



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Angélica Ramalho Lopes

# **Caracterização de soluções poliméricas para aplicação em revestimentos para a conservação de produtos alimentares**

*Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para  
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Biomédica*

Orientadores:

Doutor Filipe Antunes  
Doutor Luís Alves  
Mestre Elodie Melro

Coimbra, 2016



Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:

Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da  
Universidade de Coimbra





Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.



**Aos meus queridos Pais e Avós.**



# Agradecimentos

Ao fim de mais uma etapa, quero aproveitar para agradecer a todos aqueles que participaram e me ajudaram nesta conquista.

Ao Doutor Filipe Antunes, na qualidade de meu orientador, quero agradecer pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança depositada em mim e por me ter dado a oportunidade de fazer parte desta grande equipa.

Quero agradecer de uma forma especial à minha co-orientadora, Mestre Elodie Melro, por toda ajuda prestada, pelo incentivo e apoio. Muito obrigada por ter sempre demonstrado disponibilidade para me ajudar e orientar. Muito obrigada pela compreensão, conhecimento transmitido e pela grande paciência que teve durante toda a dissertação. Sem o seu grande apoio esta dissertação não era possível.

Também quero agradecer ao meu co-orientador, Doutor Luís Alves, por toda ajuda, apoio, pelos conhecimentos transmitidos e por estar sempre disponível para me ajudar e orientar.

Agradeço ainda ao grupo Colling, pela partilha de conhecimentos e experiências.

Gostaria de agradecer também ao Doutor Miguel Morgado, pela simpatia e por estar sempre disponível para me ajudar.

Não poderia deixar de agradecer à minha grande amiga Eunice, por todo apoio, por me dar forças, pela motivação, e por acreditar sempre em mim. Agradeço também às minhas amigas, Christie e Helga, por todo o apoio.

Aos meus pais, Antónia e António, não há palavras que expressem a minha gratidão. Se consegui chegar onde estou hoje o devo a vocês. Obrigada por todo apoio, pela força que me dão, e por acreditarem sempre em mim. Vocês são o meu grande orgulho. Obrigada por tudo!

Agradeço à minha irmã, Ailine, pelo apoio e por acreditar sempre no meu sucesso. Aos meus avós pelo carinho e força.

E por fim, quero deixar o meu sincero agradecimento a todos os meus familiares e amigos que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado nesta etapa da minha vida. Obrigada por acreditarem em mim.

**“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”**

Albert Einstein



# Resumo

A demanda dos consumidores na qualidade, conveniência e segurança dos alimentos tem incentivado a investigação de revestimentos comestíveis. Os revestimentos comestíveis são definidos como uma embalagem primária feita a partir de componentes comestíveis que podem ser consumidos juntamente com os alimentos. O uso de biopolímeros em formulações de revestimentos comestíveis tem atraído muito a investigação científica devido às suas vantagens, tais como: serem provenientes de fontes renováveis, a sua biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade. De salientar que para os biopolímeros poderem ser utilizados em formulações de revestimentos comestíveis têm que ser aprovados pela Food and Drug Administration (FDA).

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de soluções poliméricas para aplicação em revestimentos para conservação de produtos alimentares, com particular ênfase nos artigos de charcutaria fatiados. Foram testados diferentes polissacarídeos nas formulações de revestimentos comestíveis, nomeadamente: derivados de celulose, gomas, pectina e carragenano. Para a caracterização das soluções poliméricas foram realizados testes reológicos, análises de dispersão dinâmica da luz e potencial zeta. Através dos estudos reológicos foi possível determinar a viscosidade das soluções, concluindo-se que a viscosidade das soluções é afetada por vários fatores tais como: concentração e massa molecular do polímero, temperatura, pH e densidade de carga. Do estudo da dispersão dinâmica da luz observou-se que as partículas dos polímeros têm tendência a formar aglomerados de partículas em solução.

Dos polímeros estudados concluiu-se que os mais promissores para a aplicação pretendida são a goma-arábica, a hidroxietilcelulose, o carragenano e a pectina. Este polímeros são bons candidatos para formulações de revestimentos comestíveis pelo fato das suas soluções apresentarem baixos valores de viscosidades mesmo a concentrações mais elevadas.



# Abstract

Consumer demand in quality, convenience and food safety has encouraged research on edible coatings. Edible coatings are defined as a primary packaging made of edible components which can be consumed together with food. The use of biopolymers in edible coatings formulations has attracted many researchers because of its advantages, such as renewable nature, biodegradability, low cost and availability. Biopolymers used in formulations of edible coatings must be approved by the Food and Drug Administration (FDA).

