

Viscosidade extensional e em cisalhamento de suspensões acidificadas de amido de amaranto e caseinato de sódio

Extensional and shear viscosity of acidified amaranth starch-sodium caseinate suspensions

Angela Maria GOZZO¹, Rosiane Lopes CUNHA^{1*}, Florencia Cecília MENEGALLI¹

Resumo

Foram avaliadas as viscosidades extensional e em cisalhamento de suspensões acidificadas de amido de amaranto-caseinato de sódio. Sistemas mistos de amido de amaranto-caseinato de sódio acidificados com glucona-delta-lactona (GDL) foram estudados por ensaios reológicos em compressão biaxial e cisalhamento. Os efeitos da velocidade de acidificação (lenta e rápida) e pH final (neutro e no ponto isoelétrico da caseína) foram avaliados considerando as interações entre os biopolímeros e sua consequente influência nos parâmetros reológicos. Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, no entanto, a adição de caseinato de sódio nas suspensões de amido, em pH neutro, promoveu um efeito negativo sobre a viscosidade aparente. Amostras acidificadas apresentaram um aumento na complexidade do sistema devido à formação da rede de amido e caseína, observando que a força necessária para o escoamento foi sempre maior para as amostras contendo concentrações maiores de caseinato. Isso mostra que a agregação e gelificação da proteína promovidas pela acidificação, impediram a microseparação de fases. Esta rede foi mais forte em sistemas gelificados lentamente, devido à formação de uma rede de proteína mais organizada. Apesar da técnica de compressão biaxial imperfeita ser limitada para avaliação de determinados sistemas, neste estudo, mostrou ser um modo prático e eficiente de se mensurar o comportamento reológico.

Palavras-chave: amido de amaranto; caseinato de sódio; compressão biaxial; cisalhamento.

Abstract

Extensional and shear viscosity of acidified amaranth starch-sodium caseinate suspensions were evaluated. Mixed systems of amaranth starch-sodium caseinate acidified with glucone-delta-lactone (GDL) were studied using rheological measurements under biaxial compression and shear. The effects of the acidification rate (slow and fast) and final pH (neutral and isoelectric point of casein) were evaluated considering the interactions between biopolymers and their influence on the rheological parameters. All samples showed shear thinning behavior, but the addition of sodium caseinate in the starch suspensions at neutral pH promoted a negative effect on the apparent viscosity. The acidified samples showed an increase in the complexity of the system due to the formation of a network of starch-casein, but the force required to flow was always higher for samples containing higher concentrations of caseinate. These results show that the protein aggregation and gelation promoted by acidification prevented the microphase separation. The network was stronger in slowly gelled systems due to the formation of a more organized protein network. Although the technique of biaxial compression was not considered adequate to evaluate certain systems, our results showed that it can be a practical and efficient way to measure the rheological behavior.

Keywords: amaranth starch; sodium caseinate; biaxial compression; shear.

1 Introdução

As misturas de proteínas e polissacarídeos são frequentemente encontradas em sistemas alimentares, sendo que ambos os biopolímeros contribuem para a textura e a vida de prateleira do produto (SGARBIERI, 1998). Consequentemente, é importante identificar as condições ótimas nas quais o polissacarídeo e a proteína podem ser mais efetivos para as propriedades desejadas no produto (MUNHOZ et al., 2004). Os amidos são adicionados frequentemente aos alimentos devido às suas propriedades espessantes e de retenção de água, como estabilizantes coloidais e agentes gelificantes, sendo amplamente utilizados em produtos lácteos acidificados, como o iogurte, ou com pHs próximos à neutralidade, como as sobremesas (SYRBE et al., 1998; CALZETTA et al., 1999; BERTOLINI et al., 2005).

Dentre os diferentes tipos de amido, o proveniente do amaranto vem sendo bastante estudado por possuir grande potencial de mercado devido a suas características especiais como: grânulo de pequeno diâmetro, faixa ampla de viscosidade, resistência ao cisalhamento e estabilidade do gel ao congelamento (CALZETTA et al., 1999; WU; CORKE, 1999; TAPIA-BLÁCIDO et al., 2005; SILVA et al., 2006). Os grânulos de amido, quando aquecidos em presença de água acima da temperatura de gelatinização, apresentam colapso da ordenação granular levando a mudanças irreversíveis em algumas propriedades, como inchamento e rompimento dos grânulos, fusão cristalina, perda da birrefringência e aumento da viscosidade da suspensão. Com a diminuição da temperatura, observa-se um novo aumento na viscosidade devido à gelificação das moléculas de

Recebido para publicação em 4/12/2007

Aceito para publicação em 16/5/2009 (003063)

¹ Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CP 6121, CEP 13083-862, Campinas - SP, Brasil, E-mail: rosiane@fea.unicamp.br

*A quem a correspondência deve ser enviada

amilose (DANIEL et al., 2006). Amidos adicionados em sistemas que tenham outros componentes, como as proteínas, podem mostrar propriedades de gelatinização e gelificação diferentes de sistemas contendo somente o polissacarídeo.

As proteínas podem exercer várias funções nos alimentos, como espessante de soluções, agente gelificante, espumante ou emulsificante. O caseinato de sódio é um ingrediente à base de proteínas do leite, muito utilizado em produtos alimentícios que demandam a utilização de espessantes e estabilizantes. O caseinato de sódio forma soluções estáveis em pH neutro e gelifica quando o sistema é levado ao ponto isoelétrico, o que é característico de produtos lácteos acidificados como o iogurte. A caseína, proteína do leite que dá origem ao caseinato, possui diferentes frações (α s1-, α s2-, β - e κ -caseína) que se agregam através de ligações eletrostáticas ou hidrofóbicas, formando submicelas (WALSTRA, 1999). Os fatores que podem afetar a estrutura destas submicelas são a acidificação química ou microbiana, a adição de cálcio ou etanol ou a combinação destes agentes (HORNE, 2003). O processo tradicional de acidificação do leite é realizado por bactérias que convertem a lactose em ácido láctico, porém a acidificação direta pela adição da gluconadelta-lactona (GDL), um éster que se hidrolisa formando ácido glucônico, vem ganhando a atenção das indústrias alimentícias. O processo de acidificação utilizando GDL é mais facilmente controlado que o microbiano, pois o pH final do sistema depende da quantidade de lactona adicionada, enquanto que as bactérias produzem ácido até serem inibidas pelo baixo pH (BRAGA; CUNHA, 2005). Além disso, como a velocidade de acidificação aumenta com a temperatura, a acidificação com GDL permite a manipulação da taxa de gelificação de maneira que seria possível controlar o tipo de textura obtida. A adição de polissacarídeo também pode influenciar na estrutura de géis de proteínas, devido às interações específicas entre os dois biopolímeros. As proteínas podem apresentar atração ou repulsão com os polissacarídeos dependendo de sua origem, concentração, pH do sistema, força iônica e temperatura (WEINBRECK et al., 2003), levando a diferentes estruturas/texturas. A textura e a estabilidade de produtos lácteos acidificados são importantes fatores relacionados à sua qualidade, justificando a necessidade de identificar as interações entre os ingredientes presentes nestes produtos e como o processo de acidificação atua no seu comportamento reológico (CÊSARO et al., 1999).

