

Caracterização Reológica da Goma Xantana: Influência de Íons Metálicos Univalente e Trivalente e Temperatura em Experimentos Dinâmicos

Samuel Luporini

Departamento de Engenharia Química, UFBA

Rosário E. S. Bretas

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: As propriedades dinâmicas das soluções aquosas de goma xantana com e sem adição de NaCl ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ foram medidas em um reômetro de deformação controlada aplicando ciclos de aquecimento e resfriamento. O tempo de relaxação decresceu com o aumento da temperatura; no entanto, este tempo aumentou com a adição de sal nas soluções de 0,5% em peso de goma xantana, mas diminuiu com a adição de 1%. Durante o aquecimento das soluções de goma xantana pura ocorreu uma mudança de conformação a 51 °C, e durante o resfriamento foi observada a formação de duas estruturas: entre 86 e 47 °C e abaixo de 47 °C. Com a adição de sal não houve mudança conformacional durante o aquecimento, enquanto no resfriamento duas estruturas foram novamente observadas, mas para faixas de temperatura diferentes.

Palavras-chave: Xantana, mudança conformacional, reologia, gel, viscoelasticidade.

Rheological Characterization of Xanthan Gum: Influence from Univalent and Trivalent Metallic Ions and From the Temperature in Dynamic Experiments

Abstract: The dynamic rheological properties of water xanthan gum solutions with and without the addition of NaCl or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ were measured in a strain controlled rheometer applying heating and cooling cycles. The terminal relaxation time decreased with increasing temperature. This time increased with the addition of 0.5 wt. (%) of salt, but decreased when 1 wt. (%) was added. During heating a conformational change occurred at 51 °C and upon cooling two structures were observed between 86 and 47 °C and below 47 °C. When salt was added there was no conformational change during heating, but the two structures again appeared during cooling, though at different temperature ranges.

Keywords: Xanthan, conformational change, rheology, gels, viscoelasticity.

Introdução

A goma xantana é um polissacarídeo de peso molecular elevado produzido pela linhagem da *Xanthomonas campestris*. Devidas as suas propriedades reológicas únicas, este polissacarídeo é muito utilizado como agente de suspensão, espessante, emulsificante e estabilizante, na indústria de alimentos^[1-3], bem como na indústria de petróleo, como agente de recuperação^[4-7]. A goma xantana é um polieletrólito, que em solução, suas propriedades e configuração molecular modificam por forças iônicas^[8,9]. Em soluções aquosas, por exemplo, sob aquecimento entre 27 e 86 °C, a goma xantana sofre uma mudança conformacional de hélice parcialmente ordenada para conformação desordenada; por outro lado, sob resfriamento, entre 86 e 32 °C, a macromolécula muda de conformação ordenada para formação de rede. Quando se adiciona NaCl, a mudança conformacional é outra; sob aquecimento, entre 30 e 86 °C, somente uma configuração em hélice organizada está presente. Sob resfriamento, no entanto, entre 86 e 35 °C, a mudança conformacional parte da hélice organizada para hélices fraturadas com formação de redes^[8,10-12]. As propriedades reológicas dinâmicas das soluções de goma xantana foram estudadas por outros autores para a determinação dos efeitos da concentração e temperatura sobre sua estrutura conformacional^[13-16]. Os resultados mais importantes destes estudos foram sobre a conformação ordenada da cadeia principal dependente da concentração do sal,

do recozimento e das associações intermoleculares. O presente trabalho é voltado para o regime de concentrações moderadas de 0,5 e 1% em peso de goma xantana com e sem adição de 0,3 a 1% em peso de NaCl ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, neste caso, as soluções são homogêneas e isotrópicas^[12]. Apesar dos estudos anteriores serem de importância fundamental, este trabalho, amplia a utilização do comportamento das propriedades reológicas para o entendimento das mudanças de conformação da macromolécula, com variações da temperatura e cisalhamentos oscilatório e rotacional. Analisa também as variações quantitativas da energia de ativação, do tempo de relaxação e da temperatura de gelificação, os quais ocorrem durante estas mudanças de conformação da macromolécula.

Experimental

Materiais

Foi utilizada a goma xantana da Sigma (Sigma-Aldrich, USA) com o peso molecular ponderal médio estimado em $4 \times 10^6 \text{ g.gmol}^{-1}$, 3,53% de acetato e 0,9% de piruvato^[17,18]. O sal NaCl utilizado foi da Quimis (Quimis, Brasil) com 99% de PA. O $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ utilizada foi da Reagen (Quimibras Indústrias Químicas S.A., Brasil). As soluções foram preparadas com água bidestilada.

