241, 2007.

NARCHI, I.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Effect of protein–polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.188–201, 2009.

ONESIPPE, C.; LAGERGE, S. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.337, p.61–66, 2009.

RAIKOS, V.; CAMPBELL, L.; EUSTON, S.R. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. **Food Research International**, v.40, p.347-355, 2007.

ROMOSCANU, A.I.; MEZZENGA, R. Cross linking and rheological characterization of adsorbed protein layers at the oil-water interface. **Langmuir**, v.21, p.9689-9697, 2005.

SPERBER, B.L.H.M.; SCHOLS, H.A.; STUART, M.A.C.; NORDE, W.; VORAGEN, A.G.J. Influence of the overall charge and local charge density of pectin on the complex formation between pectin and b-lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.765-772, 2009.

TURGEON, S.L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide complexes and coacervates. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.166-178, 2007.

WEI, Y.P.; WANG, C.S.; WU, J.S.B. Flow properties of fruit fillings. **Food Research International**, v.34, p.377-381, 2001.

WIERENGA, P.A.; KOSTERS, H.; EGMOND, M.R.; VORAGEN, A.G.J.; DE JONGH, H.H.J. Importance of physical vs. chemical interactions in surface shear rheology. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.119, p.131-139, 2006.

YANES, M.; DURAN, L; COSTELL, E. Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behavior and sensory properties of milk beverages model system. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.605-611, 2002.

YE, A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v.43, p.406-415, 2008.

YOUNG, N.W.G.; KAPPEL, G.; BLADT, T. A polyuronan blend giving novel synergistic effects and bake-stable functionality to high solids soluble fruit fillings. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.407-418, 2003.

Capítulo 5

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PREPARO NA ESTABILIDADE DE ESPUMAS PRODUZIDAS COM ALBUMINA E GOMA κ -CARRAGENA

Resumo

A goma κ -carragena é um hidrocolóide largamente utilizado em confeitaria, quando misturado em presença de proteínas podem interagir com esta por interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio e eletrostaticamente, levando a um efeito sinérgico. De maneira a melhorar a foamabilidade ou estabilidade da espuma, em suas formulações, mousses ou outros sistemas açúcar – proteína como *marshmallow* ou merengues, são tipicamente formulados com proteínas, e mais usualmente a albumina. O estudo reológico em espumas pode determinar como a fase dispersa resiste à deformação, ou a coalescência. As propriedades reológicas de coacervados proteína-polissacarídeo têm sido estudadas em sistemas emulsificados complexos. O objetivo deste capítulo foi o de apresentar um estudo da estabilidade de espumas formuladas com albumina, em presença de goma carragena em pH 4. Os resultados do estudo reológico se mostraram estáveis por todo o período de avaliação, podendo ser utilizados para interpretar a vida de prateleira do produto estabilizado pelo sistema albumina / κ -carragena, quando o tempo de processo (agitação na batedeira planetária) foi igual há 15 minutos.

5. Introdução

O estudo reológico em espumas pode determinar como a fase dispersa resiste à deformação, ou a coalescência. A composição da camada interfacial altera a estrutura e reologia, sendo determinante para o estudo da vida de prateleira e

escolha do surfactante (Grigoriev et al, 2007). A presença de um surfactante afeta ambas as propriedades da interface gas-líquido, como a viscosidade da interface e permeabilidade do filme entre as fases (Dutta et al, 2002; Mezzenga et al., 2004). O surfactante mais utilizado em espumas é a proteína.

Polissacarídeos também podem ser utilizados para estabilizar emulsões e espumas por diferentes mecanismos. Uma vez dispersos em água eles tem a propriedade de aumentar a viscosidade da solução e melhorar a estabilidade contra a coalescência. Um dos polissacarídeos mais utilizados em confeitaria é a goma κ -carragena (Wei et al., 2001; Lennox, 2002). Quando misturados em presença de proteínas podem interagir com esta por interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio e eletrostaticamente, levando a um efeito sinérgico (Narchi et al, 2009).