A caracterização reológica de biopolímeros (como o amido e o caseinato) pode ser realizada através de ensaios em estado estacionário, em cisalhamento ou em escoamento extensional, dependendo da informação que se deseja obter. Ensaios estacionários sob cisalhamento são realizados desde baixas a altas taxas de deformação sendo úteis em cálculos de tubulações, dimensionamento de equipamentos, desenvolvimento e otimização de processos (MORESI; SPINOSE, 1980). Informações adicionais podem ser obtidas a partir da viscosidade extensional, a qual está relacionada com o grau de espalhabilidade e a percepção de textura na boca. Além disso, muitas operações unitárias envolvem deformação extensional, como por exemplo, a saída de enchedeiras, agitação de produtos altamente viscoelásticos e extrusão (BARONI et al., 1999; NICOLAS et al., 2003).

A viscosidade extensional pode ser obtida de diversas formas, utilizando-se geometria perfeita ou imperfeita (CAMPANELLA; PELEG, 2002), porém no caso de pastas e suspensões só é possível o uso da compressão imperfeita. Esta técnica está baseada na compressão de um produto por duas placas que devem estar lubrificadas com o objetivo de diminuir ao máximo o cisalhamento no produto, que neste caso é a superfície do alimento (SUWONSICHON; PELEG, 1999a; SUWONSICHON; PELEG, 1999b; CAMPANELLA; PELEG, 2002; HOFFNER et al., 1997). Uma desvantagem importante da técnica é que o padrão de fluxo não está bem definido, apresentando uma organização imperfeita e colocando em dúvida a validade dos modelos teoricamente ajustados. Além disso, a inércia do equipamento e uma pequena inclinação da superfície da geometria podem afetar as análises, especialmente em amostras de pequenas alturas (TERPSTRA et al., 2007). A força resultante do escoamento realizado sob compressão biaxial com lubrificação de um fluido, que segue a lei de potência, pode ser descrito pela Equação 1 (SONG et al.; 2007, 2008; JACKSON et al., 2006).

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

em que F é a força momentânea, H é a altura momentânea, R o raio da geometria, V a taxa de deslocamento e K e n representam o índice de consistência do fluido e índice de comportamento do fluido, respectivamente.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do pH final e da velocidade de acidificação nas interações entre o amido, caseinato de sódio e gluconadelta-lactona (GDL) buscando entender como a concentração destes componentes e a temperatura de processo influenciaram nos parâmetros reológicos (viscosidade em cisalhamento e extensional) dos sistemas mistos. Adicionalmente foi avaliada a qualidade dos dados obtidos por uma técnica não convencional, a compressão biaxial, em comparação com as propriedades reológicas em cisalhamento.

2 Material e métodos

2.1 Matéria-prima

Os ingredientes utilizados nos sistemas foram amido de amaranto, caseína e gluconadelta-lactona (GDL). A caseína e o GDL foram adquiridos da Sigma-Aldrich Corporation (Inglaterra). A caseína foi caracterizada por absorção atômica, obtendo as seguintes composições dos íons: Na = 0,16%, Ca = 0,14% e K = 0,08%. Os teores de proteína, umidade e de cinzas foram $88,2 \pm 0,9\%$; $0,84 \pm 0,08\%$ e $6,5 \pm 0,1\%$, respectivamente.

O amido foi extraído da semente do amaranto da variedade *Amaranthus cruentus* (Embrapa, Planaltina-DF e Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC) pela tecnologia de moagem úmida (PAMPA, 2003). Os teores de proteína, gordura, cinzas e umidade foram de $0,588 \pm 0,7\%$; $0,08 \pm 0,01\%$; $2,42 \pm 0,05\%$ e $8,23 \pm 0,12\%$, respectivamente (AOAC, 1997). O conteúdo de amilose foi de $11,4 \pm 0,98\%$ (MARTÍNEZ; CUEVAS, 1989).

2.2 Preparo dos sistemas-modelo

Soluções de caseinato de sódio

As soluções de caseinato de sódio foram preparadas pela dispersão do pó de caseína em água deionizada, sob agitação magnética e com temperatura máxima de 40 °C, até completa dissolução da proteína (aproximadamente 3 horas). O valor do pH da solução foi constantemente ajustado a 6,7, com a adição de NaOH 40 e 20%, até a obtenção do caseinato de sódio. Soluções estoque foram preparadas (10% p/p), sendo estas armazenadas a 10 °C e utilizadas em no máximo 2 dias.

Suspensões mistas de caseinato de sódio-amido de amaranto

Foram estudados três métodos de preparação diferentes, baseados na forma de adição do precursor ácido (GDL). No primeiro caso não houve adição de GDL, no segundo as condições de processo levaram a uma taxa de acidificação denominada de lenta e no terceiro, a taxa de acidificação foi bastante elevada (chamado de acidificação rápida). Em todos os sistemas foram utilizadas duas concentrações de amido (5 e 10% p/p) considerando 100 g de água deionizada e de caseinato de sódio (4 e 8% p/p). Nos sistemas acidificados, a quantidade de GDL adicionada foi em uma razão GDL/proteína suficiente para se chegar ao pI da proteína ($4,6 < \text{pH} < 4,7$) ao final do processo, sendo que os valores usados foram determinados em ensaios preliminares. A Tabela 1 apresenta as concentrações e o método de acidificação utilizado.

O método de preparo dos três tipos de sistemas é descrito a seguir:

Sem acidificação: as suspensões de amido foram gelatinizadas em banho termostático a 90 °C sob suave agitação durante 15 minutos. Imediatamente após a gelatinização do polissacarídeo, o caseinato de sódio, à temperatura de 25 °C, foi misturado à suspensão de amido sob constante agitação até formar uma suspensão homogênea (aproximadamente

3 minutos), sendo esta rapidamente resfriada em banho de gelo para posterior armazenamento a 10 °C.

Acidificação lenta: as suspensões de amido foram gelatinizadas, como no preparo das amostras não acidificadas, porém quantidades diferentes de GDL foram dissolvidas previamente no caseinato antes deste ser misturado (a 25 °C) com o amido pré-gelatinizado (a 60 °C). Após esta mistura, as suspensões foram rapidamente resfriadas em banho de gelo e armazenadas a 10 °C.

Acidificação rápida: Os componentes (amido, caseinato de sódio e GDL) foram misturados previamente à gelatinização que ocorreu a 90 °C por 15 minutos sob suave agitação. As suspensões foram rapidamente resfriadas em banho de gelo e armazenadas a 10 °C.