Autor para correspondência: Samuel Luporini, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novis, 02, Segundo Andar, Federação, CEP 40210-630, Salvador, BA, Brasil. E-mail: luporink@ufba.br

Soluções

A solução estoque de 2% em peso de xantana em água bidestilada foi preparada usando um agitador de lâminas a baixa velocidade por 10 minutos^[8]. A solução foi armazenada a aproximadamente 2 °C por um período de 48 horas antes do uso. As soluções subsequentes foram feitas dissolvendo a solução estoque em água bidestilada e adicionando os sais, quando necessário, usando agitação manual por 3 minutos. O pH para as soluções de sulfato de alumínio foram ajustadas em 3,8, utilizando para isto gotas de uma solução de NaOH 1 molar quando necessário. As soluções para análise foram armazenadas a aproximadamente 2 °C, sem uso de agente bactericida.

Métodos

As propriedades reológicas foram analisadas utilizando um reômetro ARES (Rheometrics, USA) com deformação controlada equipado com célula *Couette*^[19] com a seguinte geometria: raio do cilindro externo de 27 mm, raio e comprimento do cilindro interno de 25 e 32 mm, respectivamente. Os ciclos de aquecimento e resfriamento com frequência constante foram aplicados para as soluções, o ciclo de aquecimento foi feito as taxas de 1 ou 3 °C/min o ciclo de resfriamento foi feito com taxas de 1 ou 4 °C/min.

As propriedades viscoelásticas lineares, isto é, módulo elástico, $G'(\omega)$, módulo de perda, $G''(\omega)$, $\text{Tan} \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ e viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$ foram medidas. Antes das medidas, a varredura da deformação foi desempenhada para cada solução para assegurar que a porcentagem de deformação escolhida nos experimentos dinâmicos estivesse dentro do limite da viscoelasticidade linear^[2,20].

No início dos experimentos a solução foi deixada por cerca de 10 minutos na célula *Couette* na temperatura do experimento para que a solução ficasse em uma temperatura homogênea.

Nos experimentos com temperaturas mais elevadas foi colocada uma gota de óleo mineral, após a solução ser acondicionada no *Couette*, de maneira que ficasse uma película acima dos cilindros, para prevenir a evaporação.

O tempo de relaxação, t_c , foi calculado a partir da frequência de cruzamento $\omega_c = 1/t_c$, a qual é definida na frequência onde $G'(\omega) = G''(\omega)$ ou $\text{Tan} \delta = 1$. Para calcular a energia de ativação para a formação da solução predominantemente elástica, E_a , foi utilizada a equação de Arrhenius para a frequência de cruzamento,

$$\omega_c = \omega_{c,0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

onde: $\omega_{c,0}$ = constante independente da temperatura, R = constante dos gases ideais.

Resultados e Discussões

Uma série de experimentos em reômetro com oscilações de pequena amplitude foram desempenhadas para as determinações dos módulos de armazenagem, $G'(\omega)$, e de perda, $G''(\omega)$, e da tangente de perda, $\text{Tan}(\delta)(\omega)$, com esses dados são possíveis determinar a temperatura de gelificação, a frequência de cruzamento e o tempo de relaxação. Posteriormente foram feitos experimentos fixando taxas de aquecimento/resfriamento para analisar a influência na formação de ligações cruzadas e mudanças conformacionais, em seguida, foram feitos experimentos com 3 ciclos completos para a formação de rede e sua decomposição sob ação de dois modos de cisalhamento, podendo desta forma serem analisados o grau de ruptura das ligações cruzadas^[21,22]. As análises foram feitas com variações de concentração de cloreto de sódio e sulfato de alumínio para concentrações de goma xantana de 0,5 e 1% em peso.

Propriedades dinâmicas mecânicas

A Figura 1 mostra $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\text{Tan} \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ para solução de 0,5% em peso de goma xantana. Observa-se que a frequência de cruzamento, ω_c , aumenta com a temperatura; para 85 °C ocorre a formação da solução predominantemente elástica a uma frequência de aproximadamente 441 rad/s. A Tabela 1 mostra a frequência de cruzamento das demais soluções, bem como, o tempo de relaxação, t_c , é observado que este decresce com o aumento de temperatura, como esperado. Quando 0,5 % em peso do sal NaCl é adicionado na solução de 0,5% de goma xantana, como mostrado na Figura 2, as propriedades mecânicas mudam. Pode ser observado que novamente a frequência de cruzamento ω_c aumenta com a temperatura; no entanto, as frequências são inferiores comparadas com a ausência do sal, como consequência, o tempo de relaxação são superiores, mas também decrescem com o aumento da temperatura. O comportamento é diferente na solução de 1% em peso de goma xantana com ou sem sal, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

Pode ser observado na Figura 3 que nas temperaturas de 27 e 45 °C, G' é sempre maior que G'' , caracterizando a solução como predominantemente elástica. Na solução sem sal, a 85 °C,

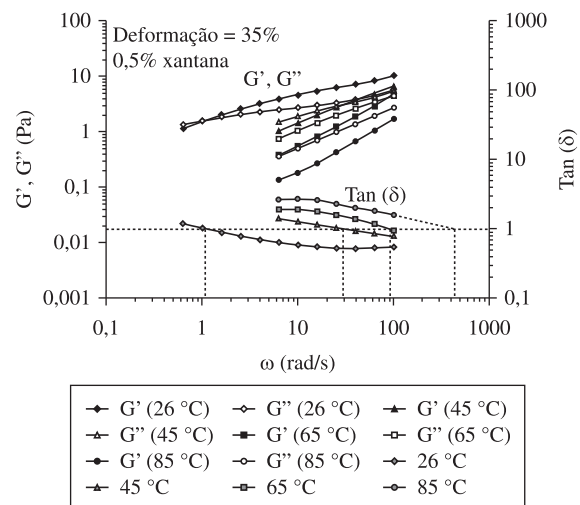


Figura 1. $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\text{Tan}(\delta)$ para solução de goma xantana (0,5% em peso) sem sal para várias temperaturas.