Misturas de proteínas e polissacarídeos com cargas opostas têm tremenda relevância em alimentos porque oferece uma possibilidade única de melhorar a textura de géis e estabilizar a superfície e interface por interações eletrostáticas, um processo chamado de coacervação (Onesippe & Lagerge, 2009). Geralmente o desempenho da proteína sozinha como agente estabilizador de espumas pode ser ampliada pela adição de outros agentes estabilizantes, usualmente polissacarídeos (Narchi et al, 2009).

As propriedades reológicas de coacervados proteína-polissacarídeo têm sido estudadas em sistemas emulsificados complexos (Onesippe & Lagerge, 2009; Sperber et al., 2009, Ye, 2008).

O objetivo deste capítulo foi o de apresentar um estudo da estabilidade do sistema albumina / κ -carragena em pH 4, abaixo do ponto isoelétrico da albumina (PI=4.5), bem como o tempo de processo necessário para se obter a melhor espuma

quando são considerados fatores como estabilidade, aeração e tamanho das bolhas formadas.

5.1. Material e métodos

5.1.1. Formulação da espuma

O *marshmallow* foi preparado de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 12, dissolvendo sacarose em água, adicionando xarope de glicose e frutose. A matriz de açúcar foi mantida em ebulição por cinco minutos. A albumina (clara de ovo desidratada) fornecida pela empresa Kaytonas (Mogi da Cruzes, Brasil), gelatina 150 Bloom pela Gelita do Brasil S/A (Cotia, Brasil) e goma carragena pela Danisco (São Paulo, Brasil), foram adicionadas de acordo com as concentrações apresentadas na Tabelas 12, nesta sequência, sendo que a goma carragena foi calculada em função do peso total da formulação. Após a adição de cada proteína ou hidrocolóide o sistema foi homogeneizado antes da adição de um novo ingrediente (baixa velocidade e tempo suficientes para criar uma fase única e homogênea), e finalmente o sistema foi aerado por 5, 10 e 15 minutos em alta rotação em uma batedeira planetária Kitchen Aid e mantido em recipientes plásticos até o momento da análise sob temperatura controlada de 20 °C.

Tabela 12 – Matriz de açúcar e concentração de proteína e goma na formulação

Ingrediente	% p
Sacarose	50 %
Xarope de glicose	15 %
Xarope de frutose	15 %
Albumina	1,5 %
Gelatina	0,5%
Carragena	0,3%
Água	18 %

5.1.2. Reologia

As amostras foram analisadas através de ensaios oscilatórios com o reômetro modelo Haake Mars II com módulo Rheoscope, sob temperatura controlada de 20 °C e sensor cone-placa Ø 35 mm / θ 2°. Os ensaios oscilatórios foram: curva de amplitude com variação da deformação de 0,01 a 10% e frequência constante de 1 Hz, foi feita tomada de 50 pontos por análise.

5.2. Resultados e Discussão

A Figura 28 ilustra o comportamento do *marshmallow* em diferentes tempos de preparo, após 24 horas de armazenamento. Nota-se que em tempos de processo inferiores há 15 minutos a região viscoelástica é menor, com quebra da estrutura após uma deformação de 2% ser aplicada. A região viscoelástica é aquela onde

ocorre um platô, com G' e G'' apresentando valores constantes em função da deformação (Steffe, 1996; Rao, 1999). Na Figura 29 é possível observar através das imagens obtidas no início dos ensaios, que com um tempo de processo maior as bolhas apresentam um diâmetro menor e estão presentes em maior quantidade. Tanto a incorporação do ar como a manutenção das bolhas durante o tempo de armazenamento são importantes para garantir a textura do produto (Dutta et al., 2004). Neste ponto é grande a influência da goma carragena que ao formar o coacervado com a proteína garante a formação de um filme resistente a deformações ao longo do tempo (Semenova, 2007; Tosi et al, 2007; Karbowiack et al. , 2008).