Preparo das amostras para análise de compressão biaxial e cisalhamento

Após o preparo, parte das suspensões foi cuidadosamente transferida para placas de Petri de diâmetros correspondendo a 140 mm e a superfície foi nivelada suavemente, mantendo-se uma espessura (altura de amostra) em torno de $5 \pm 1,5$ mm. As placas foram vedadas com filme plástico e tampadas para evitar efeitos de evaporação das amostras. A outra parte do material preparado foi transferida para recipientes tampados para serem, posteriormente, submetidos a medidas reológicas em cisalhamento. As medidas reológicas foram realizadas após 48 horas do preparo dos sistemas.

2.3 Medidas reológicas

Cisalhamento em estado estacionário

Estas medidas reológicas foram realizadas em reômetro de tensão controlada (Carrimed, modelo 500 CSL², TA Instruments, Inglaterra) utilizando geometria do tipo cone/placa (ângulo de 2°), em aço inoxidável, com diâmetro de 4 ou 6

Tabela 1. Concentrações dos componentes e método de acidificação utilizados para o preparo dos sistemas amido de amaranto-caseinato de sódio.

Amostras	Concentração de amido (% p/p)	Concentração de caseinato (% p/p)	Razão de GDL (GDL/Caseína)	Método de acidificação
A5	5	0	0	Não acidificado
A5C4b	5	4	0	Não acidificado
A5C8b	5	8	0	Não acidificado
Ag5Ca	5	4	0,162	Lento
Ag5Ca	5	8	0,167	Lento
TJA5C	5	4	0,160	Rápido
TJA5C	5	8	0,155	Rápido
A10	10	0	0	Não acidificado
A10C4	10	4	0	Não acidificado
A10C8	10	8	0	Não acidificado
Ag10C	10	4	0,220	Lento
Ag10C	10	8	0,175	Lento
TJA10	10	4	0,200	Rápido
TJA10	10	8	0,170	Rápido

cm, dependendo da viscosidade da suspensão. A temperatura foi controlada através de sistema Peltier, sendo mantida a 10 °C para todos os ensaios que foram realizados em triplicata.

Foram determinadas as curvas de escoamento das suspensões utilizando a técnica de passos múltiplos de tensão controlada, variando da menor para a maior tensão (σ). Os valores de tensão utilizados corresponderam aproximadamente a um intervalo de taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) entre 0,01 e 300 s⁻¹. Posteriormente, rampas contínuas de escoamento foram efetuadas dentro do intervalo de tensão determinado para a verificação da existência de dependência com o tempo: a primeira rampa com tensão crescente (de 0 a tensão equivalente a 300 s⁻¹ - Subida 1) seguida por uma rampa decrescente (Descida) e, posteriormente, por uma nova rampa crescente de tensão (Subida 2). Pela diferença entre as áreas das curvas da primeira e terceira rampa de tensão (Subida 1 e 2), foi avaliada a dependência do tempo de cisalhamento.

Os dados de tensão e taxa de deformação obtidos na primeira rampa foram ajustados aos modelos do tipo lei da potência (Equação 2) e Herschel-Bulkley (Equação 3), sendo utilizado o coeficiente de determinação (R²) como parâmetro de controle do ajuste.

$$\sigma = k (\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad (3)$$

em que σ_0 = tensão residual (Pa), k = índice de consistência do fluido (Pa.sⁿ) e n = índice de comportamento do fluido.

Compressão biaxial

Estas medidas foram feitas em equipamento TA.XT2i Texture Analyser (Micro Stable Systems, UK) com célula de carga de 25 kg. As amostras foram submetidas à velocidade de compressão de 0,2 mm/s até 70% de sua altura inicial utilizando uma geometria acrílica (100 mm de diâmetro) lubrificada com silicone. Os dados de força (F) e altura (H) ao longo do tempo foram usados para a obtenção dos parâmetros reológicos. O valor de n (índice de comportamento do fluido) foi determinado pela regressão linear da relação logarítmica entre força e altura (log F versus log H) e o valor de k (índice de consistência) foi determinado a partir da Equação 1. Após a compressão, a geometria foi mantida na mesma altura de amostra e o declínio da força foi analisado por um período de 300 segundos, com o intuito de verificar o valor da tensão residual. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3 Resultados e discussão

3.1 Cisalhamento estacionário

Na Figura 1 pode-se verificar o efeito isolado do teor de amido nas propriedades reológicas das suspensões não acidificadas, em escoamento estacionário. Um efeito positivo da concentração de amido no sistema foi observado sobre a viscosidade aparente das suspensões, sendo também possível notar pelo formato da curva um comportamento tipicamente pseudoplástico, o que se deve provavelmente a uma ruptura

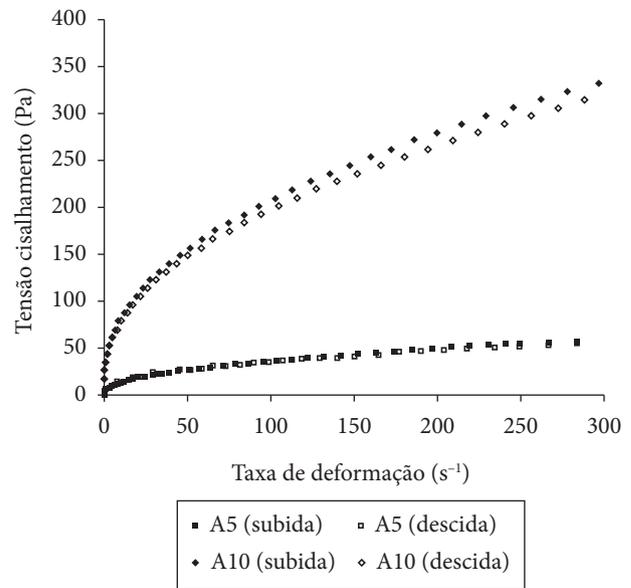


Figura 1. Curva de escoamento de suspensões de amido de amaranto.

estrutural devido à aplicação de tensão (CALZETTA et al., 1999; PAMPA, 2003; PEREIRA, 2004).

Os valores de tensão de cisalhamento (Figura 1) e viscosidade aparente correspondentes ao intervalo de taxa de deformação de 0 a 300 s⁻¹ também foram muito semelhantes àqueles reportados por Pampa (2003) e Pereira (2004) para suspensões gelatinizadas da mesma variedade de *Amaranthus cruentus*.