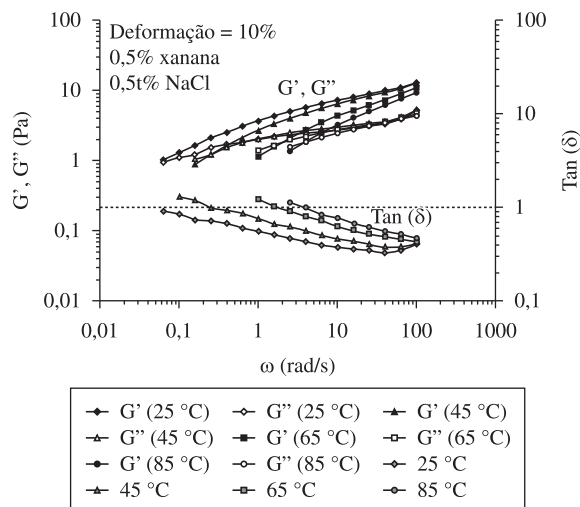
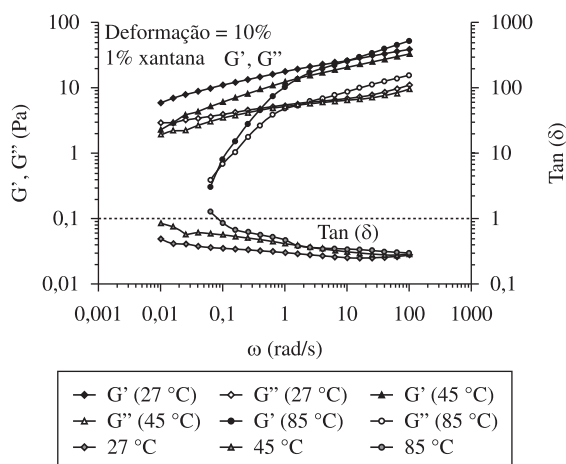


Figura 2. $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\text{Tan}(\delta)$ para solução de goma xantana de 0,5% em peso com 0,5% em peso de NaCl para várias temperaturas.

Tabela 1. Frequência de cruzamento, ω_c , módulo de cruzamento, G_c , e tempo de relaxação, t_c , para várias concentrações e temperaturas.

Xantana (% em peso)	NaCl (% em peso)	T (°C)	G_c (Pa)	ω_c (rad/s)	t_c (segundos)
0.5	0	26	1.6715	1.095	0.913
0.5	0	45	3.0868	29.774	0.0336
0.5	0	65	4.2346	90.434	0.0111
0.5	0	85	8.6950*	441.286*	0.00227
0.5	0.5	25	0.7883*	0.0375*	26.667
0.5	0.5	45	1.2050	0.242	4.132
0.5	0.5	65	1.7471	1.806	0.554
0.5	0.5	85	1.8432	3.941	0.254
0.5	1.0	25	0.592*	0.00882*	113.404
0.5	1.0	45	0.926	0.0757	13.210
0.5	1.0	65	1.145	0.207	4.843
1.0	0	27	2.9482*	0.00151*	662.252
1.0	0	45	1.6134*	0.00538*	185.874
1.0	0	85	0.5673	0.0842	11.876
1.0	0.5	45	4.512*	0.0264*	37.879
1.0	0.5	65	3.809	0.0547	18.282
1.0	1.0	45	7.3967*	0.0271*	36.900
1.0	1.0	65	5.6527*	0.0531*	18.832
1.0	1.0	85	6.6358	0.145	6.897

*Por extrapolação das curvas de $\text{Tan}(\delta)$ (ω).**Figura 3.** $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\text{Tan}(\delta)$ para soluções de goma xantana de 1% em peso sem sal a várias temperaturas.

$\omega_c \approx 0,084$ rad/s, a qual corresponde a $t_c \approx 11,87$ segundos, desta forma, o tempo de relaxação abaixo de 85 °C, das soluções de 1% de xantana, são maiores que 11,87 segundos. Observa-se que o módulo a 85 °C é mais dependente da frequência comparado com as temperaturas inferiores; um aumento substancial de ambos os módulos é observado, que pode ser consequência da mudança estrutural da macromolécula da xantana. Em geral os módulos das soluções de 1% são maiores que os módulos das soluções de 0,5%.