Figura 28 – G' e G'' para o sistema albumina / carragena em diferentes tempos de processo após 24 horas do preparo da amostra

5 minutos

10 minutos

15 minutos

Figura 29 – imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 24 horas do preparo da amostra

Após 7 dias de armazenamento os módulos G' e G'' sofrem um decaimento em seus valores absolutos (Figura 30), mas mantém sua estrutura estável quando deformações maiores são aplicadas, isto ocorre, pois há um melhor empacotamento molecular entre as proteínas presentes no sistema e a carragena, interações eletrostáticas devido ao pH 4 favorecem este empacotamento ou coacervação (Damodaram et al, 1998; Tosi et al, 2007), mas como mostra a Figura 31 ocorre um aumento do diâmetro das bolhas em tempos de processo de 5 minutos, sendo que aos 15 minutos de processo as bolhas continuam com diâmetro menor e em maior número, demonstrando que o tempo de processo influencia não só na formação de bolhas de diâmetro menor como também na capacidade de aeração do sistema ou foamabilidade, não só o hidrocolóide presente atua como agente estabilizador da espuma (Mezzenga et al, 2003; Semenova, 2007). O tempo de processo garante um melhor arranjo da goma carragena ao redor das bolhas em conjunto com as proteínas presentes, evitando que elas se aglomerem causando a floculação e levando à cremagem (Rogers et al, 2006).

Figura 30 – G' e G'' para o sistema proteína / carragena em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra

Figura 31 – imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra

Após 15 dias de armazenamento o comportamento da amostra com 15 minutos de processamento se mantém praticamente inalterado, como pode ser observado nas Figuras 32 e 34, mantendo-se assim por períodos de até 60 dias, quando se inicia um enrijecimento

da amostra, aumento dos módulos G' e G'' . Espumas são formulações dinâmicas que passam por alterações graduais em sua estrutura como o fenômeno de envelhecimento espontâneo, alterando a textura da amostra para um produto mais firme (Renard et al, 2006). Ao contrário das amostras que passaram por um tempo de processo inferior a 15 minutos apresentando menor resistência à deformação. A observação das amostras na embalagem indicou a coalescência das mesmas após este período. O fenômeno da coalescência esta ligado ao modo como as proteínas presentes se conectam ao hidrocolóide, um período menor de agitação não promove a proximidade adequada entre a proteína e o hidrocolóide para garantir que ligação ocorra, alterando a resistência do filme formado ao redor das bolhas (Damodaram, 2005). Na Figura 33 as bolhas presentes na amostra com 15 minutos de processo se mantêm sem alterações significativas relativas ao diâmetro e número de bolhas presentes quando comparados com as Figuras 29 e 31.

Figura 32 – G' e G'' para o sistema proteína / carragena em diferentes tempos de processo após 15 dias do preparo da amostra

5 minutos

10 minutos

15 minutos

Figura 33 – imagem das bolhas após a aeração do sistema em diferentes tempos de processo após 7 dias do preparo da amostra

Figura 34 – G' e G'' para o sistema albumina / carragena em função do tempo de armazenamento para 15 minutos de tempo de preparo

A Figura 34 demonstra que espumas que utilizam goma carragena em sua formulação, em pH abaixo do ponto isoelétrico da proteína, no caso a albumina com

PI = 4,5, tem maior estabilidade em função do tempo. A formulação foi submetida à análise reológica através de curvas de amplitude (Figura 34) e demonstrou ser estável por um período de 60 dias de armazenamento. Neste período os valores de G' e G'' são maiores, apresentando menor resistência à deformação, ou seja, não ocorre a região viscoelástica como demonstra a Figura 34. Desde o início do ensaio há uma queda contínua nos valores de G' e G'' em função da deformação, não apresentando o platô, característica da região viscoelástica.

5.3. Conclusões

Sistemas contendo proteína e polissacarídeo são eficientes na estabilização de espumas quando em pH abaixo do ponto isoelétrico da proteína (PI albumina = 4.5). Além da influência do pH na formação de coacervados que aumentam a estabilidade o tempo de processo influencia de maneira significativa a foamabilidade do produto, tempos superiores há 15 minutos são indicados para garantir melhor aeração e formação de bolhas com diâmetro menor e mais estáveis para o sistema estudado.

5.4. Referências

CAPITANI, C.; PEREZ, O.E.; PACHECO, B.; TERESA, M.; PILOSOFF, A.M.R. Influence of complex carboxymethylcellulose on the thermostability and gelation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1344-1354, 2007.