Nota-se, também, que as suspensões de amido apresentaram uma pequena variação no comportamento reológico com o tempo de aplicação da tensão mostrando tixotropia, que foi acentuada pelo aumento da concentração de amido na suspensão. Esta diminuição da viscosidade durante o cisalhamento (demonstrado pela histerese) pode ser atribuída à ruptura de entrelaçamentos das moléculas, que induz a desestruturação da suspensão durante o experimento (DOLZ et al., 2007). Resultado semelhante foi apresentado por Teli et al. (2007) e Bhosale e Singhal (2007) que estudaram o comportamento reológico de amido de amaranto indicando uma diminuição da viscosidade com o tempo de cisalhamento. No entanto, Nuessli et al. (2000), Tecante e Doublier (1999), Nayouf et al. (2003) e Tárrega et al. (2005) observaram comportamento reopético em suspensões de milho “waxy”, assim como Pereira (2004) para amido de amaranto.

Na Figura 2 são apresentadas as suspensões de amido adicionadas de caseinato de sódio sem adição de GDL, ou seja, com pH em torno de 6,7. Pode-se observar que a adição de caseinato em uma concentração menor (4% p/p), ou mais próxima a da caseína no leite, teve um forte efeito negativo sobre a viscosidade aparente das suspensões gelatinizadas de amido, o que poderia ser associado à incompatibilidade termodinâmica causada pela gelatinização e gelificação do amido antes da mistura com o caseinato de sódio (TOLSTOGUZOV, 2003a; 2003b). No entanto, o aumento da concentração de proteína levou a uma tendência de inversão deste comportamento, que é mais claramente observado na mais elevada concentração de amido, devido ao decréscimo da

exclusão de volume que favoreceu a autoassociação dos polímeros e aumentou a viscosidade das suspensões mistas. A mesma tendência foi observada por Achayuthakan e Supphantharika (2008) que estudaram sistemas contendo amido de milho e goma xantana, verificando também que suspensões de amido puro e sistemas mistos apresentaram comportamento tixotrópico, principalmente a altas deformações, modificando para reopético com o aumento da concentração do hidrocoloide.

Comportamento contrário foi encontrado pelos autores Abu-Jdayil et al. (2004) e Tárrega et al. (2005) que analisaram suspensões de amido de milho ceroso gelatinizados na presença de leite e água. Estes estudos mostraram que as amostras gelatinizadas no leite apresentaram uma viscosidade aparente

maior que as que utilizavam apenas água, o que foi atribuído à maior rigidez do amido na presença dos compostos do leite. Apesar dos autores utilizarem concentrações de amido (2 e 7% p/p) diferentes das utilizadas neste trabalho (5 e 10% p/p), esta discrepância nos resultados provavelmente ocorre pelas diferenças no processo de preparação das amostras. Neste caso, a gelatinização do amido foi realizada antes da mistura com o caseinato de sódio, enquanto que Tárrega et al. (2005) efetuaram a gelatinização do polissacarídeo diretamente no leite. Além disso, a contribuição do caseinato de sódio às propriedades reológicas do amido é fortemente dependente da concentração e origem botânica do amido (BERTOLINI et al., 2005).

A Figura 3 mostra a diferença nas curvas de escoamento dos sistemas acidificados em diferentes taxas. As misturas contendo 5 e 10% de amido mostraram um efeito positivo da concentração

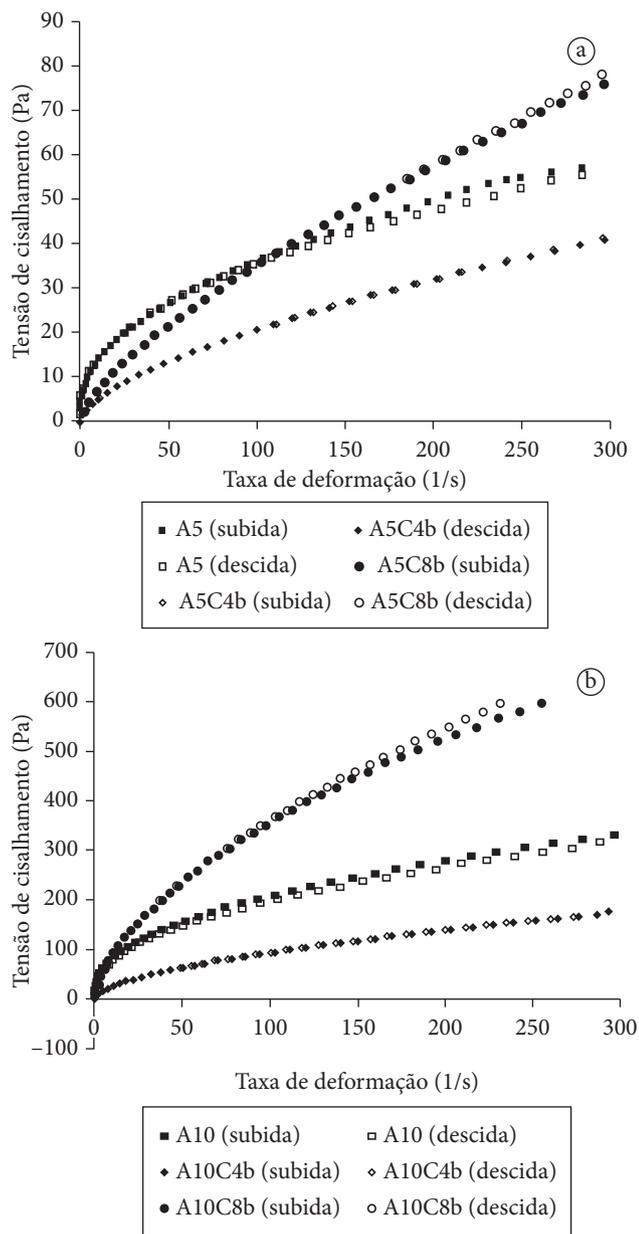


Figura 2. Curvas de escoamento dos sistemas não acidificados mistos (caseinato a 4 e 8% p/p) e contendo somente amido. Concentração de amido: a) 5% (p/p); e b) 10% (p/p).