This work aims the characterization of polymer solutions for use in coatings for the conservation of food, with particular emphasis on sliced charcuterie products. The polysaccharides used for the formulation of edible coatings are: cellulose derivatives, gums, pectin and carrageenan. For the characterization of the polymer solutions, rheological tests, dynamic light scattering analysis and the zeta potential analysis were performed. Through the rheological studies the viscosity of the solutions were studied, concluding that the viscosity of the solutions is affected by several factors such as polymer concentration, molecular weight, temperature, pH and zeta potential. From the study of dynamic light scattering it was observed that the polymers tend to agglomerate in solution.

It was concluded that the most promising polymers for the formulation of edible coatings are arabic gum, hydroxyethylcellulose (HEC), carrageenan and pectin. This polymers are good candidates for edible coatings formulations because of their solutions have low viscosity even higher concentrations.



# Abreviações

**FDA:** Food and Drug Administration

**DLS:** Dispersão dinâmica da luz

**CMC:** Carboximetilcelulose

**HPMC:** Hidroxipropilmetilcelulose

**HEC:** Hidroxiethylcelulose

**M<sub>w</sub>:** Massa molecular média ponderada

**M<sub>v</sub>:** Massa molecular viscosimétrica média

**M<sub>n</sub>:** Massa molecular numérica média

**T:** Temperatura

**$\tau$ :** Tensão de corte

**$\eta$ :** viscosidade

**$\dot{\gamma}$ :** Taxa de deformação

**$\zeta$ :** Potencial zeta

**c\*:** Concentração de entrelaçamento



# Lista de Figuras

## Capítulo 1

<b>Figura 1.1.</b> Classificação dos polímeros [19]. .....	4
<b>Figura 1.2.</b> Homopolímeros e copolímeros lineares, ramificados e reticulados [21]. .....	6
<b>Figura 1.3.</b> Intervalos de concentração: solução diluída ( $c < c^*$ ), semidiluída ( $c > c^*$ ) e concentrada ( $c \gg c^*$ ) [23]. .....	7
<b>Figura 1.4.</b> Biopolímeros utilizados em formulações de revestimentos comestíveis [35]. .....	8
<b>Figura 1.5.</b> Estrutura da celulose [54]. .....	11
<b>Figura 1.6.</b> Unidade repetitiva dos derivados de celulose [56]. .....	11
<b>Figura 1.7.</b> Estrutura da CMC na forma sódica [60]. .....	12
<b>Figura 1.8.</b> Estrutura da HPMC [54]. .....	13
<b>Figura 1.9.</b> Estrutura química da unidade repetitiva da HEC [63]. .....	14
<b>Figura 1.10.</b> Estrutura molecular da goma arábica [73]. .....	15
<b>Figura 1.11.</b> Estrutura da unidade repetitiva da goma guar [76]. .....	16
<b>Figura 1.12.</b> Estrutura da goma xantana [81]. .....	17
<b>Figura 1.13.</b> Estrutura da pectina (segmento repetitivo da pectina) [84]. .....	18
<b>Figura 1.14.</b> Estrutura do carragenano- $\kappa$ [88]. .....	19
<b>Figura 1.15.</b> Estrutura do carragenano- $\iota$ [88]. .....	19
<b>Figura 1.16.</b> Estrutura do carragenano- $\lambda$ [88]. .....	19

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1.</b> Medidor de pH InoLab da WTW. ....	26
<b>Figura 2.2.</b> Esquema representativo do corte simples [98]. .....	23

<b>Figura 2.3.</b> Diagrama representativo da tensão de corte em função da taxa de deformação para fluidos Newtonianos e não Newtonianos [96]. .....	24
<b>Figura 2.4.</b> Reómetro Haake Mars, da Thermo Scientific. ....	25
<b>Figura 2.5.</b> Representação esquemática de um equipamento de DLS [105]......	27
<b>Figura 2.6.</b> Aparelho para medição do tamanho e potencial zeta das partículas, Zetasizer Nano ZS da Malvern.....	27
<b>Figura 2.7.</b> Ilustração esquemática do potencial zeta [107]. .....	29

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1.</b> Derivados de celulose e as suas respetivas massas moleculares (g/mol). .....	31
<b>Figura 3.2.</b> Gomas.....	32
<b>Figura 3.3.</b> Outros polissacarídeos utilizados.....	32
<b>Figura 3.4.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), a 20 °C. ....	33
<b>Figura 3.5.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol), a 20 °C. ....	33
<b>Figura 3.6.</b> Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH~ 7, a 5 °C.	35
<b>Figura 3.7.</b> Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH~ 7, a 20 °C. ....	35
<b>Figura 3.8.</b> Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, a 5 °C. ....	36
<b>Figura 3.9.</b> Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, a 20 °C. ....	36
<b>Figura 3.10.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH~ 7, em função da concentração, a 5 °C. ....	37
<b>Figura 3.11.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, em função da concentração, a 5 °C. ....	37