Quando adicionamos sal para a solução de 1% em peso de xantana, as frequências tornam-se mais elevadas e os tempos de relaxação inferiores, isto é, a adição do sal acelera a formação de soluções mais elásticas, contrário ao observado com solução de 0,5% de xantana, portanto, as quantidades de goma xantana e sal determinam a aceleração da formação da solução com comportamento mais elástico.

Na Figura 5 são apresentadas as variações dos módulos de armazenagem, $G'(\omega)$, e de perda, $G''(\omega)$, e da tangente de perda, $\text{Tan}(\delta)(\omega)$, com a frequência para as temperaturas de 25, 30, 35 e

45 °C para os sistemas de concentração de Xantana de 1% em peso com a concentração de sulfato de alumínio de 0,3% em peso a um pH de 3,8. Observa-se que os módulos aumentam com a elevação da temperatura, e que em 45 °C a inclinação de $\text{Tan}(\delta)$ é maior que zero, em cerca de duas décadas de baixa frequência, de acordo com o critério de Chambon-Winter^{5-7,23}, esta temperatura é superior a gelificação, que neste caso foi de 41,7 °C, obtida com a interpolação da reta, das inclinações das curvas $\ln \text{Tan}(\delta)$ versus $\ln \omega$ quando esta é zero, utilizando as temperaturas de 25, 35 e 45 °C com $R^2 = 0,999$.

A Tabela 2 mostra os valores calculados de energia de ativação, E_a , utilizando curvas relacionadas com a Equação 1. Pode ser observado que na solução de maior concentração da goma xantana com sal, a energia de ativação necessária para a formação da solução elástica é inferior. Ao adicionarmos sal, a energia de ativação para a formação da solução elástica também decresce, isto é, a adição de sal facilita a formação da solução predominantemente elástica.

A Figura 6 mostra os valores de ω_c calculados pela Equação 1 e os experimentais em função da temperatura, portanto a Equação 1 pode ser usada para prever as frequências de cruzamento entre as temperaturas 25 e 85 °C.

Na Tabela 3 temos os valores do módulo de armazenagem e frequência de cruzamento, onde a $\text{Tan}(\delta)(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega) = 1$, para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C, para as concentrações de xantana de 1% e concentração de sulfato de alumínio de 0,3%. Observa-se que aumentando a temperatura o tempo de relaxação diminui em todos os casos, porém, em 45 °C ocorre um aumento devido esta temperatura ser maior que a temperatura de gelificação.

Os valores para os parâmetros da Equação 1, pelo método dos mínimos quadrados para xantana a 1% e sulfato a 0,3% foram: $w_{c,0} = 2,084 \times 10^6$ Pa, $E_a = 4,672 \times 10^4$ J.mol⁻¹ com coeficiente de correlação, $R^2 = 0,985$, sendo que foram utilizados os pontos com as temperaturas de 30, 35 e 40 °C, pois no ponto de 25 °C o valor extrapolado de ω_c é de frequência muito baixa e a 45 °C está acima da gelificação, portanto a equação é válida para temperaturas inferiores a gelificação. O valor de ω_c calculado a 25 °C pela Equação 1 foi de aproximadamente 0.0137, correspondendo a um $t_c = 73,6$ segundos, ou seja, um t_c muito inferior ao valor extrapolado a partir dos dados experimentais, mas ainda assim superior ao t_c a 30 °C.

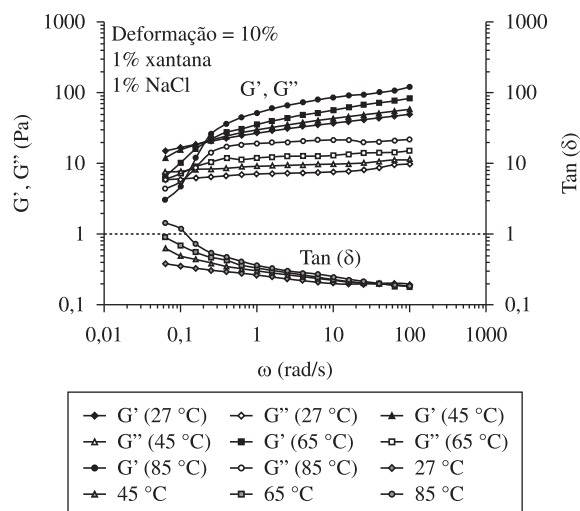


Figura 4. $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\text{Tan}(\delta)$ para soluções de goma xantana de 1% em peso com 1% NaCl para várias temperaturas.