DAMODARAN, S.; ANAND, K.; RAZUMOVSKY, L. Competitive adsorption of egg white proteins at the air-water interface: direct evidence for electrostatic complex formation between lysozyme and other egg proteins at the interface. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.872-876, 1998.

DAMODARAN, S. Protein stabilization of emulsions and foams. **Journal of Food Science**, v.70, n.3, p.54-66, 2005.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Effect of surfactant composition on aeration characteristics and stability of foams in aerated food products. **Journal of Food Science**, v.67, n.8, p.3080-3096, 2002.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Texture and stability of aerated food emulsions: effects of buoyancy and Ostwald ripening. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.169–175, 2004.

GRIGORIEV, D.O.; DERKATCH, S.; KRAGEL, J.; MILLER, R. Relationship between structure and rheological properties of mixed BSA/ Tween 80 adsorption layers at the air/water interface. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.823-830, 2007.

KARBOWIAK, T.; GOUGEON, R.D.; RIGOLET, S.; DELMOTTE, L.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Diffusion of small molecules in edible films: effect of water and interactions between diffusant and biopolymer. **Food Chemistry**, v.106, p.1340-1349, 2008.

LENNOX, S. Gelatin alternatives in gummi confections. **Manufacturing Confectioner**, v.82, n.5, p.65–72, 2002.

MEZZENGA, R.; RUOKOLAINEN, J.; HEXEMER, A. On the role of block copolymers in self-assembly of dense colloidal polymeric systems. **Langmuir**, v.19, p.8144-8147, 2003.

MEZZENGA, R.; FOLMER, B.M.; HUGHES, E. Design of double emulsions by osmotic pressure tailoring. **Langmuir**, v.20, p.3574–3582, 2004.

NARCHI, I.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Effect of protein–polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.188–201, 2009.

ONESIPPE, C.; LAGERGE, S. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.337, p.61–66, 2009.

RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods**: principles and applications. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 433p.

RENARD, D.; VAN DE VELDE, F.; VISSCHERS, R.W. The gap between food gel structure, texture and perception. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.426-431, 2006.

ROGERS, M.A.; ROOS, Y.H.; GOFF, H.D. Structural heterogeneity and its effect on the glass transition in sucrose solutions containing protein and polysaccharide. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.774-779, 2006.

SEMENOVA, M. Thermodynamic analysis of the impact of molecular interactions on the functionality of food biopolymers in solution and in colloidal systems. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.23-45, 2007.

SPERBER, B.L.H.M.; SCHOLS, H.A.; STUART, M.A.C.; NORDE, W.; VORAGEN, A.G.J. Influence of the overall charge and local charge density of pectin on the complex formation between pectin and b-lactoglobulin. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.765-772, 2009.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.

TOSI, E.; CANNA, L.; LUCERO, H.; RÉ, E. Foaming properties of sweet whey solutions as modified by thermal treatment. **Food Chemistry**, v.100, p.794-799, 2007.

WEI, Y.P.; WANG, C.S.; WU, J.S.B. Flow properties of fruit fillings. **Food Research International**, v.34, p.377-381, 2001.

YE, A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v.43, p.406-415, 2008.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Espumas como o *marshmallow* têm sua estabilidade ligada diretamente aos seus ingredientes e as interações presentes entre eles no sistema. Albumina e gelatina foram utilizadas como proteínas, e diferentes polissacarídeos foram estudados, avaliando-se a melhor associação entre as proteínas presentes na formulação e o polissacarídeo (hidrocolóide) utilizado. As interações entre polissacarídeo e proteína são influenciadas entre outros fatores pelo pH, onde em pHs abaixo do ponto isoelétrico das proteínas envolvidas ocorre o fenômeno da coacervação, como quando a goma carragena é utilizada em pH 4.

O sistema albumina / gelatina / goma carragena foi estudado reologicamente através de testes oscilatórios, demonstrando estabilidade por períodos prolongados, viabilizando assim a formulação. Parâmetros de processo também influenciam na estabilidade e capacidade de aeração do sistema.

O conjunto formado pelos ingredientes, pH, e tempo de processo tornou possível a produção de um *marshmallow* estável com as características de aeração desejadas para o produto.