<b>Figura 3.12.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol) em função do pH, a 5 °C e 20 °C. ....	39
<b>Figura 3.13.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol) em função do pH, 20 °C. ....	39
<b>Figura 3.14.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol) em função do pH, a 5 °C e 20 °C. ....	40
<b>Figura 3.15.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol) em função do pH, a 20 °C. ....	40
<b>Figura 3.16.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HPMC (Mn 10.000 g/mol), a 20 °C. ....	41
<b>Figura 3.17.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HPMC (Mw 120.000 g/mol), a 20 °C. ....	42
<b>Figura 3.18.</b> Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mn 10.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C. ....	43
<b>Figura 3.19.</b> Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 10.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C. ....	44
<b>Figura 3.20.</b> Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C. ....	44
<b>Figura 3.21.</b> Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C. ....	44
<b>Figura 3.22.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HPMC (Mn 10.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C. ....	45
<b>Figura 3.23.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C. ....	45
<b>Figura 3.24.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HEC (Mv 90.000 g/mol), a 20 °C. ....	47
<b>Figura 3.25.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HEC (Mn 250.000 g/mol), a 20 °C. ....	47
<b>Figura 3.26.</b> Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C. ....	48
<b>Figura 3.27.</b> Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C. ....	49

<b>Figura 3.28.</b> Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C.....	49
<b>Figura 3.29.</b> Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C.....	49
<b>Figura 3.30.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C. ....	50
<b>Figura 3.31.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C. ....	50
<b>Figura 3.32.</b> Gráfico da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma-arábica, 20 °C. ....	52
<b>Figura 3.33.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, a 5 °C. ....	53
<b>Figura 3.34.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, a 20 °C. ....	53
<b>Figura 3.35.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, em função da concentração, a 5 °C. ....	54
<b>Figura 3.36.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, em função da concentração, a 20 °C. ....	55
<b>Figura 3.37.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de goma-arábica em função do pH, a 5 °C e 20 °C. ....	56
<b>Figura 3.38.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de goma-arábica em função do pH, a 20 °C. ....	56
<b>Figura 3.39.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma guar, 20 °C.....	57
<b>Figura 3.40.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, a 5 °C.....	58
<b>Figura 3.41.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, a 20 °C.....	59
<b>Figura 3.42.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 5 °C. ....	60
<b>Figura 3.43.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 20 °C. ....	60

<b>Figura 3.44.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma xantana, a 20 °C.....	61
<b>Figura 3.45.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma xantana, pH~ 6, a 5 °C.....	62
<b>Figura 3.46.</b> Curvas de fluxo de soluções de goma xantana, pH~ 6, a 20 °C.....	62
<b>Figura 3.47.</b> Curvas de fluxo de goma xantana a diferentes valores de pH, a 5 °C. ....	63
<b>Figura 3.48.</b> Curvas de fluxo de goma xantana a diferentes valores de pH, a 20 °C. ....	63
<b>Figura 3.49.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de goma xantana em solução em função do pH, 20 °C.....	64
<b>Figura 3.50.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução 0,01% de pectina, a 20 °C. ....	65
<b>Figura 3.51.</b> Curvas de fluxo de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 5 °C.....	66
<b>Figura 3.52.</b> Curvas de fluxo de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 20 °C.....	66
<b>Figura 3.53.</b> Determinação da concentração de entrelaçamento de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 5 °C.....	67
<b>Figura 3.54.</b> Determinação da concentração de entrelaçamento de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 20 °C.....	67
<b>Figura 3.55.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de pectina em função do pH, a 5 °C e 20 °C.....	68
<b>Figura 3.56.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de pectina em função do pH, a 20 °C.....	68
<b>Figura 3.57.</b> Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de carragenano, a 20 °C.....	69
<b>Figura 3.58.</b> Curvas de fluxo de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, a 5 °C.....	71
<b>Figura 3.59.</b> Curvas de fluxo de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, a 20 °C.....	71
<b>Figura 3.60.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 5 °C.....	72

<b>Figura 3.61.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, em função a concentração, a 20 °C. ....	72
<b>Figura 3.62.</b> Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de carragenano em função do pH, a 5 °C e 20 °C. ....	73
<b>Figura 3.63.</b> Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de carragenano em função do pH, a 20 °C. ....	73
<b>Figura 3.64.</b> Curvas de fluxo de soluções com 1 % (m/m) de polímero, a 20 °C.....	74