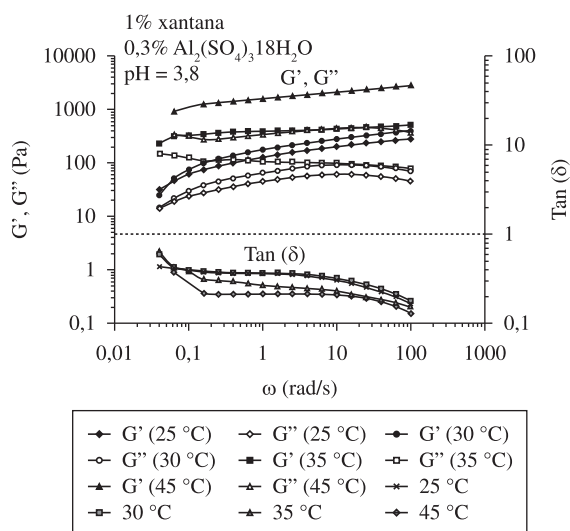


Figura 5. Dependência da frequência com os módulos de armazenagem, $G'(\omega)$, e de perda, $G''(\omega)$, e com a tangente perda, $\text{Tan}(\delta)(\omega)$, a várias temperaturas, para as concentrações de 1% em peso de xantana e 0.3% em peso de sulfato de alumínio.

Tabela 2. Parâmetros do modelo da lei de Arrhenius para a frequência de cruzamento e o índice de correlação.

Xantana (% em peso)	NaCl (% em peso)	$\omega_{c,0}$ (rad/s)	E_a (J.mol ⁻¹)	R ²
0.5	0	2.654×10^{15}	86969.066	0.957
0.5	0.5	1.2931×10^{11}	71342.254	0.983
0.5	1.0	4.574×10^9	66502.526	0.971
1.0	0	1.0301×10^8	62400.514	0.999
1.0	1.0	7.7560×10^4	39504.662	0.978

Mudança conformacional da molécula de goma xantana durante ciclos de aquecimento e resfriamento

A Figura 7 mostra o comportamento da viscosidade complexa, η^* , no aquecimento e resfriamento para a solução de 1% em peso, com e sem adição de NaCl. Pode ser observado que durante o aquecimento da solução de xantana pura ocorre uma mudança conformacional de

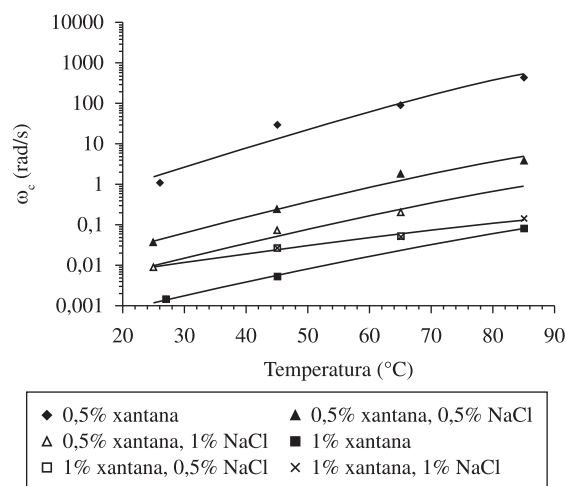


Figura 6. Comparação dos valores experimentais (símbolo) das frequências de cruzamento com o modelo de Arrhenius.

hélice parcialmente ordenada para desordenada a 51 °C, verificada pela mudança de inclinação da curva. No resfriamento pode ser observada a formação de duas diferentes estruturas: uma entre 86 e 47 °C (desordenada) e outra abaixo de 47 °C (formação de rede), com uma elevada inclinação da curva. Por outro lado, quando é adicionado sal na solução, durante o aquecimento nenhuma mudança conformacional é observada (estrutura em hélice organizada); durante o resfriamento, a formação de duas diferentes estruturas é novamente observada, no entanto, as faixas de temperaturas na qual estas mudanças ocorrem são diferentes. A Tabela 4 mostra detalhadamente as faixas de temperaturas para ambas as soluções.

Portanto, o sal retarda a formação da estrutura em rede durante o resfriamento, mostrando novamente que este estabiliza as soluções de goma xantana. Uma equação tipo Arrhenius é usada para calcular a energia de ativação com a variação da viscosidade complexa, $E_{a,\eta}$; os valores calculados são mostrados na Tabela 5^{19,20,24}.

$$\eta^* = \eta_0^* \exp(-E_{a,\eta}/RT) \quad (2)$$

Pode ser observado na Tabela 5, que a energia de ativação da solução sem sal, até 50,7 °C é similar a energia de ativação para a solução com sal até 86,4 °C, devido a estabilidade conformacional promovida pelos íons do sal. Durante o resfriamento a energia de ativação da solução com sal aumenta três vezes como resultado do decréscimo da temperatura e aproximação das cadeias com formação de redes, devido a conformação de hélice fraturada ocorrida a altas temperaturas.