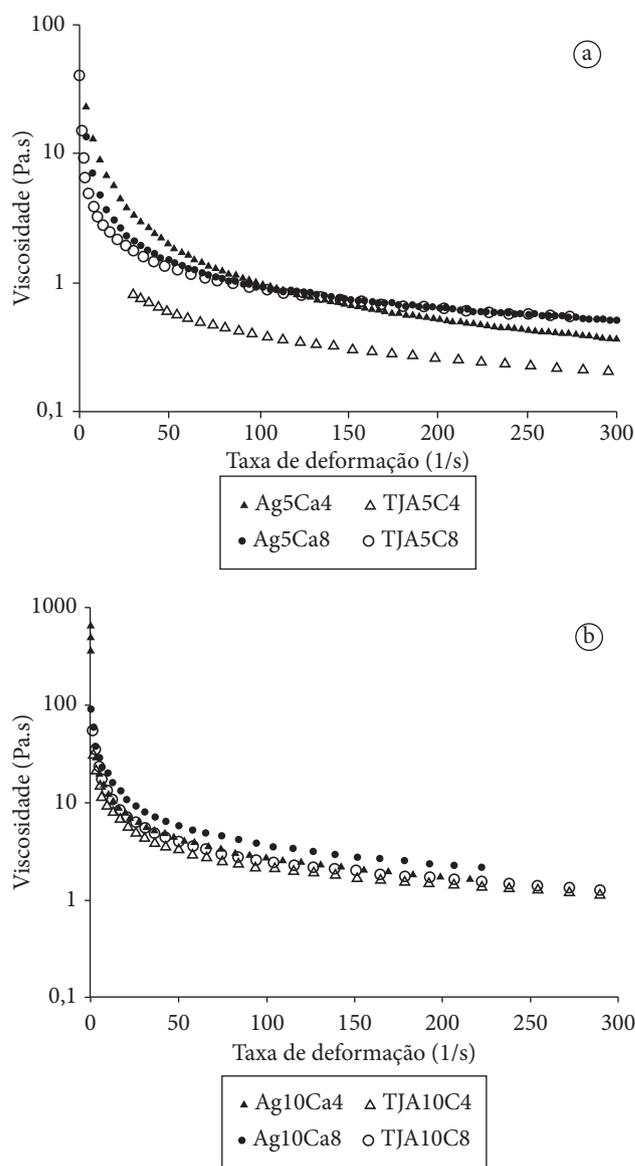


Figura 3. Viscosidade em função da taxa de deformação das suspensões acidificadas (caseinato a 4 e 8% p/p). Concentração de amido: a) 5% (p/p); e b) 10% (p/p). Ag: acidificação lenta e TJ: acidificação rápida.

de caseinato sobre a viscosidade aparente independente da taxa de acidificação.

A maior diferença de viscosidade entre os dois tipos de processos ocorreu para as amostras contendo 5% de amido e 4% de caseinato (ou seja, menor concentração de biopolímeros), sendo esta propriedade reológica maior para amostras em que o amido foi previamente gelatinizado e posteriormente misturado ao caseinato. No entanto, pode-se observar que as amostras contendo 8% de caseinato mostraram viscosidade similar, principalmente acima de 100 s^{-1} , mostrando que houve predomínio do comportamento do gel de amido sobre o de caseinato. No entanto, na maior concentração de amido, a rede de caseinato passou a exercer maior influência no comportamento reológico.

Os dados obtidos para os sistemas não acidificados, em geral, se ajustaram bem aos dois modelos (Lei da Potência e Herschel-Bulkley), com valores de (R^2) muito próximos de 1 e qui-quadrado (χ^2) baixos. Com exceção da suspensão de amido mais concentrada, os sistemas não acidificados poderiam ser representados pelo modelo lei da potência, uma vez que o valor de tensão residual calculado foi próximo a zero. Estes resultados estão de acordo com o que foi reportado por Nguyen et al. (1998) e Chen e Dickinson (2000), que afirmaram que suspensões gelatinizadas de amido de milho normal e ceroso e de amido de mandioca, apresentam um comportamento pseudoplástico sem tensão residual (σ_0). No entanto, a qualidade dos ajustes diminuiu para as amostras acidificadas, provavelmente devido à forte influência da rede de caseinato formada no ponto isoeletrico da proteína sob cisalhamento, pois esta tende a se romper antes de ocorrer o verdadeiro escoamento, dificultando a análise dos resultados especialmente a altas deformações.

Considerando que o modelo de Herschel-Bulkley é mais generalizado que o da lei da potência pode-se observar uma grande variação dos índices de consistência (k) (entre 1,11 e 72,6 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), e o de comportamento do fluido, n (0,1 a 0,7) bem como da tensão residual (0 a 100 Pa). A partir dos resultados

da Tabela 2 é possível distinguir mais claramente as diferenças entre os 3 modos de preparo das suspensões mistas. Os géis com adição de caseinato sem acidificação possuem índice de consistência (k) menor que as amostras compostas apenas de amido, bem como mostram menor pseudoplasticidade (maiores valores de índice de comportamento). Estes resultados reforçam que nestas condições de pH (neutralidade) os dois biopolímeros não interagem e devem apresentar uma microseparação de fases não visível a olho nu, sendo tal comportamento não evidente nas maiores concentrações de macromoléculas. A incompatibilidade entre proteínas e polissacarídeos é um fenômeno bastante comum e, geralmente, leva à separação de fases, sendo que cada fase é enriquecida com um dos biopolímeros (TOLSTOGUZOV, 2003b). No entanto, a gelificação do amido com o resfriamento da solução pode ter interferido no processo de separação de fases, especialmente a altas concentrações de biopolímeros. Alguns trabalhos recentes relatam sobre a importância do processo concomitante de separação de fases e gelificação na textura/estrutura de sistemas biopoliméricos (VALIM et al., 2009).

No entanto, em condições de pH próximo ao ponto isoeletrico houve um forte aumento da tensão residual e do índice de consistência, bem como uma queda do valor de n , mostrando que houve um aumento da complexidade da rede formada. Porém, nota-se que as amostras compostas por amido de amaranto gelatinizado previamente (acidificação lenta) possuíam maior valor de índice de consistência (k) e pseudoplasticidade que as amostras em que os componentes foram acidificados e gelatinizados simultaneamente (acidificação rápida). Diversos autores (CAVALLIERI; CUNHA, 2008; CAVALLIERI et al., 2007; BRAGA et al., 2006; JU et al., 1998) destacam a possibilidade de diferentes comportamentos dos géis em resposta aos processos de acidificação (lento ou rápido), dependendo dos diferentes tipos de biopolímeros envolvidos nos sistemas. De uma forma geral, géis acidificados lentamente tendem a formar géis mais fortes e mais elásticos do que sistemas acidificados rapidamente. Em condições de acidificação lenta, as interações moleculares (associadas com

Tabela 2. Parâmetros de ajuste dos modelos reológicos lei da potência e Herschel-Bulkley aos dados experimentais obtidos em cisalhamento estacionário a 10°C .