Analisando a Figura 8, na presença de sulfato de alumínio, observa-se que a mudança de inclinação a uma taxa de 1 °C/min começa em aproximadamente 28,2 °C, e para a uma taxa superior de 3 °C/min, cerca de 37 °C, isto é, no aquecimento lento a formação das ligações cruzadas começam a uma temperatura inferior, devido que, as moléculas tem um tempo maior para se acomodarem e formarem as redes. A estrutura da xantana na presença do sulfato de alumínio é de dupla hélice organizada^[25] e com aumento da temperatura ocorre a formação da rede com ligações iônicas. No resfriamento deve ocorrer quebra de uma parte da rede, pois a viscosidade complexa diminui não chegando ao nível inicial, portanto as ligações iônicas, que são mais fortes, devem persistir e as ligações fracas como pontes de hidrogênio de dipolo-dipolo devem se romper em sua maioria. No aquecimento rápido a formação da rede é menor, onde as ligações cruzadas iônicas fortes estão mais presentes, no resfriamento esta rede persiste, conforme mostra a Figura 8.

Tabela 3. Frequência e módulo de cruzamento e o tempo gel para várias temperaturas do sistema Xantana-Al(III).

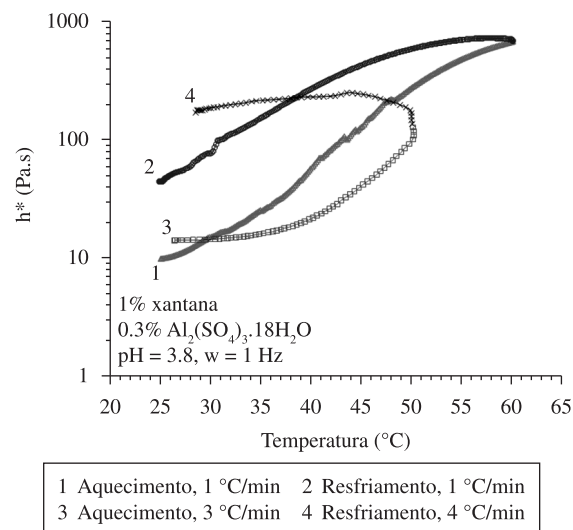
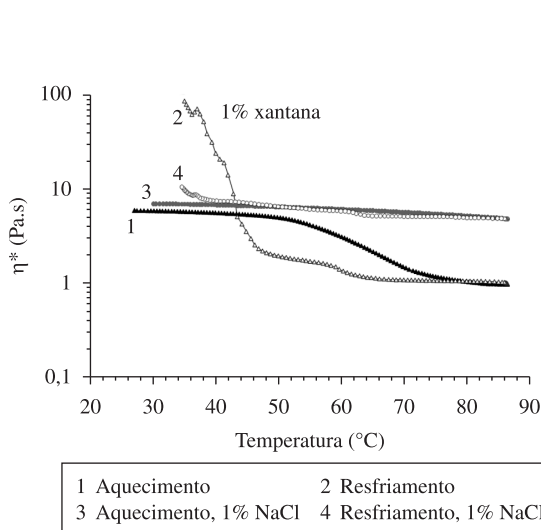
Xantana (% em peso)	Sulfato (% em peso)	T (°C)	G _c (Pa)	ω _c (1/s)	t _c (segundos)
1	0,3	25	3.870 × 10 ⁻²	7.450 × 10 ⁻⁶	1.342 × 10 ⁵
1	0,3	30	7.606	1.893 × 10 ⁻²	52.83
1	0,3	35	1.627 × 10 ²	2.403 × 10 ⁻²	41.61
1	0,3	40	6.259 × 10 ²	3.424 × 10 ⁻²	29.21
1	0,3	45	5.376 × 10 ²	1.189 × 10 ⁻²	84.10

Tabela 4. Mudanças conformacional da macromolécula de xantana devido a temperatura e adição de sal. Taxa de aquecimento: 3 °C/min e taxa de resfriamento: 4 °C/min. ω = 5 rad/s.

Xantana (% em peso)	NaCl (% em peso)	Faixa de temperatura (°C)	Conformação	Ciclo
1,0	0	27 – 50,7	Hélice parcialmente ordenada	
1,0	0	50,7 – 72,7	Desordenada	Aquecimento
1,0	0	72,7 – 86,4	Desordenada	
1,0	0	86,4 – 62,8	Desordenada	
1,0	0	62,8 – 46,8	Desordenada	Resfriamento
1,0	0	46,8 – 32,8	Formação de rede a partir de hélice fraturada	
1,0	1,0	30 – 86,3	Hélice ordenada	Aquecimento
1,0	1,0	86,3 – 63,6	Hélice ordenada	
1,0	1,0	63,6 – 37,1	Hélice ordenada	Resfriamento
1,0	1,0	37,1 – 34,6	Formação de rede a partir de hélice fraturada	

Tabela 5. Parâmetros para Equação 2 e índice de correlação. Taxa de aquecimento: 3 °C/min e taxa de resfriamento: 4 °C/min. ω = 5 rad/s.

Xantana (%)	NaCl (%)	η ₀ [*] (Pa.s)	E _{a,η} (J.mol ⁻¹)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	Ciclo
1,0	0	0,613	-5678,64	0,920	27 – 50,7	
1,0	0	8,17 × 10 ⁻¹⁰	-60917,62	0,988	50,7 – 72,7	Aquecimento
1,0	0	1,17 × 10 ⁻³	-19958,77	0,945	72,7 – 86,4	
1,0	0	0,177	-5161,28	0,874	86,4 – 62,8	
1,0	0	1,22 × 10 ⁻⁵	-32218,02	0,965	62,8 – 46,8	Resfriamento
1,0	0	4,52 × 10 ⁻⁴⁵	-273718,54	0,982	46,8 – 32,8	
1,0	1,0	0,716	-5831,52	0,956	30 – 86,3	Aquecimento
1,0	1,0	1,457	-3557,17	0,911	86,3 – 63,6	
1,0	1,0	6,14 × 10 ⁻²	-12522,73	0,986	63,6 – 37,1	Resfriamento
1,0	1,0	3,08 × 10 ⁻¹¹	-67813,71	0,876	37,1 – 34,6	

**Figura 7.** Dependência da $\eta^*(\omega)$ para concentração de goma xantana de 1% em peso com e sem sal. Taxa de aquecimento: 3 °C/min; taxa de resfriamento: 4 °C/min. ω = 5 rad/s.**Figura 8.** Dependência da viscosidade complexa, $\eta^*(\omega)$ com a temperatura a várias taxas de aquecimento e resfriamento a uma frequência fixa de 1 Hz.

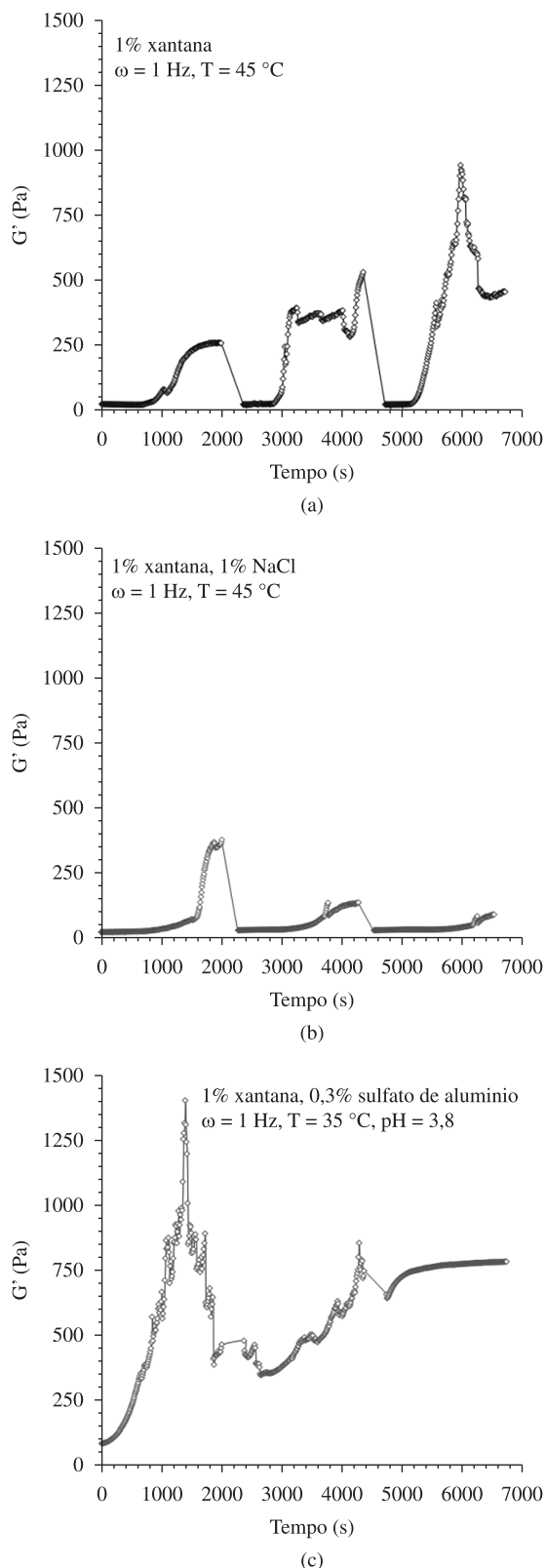


Figura 9. Variação do módulo de armazenagem com o tempo, para três ciclos completos, com formação e decomposição da rede sob ação de dois modos diferentes de cisalhamento (pequenas oscilações em 2000 segundos, seguido de rotacional em 300 segundos).