Amostra	Modelo lei da potência				Modelo Herschel-Bulkley				
	k ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	n	χ^2	R^2	σ_0 (Pa)	k ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	n	χ^2	R^2
A5	5,25	0,415	11,821	0,977	1,95	4,20	0,449	0,36	0,977
A10	30,07	0,431	18,34	0,821	16,2	21,56	0,469	6,756	0,832
A5C4b	1,12	0,630	1,255	0,974	0,07	1,11	0,633	1,153	0,974
Ag5Ca4	91,04	0,099	148,32	0,625	100,02	5,74	0,099	90,6	0,633
TJA5C4	6,29	0,404	1,712	0,978	1,55	5,63	0,419	0,942	0,999
A5C8b	1,31	0,713	1,656	0,999	0	1,31	0,712	1,681	0,999
Ag5Ca8	16,72	0,392	47,538	0,853	44,64	15,51	0,713	7,035	0,869
TJA5C8	11,53	0,435	14,749	0,899	7,47	8,94	0,532	7,577	0,912
A10C4b	6,99	0,565	1,056	0,999	0,33	6,88	0,568	0,881	0,991
Ag10Ca4	71,25	0,286	52,268	0,897	41,61	36,25	0,516	31,54	0,904
TJA10C4	37,21	0,382	40,15	0,898	18,66	27,04	0,426	9,13	0,914
A10C8b	21,62	0,610	2,669	0,999	0	20,58	0,598	2,668	0,998
Ag10Ca8	85,63	0,302	45,34	0,894	88,72	72,57	0,355	31,47	0,918
TJA10C8	61,16	0,267	67,28	0,883	62,26	21,98	0,453	20,33	0,894

fortalecimento estrutural ou rearranjos moleculares) ocorreram simultaneamente com o abaixamento do pH e houve maior tempo para a organização da estrutura e, portanto, uma estrutura mais forte e rígida foi observada (maiores valores de viscosidade). Já em condições de acidificação rápida, estas interações ocorreram somente no pH final (ou próximo a ele) ou no pI, não havendo tempo para rearranjos e interações durante o abaixamento do pH (CAVALLIERI; CUNHA, 2008), o que levou a uma menor viscosidade dos sistemas.

3.2 Compressão biaxial imperfeita com lubrificação

As relações de $F(H)$ versus H e $\log F$ versus $\log H$ de géis dos sistemas contendo amido-caseinato de sódio, foram plotados em coordenadas linear e logarítmica, respectivamente (Figura 4).

A partir da zona linear destas curvas foi possível ajustar o valor de n de compressão biaxial (Tabela 3).

Pela Figura 4 nota-se que a força aumenta à medida que penetra na amostra, sendo que algumas apresentam um pico que pode ser efeito de alguma ruptura estrutural. Além disso, observa-se que as amostras apresentam um intervalo linear após uma parte não linear inicial. A parte não linear é devida à influência da inércia do equipamento e apresenta os efeitos de entrada e saída, sendo que a parte linear é a que possui o verdadeiro escoamento extensional. Os valores de n foram obtidos a partir da inclinação referente à parte linear da relação entre força e altura (Figura 4), valores similares são obtidos a partir da equação básica da lei de potência (Equação 2).

O comportamento ideal para o escoamento extensional lubrificado seria obter propriedades independentes das condições

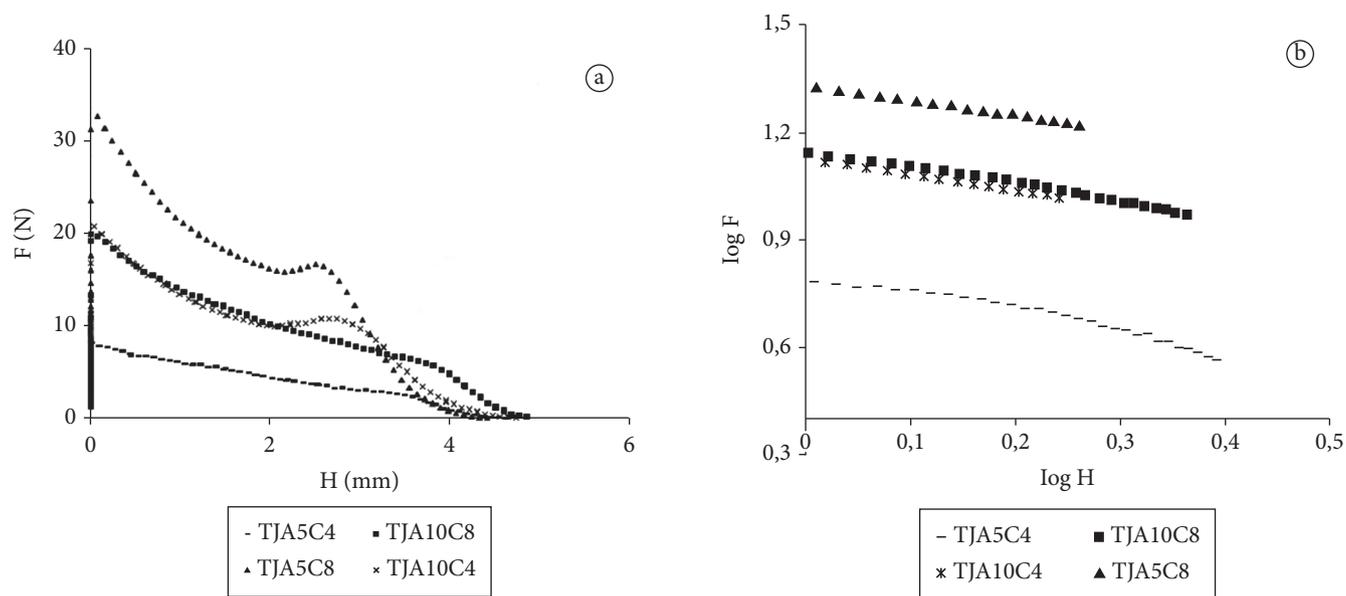


Figura 4. Curvas típicas de a) escoamento extensional; e b) $\log F$ em função de $\log H$.

Tabela 3. Parâmetros reológicos de ajuste aos dados obtidos em compressão biaxial dos géis caseinato – amido. Sendo “A” (amido), “C” (caseinato), “b” (amostras não acidificadas), “Ag” (o amido foi pré-gelatinizado antes da acidificação) e “TJ” (os componentes foram gelatinizados e acidificados ao mesmo tempo).

Amostra	n	R^2	k (Pa.s ⁿ)	R^2	σ_0
A5	0,397	0,955	16,23	0,924	0,69
A10	0,444	0,997	41,35	0,919	5,2
A5C4b	0,415	0,95	10,12	0,975	0
Ag5Ca4	0,358	0,99	100,36	0,911	31,2
TJA5C4	0,569	0,951	16,95	0,937	0,83
A5C8b	0,517	0,991	10,84	0,928	0
Ag5Ca8	0,188	0,932	101,74	0,936	13,57
TJA5C8	0,405	0,998	21,43	0,956	1,24
A10C4b	0,584	0,944	33,73	0,953	0
Ag10Ca4	0,185	0,992	84,85	0,974	12,36
TJA10C4	0,449	0,998	48,94	0,953	6,21
A10C8b	0,653	0,992	16,75	0,969	0
Ag10Ca8	0,184	0,928	95,75	0,927	28,47
TJA10C8	0,488	0,985	70,84	0,916	17,81
Caseinato puro	0,216	0,988	250,23	0,963	48,32

de medida, como por exemplo, velocidade de compressão, assim os declives de F em relação a H de uma mesma amostra devem ser semelhantes para as diferentes condições de ensaio. Supondo que as medidas são completamente lubrificadas, pode se transformar relação F (N) \times H (mm) em uma relação entre viscosidade e taxa de deformação biaxial. A Figura 5 apresenta a relação da viscosidade pela deformação biaxial para as amostras não acidificadas contendo 5% (p/p) de amido e 4 e 8% (p/p) de caseinato de sódio, em que se observa uma queda da viscosidade com a taxa de deformação, comprovando o comportamento pseudoplástico das amostras (TERPSTRA et al., 2007).