Análise da reversibilidade das ligações cruzadas com íons monovalentes e trivalentes

A força da ligação cruzada é demonstrada na Figura 9, que mostra 3 ciclos completos da formação de rede e decomposição ou não da mesma sob ação de 2 modos de cisalhamento. A formação da rede foi monitorada por cerca de 2000 segundos através de experimento dinâmico com uma oscilação de excitação de 1 Hz, seguido por um experimento estacionário de cisalhamento rotacional com taxa de cisalhamento de 0.01 a 100 1/s por cerca de 300 segundos. Em ambos os experimentos utilizou-se a configuração *couette*. Na xantana pura em água bidestilada, Figura 9a, ocorre a quebra da rede em sua totalidade, isto é, o ciclo seguinte sempre inicia com o mesmo módulo de armazenagem. Se adicionarmos o sal NaCl, Figura 9b, a rede se quebra quase em sua totalidade, mas o sistema tende a se estabilizar a partir do segundo ciclo num patamar inferior de ligações cruzadas, antes de ocorrer novamente o rompimento da rede com o experimento rotacional. Quando se utiliza íons trivalentes, neste caso sulfato de alumínio, Figura 9c, a rede não se quebra ou se quebra muito pouco, pois no início de cada ciclo o módulo de armazenagem aumenta, persistindo uma rede com ligações cruzadas fortes de característica iônica, tendendo a uma estabilização do módulo, que começa no segundo ciclo, e no terceiro ciclo se estabiliza completamente.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo mostram que as propriedades reológicas em experimentos dinâmicos possibilitam uma análise das mudanças de conformação que ocorrem na macromolécula, com resultados quantitativos de energia de ativação, tempo de relaxação e temperatura de gelificação. O comportamento do biopolímero de uma forma geral mostrou que em presença de íon monovalente formam ligações cruzadas fracas, enquanto em íons trivalente, com o ajuste do pH a 3,8, possibilitou a formações de ligações cruzadas fortes de natureza iônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Katzbauer, B. – *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, p.81 (1998).
- Michon, C.; Chapuis, C.; Langendorff, V.; Boulenguer, P. & Cuvelier, G. - *Food Hydrocol.*, **18**, p.999 (2004).
- Nitschke, M.; Rodrigues, V. & Schinatto, L. F. – *Cienc. Tecnol. Alimen.*, **21**, p.82 (2001).
- Gallino, G.; Miglioli, M. & Cindio, B. – *Rheol. Acta*, **40**, p.196 (2001).
- Rodd, A. B.; Cooper-White, J.; Dunstan, D. E. & Boger, D. V. – *Polymer*, **42**, p.185 (2001).
- Rodd, A. B.; Cooper-White, J.; Dunstan, D. E. & Boger, D. V. – *Polymer*, **42**, p.3923 (2001).
- Winter, H. H. & Chambon F. – *J. Rheol.*, **30**, p.367 (1986).
- Rocheffort, W. E. & Middleman, S. – *J. Rheol.*, **31**, p.337 (1987).
- Torres, L. G.; Flores, F. & Galindo, E. – *Bioproc. Eng.*, **12**, p.41 (1995).
- Chandrasekaran, R. & Radha A. – *Carbohydr. Polym.*, **32**, p.201 (1997).
- Chandrasekaran, R. – *Adv. Food Nutr. Res.*, **42**, p.131 (1998).
- Lee, H. & Brant, D. A. – *Biomacromolecules*, **3**, p.742 (2002).
- Fujiwara, J.; Iwanami, T.; Takahashi, M.; Tanaka, R.; Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. – *Thermochim. Acta*, **352-353**, p.241 (2000).

14. Iseki, T.; Takahashi, M.; Hattori, H.; Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. - *Food Hydrocol.*, **15**, p.503 (2001).
15. Ross-Murphy, S. B. - *J. Rheol.*, **39**, p.1451 (1995).
16. Yoshida, T.; Takahashi, M.; Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. - *Polymer*, **39**, p.1119 (1998).
17. Khouryieh, T. J.; Herald, F. A.; Aramouni, F.; Bean, S. & Alavi, S. - *J. Food Sci.*, **72**, p.C173 (2007).
18. Luporini, S. & Bretas, R. E. S. - "Caracterização reológica da goma xantana: efeitos do sal univalente e trivalente e temperatura em experimentos permanentes", in: "*Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*", Foz do Iguaçu, PR (2010).
19. White, J. L. - "*Principles of polymer engineering rheology*", Wiley-Interscience Publication, New York (1990).
20. Bretas, R. E. S. & D'Ávila, M. A. - "*Reologia de polímeros fundidos*", 2. ed., EdUFSCar, São Carlos, SP, Brasil (2005).
21. Lee, J. A.; Kontopoulou, M. & Parent, J. S. - *Polymer*, **45**, p.6595 (2004).
22. Aubry, T.; Razafinimaro, T. & Méderic, E. P. - *J. Rheol.*, **49**, p.425 (2005).
23. Power, D. J.; Rodd, A. B.; Paterson, L. & Boger, D. V. - *J. Rheol.*, **42**, p.1021 (1998).
24. Xuewu, Z.; Xin, L.; Dexiang, G.; Wei, Z.; Tong, X. & Yonghong, M. - *J. Food Eng.*, **27**, p.203 (1996).
25. Nolte, H.; John, S.; Smidsrød, O. & Stokke, B. T. - *Carbohydr. Polym.*, **18**, p.243 (1992).

Enviado: 27/07/10

Reenviado: 02/10/10

Aceito: 10/11/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000043