As curvas de compressão biaxial tiveram uma boa repetibilidade e forneceram os diversos parâmetros reológicos que são mostrados na Tabela 3. Pode ser observado que o índice de comportamento (n) é sempre menor que um, permitindo caracterizar as suspensões de amido gelatinizado, adicionadas ou não de caseinato, como fluidos pseudoplásticos em escoamento extensional. Comportamento semelhante foi observado por Baroni et al. (1999), Campanella e Peleg (1987) e Cavallieri (2003) que analisaram “creamy cheese”, manteiga enriquecida e géis de proteína-xantana, respectivamente. Os valores típicos (n) de géis de caseinato- amido gelatinizado acidificados lentamente e de amido gelatinizado juntamente com a acidificação foram aproximadamente 0,18-0,36 e 0,40-0,57, respectivamente, ou seja, uma estrutura de maior complexidade no primeiro caso. De fato, as amostras formadas com o amido pré-gelatinizado possuíam uma consistência mais firme, não se soltando da placa de Petri quando este era invertido. A gelificação lenta devido à neutralização das moléculas de proteína permitiu, provavelmente, a formação de uma rede mais ordenada em volta das moléculas de amido gelatinizado. Caso a agregação fosse feita mais rapidamente e de maneira mais desordenada (queda rápida do pH), a estrutura do gel seria mais particulada e frágil (CAVALLIERI; CUNHA, 2008).

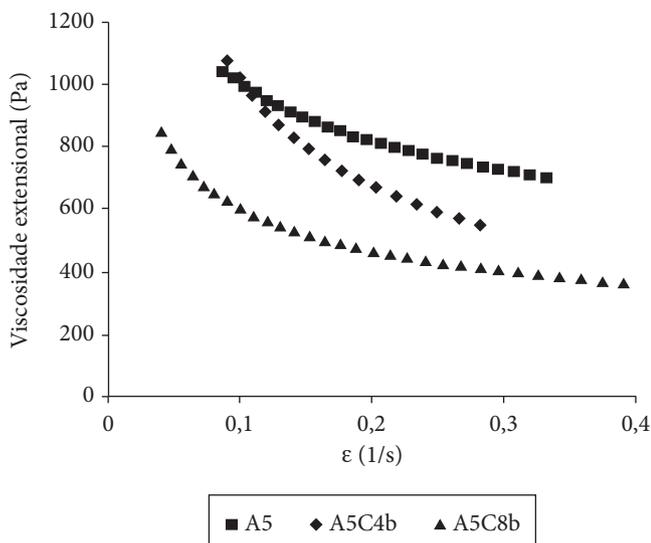


Figura 5. Relação entre a viscosidade extensional (Pa.s) e a taxa de deformação (s^{-1}) das suspensões neutras de amido puro 5% (p/p) e de sistemas contendo caseinato de sódio (4 e 8% p/p).

Os valores de k apresentados correspondem aos dados calculados a partir da Equação 1. A tensão residual foi estimada a partir de ensaios em que a amostra relaxou até uma força constante ($t = 300$ s) e pela Tabela 3 observa-se que a força necessária para o escoamento é sempre maior para as amostras contendo concentrações maiores de proteína, principalmente nas misturas acidificadas lentamente, comportamento similar foi observado nas curvas de escoamento (Figuras 1 a 3). Campanella et al. (1987) e Campanella e Peleg (2002) verificaram resultados semelhantes analisando sistemas de proteínas/polissacarídeos.

Na Tabela 3 observa-se que o comportamento em compressão foi similar ao obtido em cisalhamento. Suspensões não acidificadas possuíam índice de consistência (k) menor que as amostras compostas apenas de amido. As amostras acidificadas lentamente mostraram valores de índice de comportamento (k) bem maiores e de comportamento do fluido (n) menores que as acidificadas mais rapidamente. O aumento de (k) e diminuição de (n) podem estar associados, neste caso, a um aumento da complexidade do sistema devido à formação da rede interconectada de amido e caseína.

A suspensão de caseinato puro acidificado apresentou um índice de consistência (k) muito maior que das amostras contendo amido, mostrando incompatibilidade entre as moléculas, inclusive em baixos valores de pH. Assim, nestas condições, provavelmente a rede formada não consistiu de uma verdadeira interação entre o amido e o caseinato, mas, provavelmente, de duas redes independentes e interpenetrantes, uma formada pelas interações hidrofóbicas das moléculas de caseinato e a outra pelo amido gelificado após o resfriamento. Uma semelhança entre os sistemas analisados neste trabalho e os estudos dos demais autores foi que as amostras indicaram um comportamento similar dentro de cada grupo, apesar das diferenças observadas em relação aos sistemas de gelificação.

4 Conclusões

Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, no entanto, a adição de caseinato de sódio nas suspensões de amido promoveu um efeito negativo sobre a viscosidade aparente, devido à diminuição no índice de consistência (k), evidenciando a incompatibilidade entre estes dois biopolímeros em condições de pH neutro. Amostras produzidas por acidificação lenta possuíam o valor de índice de comportamento (k) bem maior e um índice de comportamento (n) menor que as amostras acidificadas rapidamente, comportamento que foi associado ao aumento da complexidade do sistema devido à formação de uma rede mais ordenada de proteína. Nas amostras acidificadas, observa-se que a força necessária para o escoamento é sempre maior para as amostras contendo concentrações maiores de caseinato, devido ao fato de que a gelificação ácida provavelmente impede a microseparação de fases. As curvas e os parâmetros obtidos a partir de ensaios de cisalhamento e compressão biaxial apresentaram a mesma tendência, demonstrando que apesar da técnica de compressão biaxial com lubrificação possuir algumas desvantagens e não caracterizar o comportamento reológico de muitos alimentos, neste estudo, mostrou ser um método bastante eficaz.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Brasil (FAPESP, Processo no. 03/06946-1) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil).

Referências bibliográficas

- ABU-JDAYIL, H.; MOHAMEED, H.; EASSA, A. Rheology of wheat starch–milk–sugar systems: effect of starch concentration, sugar type and concentration, and milk fat content. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 2, p. 207-212, 2004.
- ACHAYUTHAKAN, P. E.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 9-17, 2008.
- Association of Official Analytical Chemists - AOAC. **Official methods of analysis**. 16 ed. Washington, D. C., 1997.
- BARONI, A. F. et al. Caracterização reológica de requeijão cremoso tradicional e com teor reduzido de gordura: viscosidade extensional e em cisalhamento. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 1, p. 21-29, 1999.
- BERTOLINI, A. C; LAWRENCE, K. C.; MIEKE, E. Some rheological properties of sodium caseinate - starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 2248-2254, 2005.
- BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 447-456, 2007.
- BRAGA, A. L. M.; CUNHA, R. L. The effect of sucrose on unfrozen water and syneresis of acidified sodium caseinate–xanthan gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 36, n. 1/2, p. 33-38, 2005.
- BRAGA, A. L. M.; MENOSSI, M.; CUNHA, R. L. The effect of the glucono-delta-lactone/caseinate ratio on sodium caseinate gelation. **International Dairy Journal**, v. 16, n. 5, p. 389-398, 2006.
- CALZETTA, R. A.; AGUERRE, R. J; SUAREZ, C. Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 1, p. 51-57, 1999.
- CAMPANELLA, O. et al. Elongation viscosity measurement of melting American processed cheese. **Journal Food Science**, v. 52, n. 5, p. 1249-1251, 1987.
- CAMPANELLA, O.; PELEG, M. Squeezing flow viscosimetry of peanut butter. **Journal Food Science**, v. 52, n. 1, p. 180-184, 1987.
- CAMPANELLA, O.; PELEG, M. Squeezing flow viscometry for nonelastic semiliquid foods – theory and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 42, n. 3, p. 241-264, 2002.
- CAVALLIERI, A. L. F. **Influência da desnaturação térmica e do pH sobre as propriedades reológicas da proteína dos soro e sua compatibilidade com a xantana**. Campinas, 2003. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- CAVALLIERI, A. L. F. et al. Whey protein interactions in acidic cold-set gels at different pH values. **Lait**, v. 87, n. 6, p. 535-554, 2007.
- CAVALLIERI, A. L. F.; CUNHA, R. L. The effects of acidification rate, pH and ageing time on the acidic cold set gelation of whey proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 439-448, 2008.
- CÈSARO, A. et al. Thermodynamic behavior of mixed biopolymers in solution and in gel phase. **Thermochimica Acta**, v. 388, n. 1-2, p. 143-153, 1999.
- CHEN, S.; DICKINSON J. S. On the temperature reversibility of the viscoelasticity of acid-induced sodium caseinate emulsion gels. **International Dairy Journal**, v. 10, n. 8, p. 541-549, 2000.
- DANIEL, A. P. et al. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 936-943, 2006.
- DOLZ, M. et al. Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 179-186, 2007.
- HOFFNER, B.; GERHARDS, C.; PELEG, M. Imperfect lubrication squeezing flow viscosimetry for foods. **Rheologica Acta**, v. 36, n. 6, p. 686-693, 1997.
- HORNE, D. S. Casein micelles as hard spheres: limitations of the model in acidified gel formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 213, n. 2, p. 255-263, 2003.
- JACKSON, A. P.; LIN-LIU, X.; PATON, R. Squeeze flow characterization of thermoplastic polymer. **Composite Structures**, v. 75, n. 1/4, p. 179-184, 2006.
- JU, Z. Y.; KILARA, A. Gelation of ph-aggregated whey protein isolate solution induced by heat, protease, calcium salt, and acidulant. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1830-1835, 1998.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinaria del arroz**. Cali: CIAT, 1989. 75 p.
- MORESI, M.; SPINOSE, M. Engineering factors in the production of concentrates fruit juices. **Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 265-276, 1980.
- MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 403-406, 2004.
- NAYOUF, M.; LOISEL, C.; DOUBLIER, J. L. Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 2-3, p. 209-219, 2003.
- NGUYEN, Q. D.; JENSEN, C. T. B.; KRISTENSEN, P. G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 165-171, 1998.
- NICOLAS, Y. et al. Microrheology: new methods to approach the functional properties of food. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 6, p. 907-913, 2003.
- NUESSLI, J. et al. Rheology and structure of amylopectin potato starch. Dispersions without and with emulsifier addition. **Starch - Stärke**, v. 52, n. 1, p. 22-27, 2000.
- PAMPA, N. B. Q. **Estudo do comportamento reológico em cisalhamento estacionário e oscilatório de suspensões de amido de amaranto**. Campinas, 2003. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- PEREIRA, L. B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas**. Campinas, 2004. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

- SGARBIERI, V. C. Propriedades funcionais de proteínas em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 1, p. 105-126, 1998.
- SILVA, G. O. et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.
- SONG, Y.; WANG, Z.; ZHENG, Q. Equibiaxial extensional flow of wheat gluten plasticized with glycerol. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 8, p. 1290-1295, 2007.
- SONG, Y.; WANG, Z.; ZHENG, Q. Equibiaxial extensional deformation and stress relaxation of glycerol plasticized wheat gluten at different concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 414-420, 2008.
- SYRBE, A.; BAUER, W. J.; KLOSTERMEYER, N. Polymer science concepts in dairy systems – an overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. **International Dairy Journal**, v. 8, n. 3, p. 179-193, 1998.
- SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Imperfect squeezing flow viscometry for commercial refried beans. **Food Science and Technology International**, v. 5, p. 159-166, 1999a.
- SUWONSICHON, T.; PELEG, M. Rheological characterization of almost intact and stirred yogurt by imperfect squeezing flow viscometry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n. 6, p. 911-921, 1999b.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1/2, p. 215-223, 2005.
- TÁRREGA, A.; VÉLEZ-RUIZ, J. F.; COSTELL, E. Influence of milk on the rheological behaviour of cross-linked waxy maize and tapioca starch dispersions. **Food Research International**, v. 38, n. 7, p. 759-768, 2005.
- TECANTE, A.; DOUBLIER, J. L. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, n. 3, p. 221-231, 1999.
- TELI, M. D. et al. Rheological properties of *Amaranthus paniculatus* (Rajgeera) starch vis-à-vis maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 1, p. 116-122, 2007.
- TERPSTRA, M. E. J.; JANSSEN, A. M.; Van de LINDEN, E. Exploring imperfect squeezing flow measurements in a teflon geometry for semisolid foods. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 9, p. E492-E502, 2007.
- TOLSTOGUZOV, V. Thermodynamic considerations of starch functionality in foods. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 1, p. 99-111, 2003a.
- TOLSTOGUZOV, V. Thermodynamic considerations on polysaccharide functions. Polysaccharides came first. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 3, p. 371-380, 2003b.
- VALIM, M. D.; CAVALLIERI A. L. F.; CUNHA, R. L. Whey protein/arabic gum gels formed by chemical or physical gelation process. **Food Biophysics**, v. 4, n. 1, p. 23-31, 2009.
- WALSTRA, P. Casein sub-micelles: do they exist? **International Dairy Journal**, v. 9, n. 3-6, p. 189-192, 1999.
- WEINBRECK, F. et al. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 293-303, 2003.
- WU, H.; CORKE, H. Genetic diversity in physical properties of starch from a world collection of amaranthus. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 877-883, 1999.