# Lista de Tabelas

## Capítulo 3

**Tabela 3.1.** Valores de pH de soluções de CMC de massa molecular média e alta.

**Tabela 3.2.** Valores de concentração de entrelaçamento de CMC de massa molecular média e alta, a 5 °C e 20 °C.

**Tabela 3.3.** Valores de pH de soluções de HPMC de massa molecular baixa e alta.

**Tabela 3.4.** Valores de concentração de entrelaçamento de HPMC de massa molecular baixa e alta, a 5 °C e 20 °C.

**Tabela 3.5.** Valores de pH de soluções de HEC de massa molecular baixa e alta.

**Tabela 3.6.** Valores de concentração de entrelaçamento de HEC de massa molecular baixa e alta, a 5 °C e 20 °C.

**Tabela 3.7.** Valores de pH de soluções de goma-arábica.

**Tabela 3.8.** Valores de pH de soluções de goma guar.

**Tabela 3.9.** Valores de pH de soluções de goma xantana.

**Tabela 3.10.** Valores de pH de soluções de pectina.

**Tabela 3.11.** Valores de pH de soluções de carragenano.



# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Abreviações .....	ix
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xvii
Motivação e objetivo.....	xxiii
Capítulo 1.....	1
1 Introdução .....	1
1.1 Revestimentos comestíveis .....	1
1.2 Polímeros .....	2
1.2.1 Classificação dos polímeros.....	3
1.2.2 Comportamento de polímeros em solução .....	6
1.2.3 Biopolímeros.....	7
1.3 Polímeros em estudo .....	10
1.3.1 Derivados de Celulose .....	10
1.3.2 Gomas.....	14
1.3.3 Pectina .....	17
1.3.4 Carragenano .....	18
Capítulo 2.....	21

2	Experimental .....	21
2.1	Materiais .....	21
2.2	Caraterização das soluções poliméricas .....	22
2.2.1	Estudo reológico .....	22
2.2.2	Reologia .....	22
2.2.3	Determinação do pH.....	25
2.2.4	Tamanho das partículas.....	26
2.2.5	Dipersão dinâmica da luz (DLS) .....	26
2.2.6	Determinação do potencial zeta .....	28
2.2.7	Potencial zeta.....	28
	Capítulo 3.....	31
3	Resultados e Discussão.....	31
3.1	Derivados de celulose .....	32
3.1.1	Carboximetilcelulose (CMC) .....	32
3.1.2	Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) .....	41
3.1.3	Hidroxietilcelulose (HEC) .....	46
3.2	Gomas .....	51
3.2.1	Goma Arábica .....	51
3.2.2	Goma Guar.....	56
3.2.3	Goma Xantana .....	60
3.3	Pectina.....	64
3.4	Carragenano.....	69
3.5	Análise comparativa dos polímeros.....	73

Capítulo 4.....	75
4 Conclusões.....	75
Bibliografia.....	77



# Motivação e objetivo

Desde tempos imemoriais, a capacidade de conservação de alimentos tem constituído um fator de importância fundamental na sobrevivência do Homem. Reciprocamente, os métodos de conservação dos alimentos têm acompanhado o conhecimento científico que tem revelado, com crescente detalhe, os principais fatores e mecanismos de degradação dos produtos alimentares e contribuído, de forma determinante, para elaboração de estratégias de prevenção, de controlo e de combate à degradação alimentar. Assim, surge a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de conservação. No entanto, uma das técnicas usadas para a conservação de produtos alimentares é a utilização de revestimentos comestíveis. A utilização de revestimentos comestíveis oferece novas oportunidades de intervenção sobre a qualidade dos alimentos, pois podem ser concebidos para conferir uma protecção eficaz contra diversos fatores específicos de degradação em simultâneo, contribuir para o valor nutricional dos produtos, ou mesmo conferir determinadas propriedades de interesse, com a vantagem acrescida de causarem um impacto ambiental mínimo em relação à embalagem convencional. O facto dos revestimentos comestíveis serem constituídos por produtos naturais e biodegradáveis agrada muitos aos consumidores atuais, indo de encontro às suas preocupações e exigências com questões de saúde e sensibilidade ambiental [1, 2].

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de soluções poliméricas para aplicação em revestimentos para conservação de produtos alimentares, nomeadamente produtos de charcutaria fatiados. De forma a cumprir o supracitado, será feito uso da aplicação de biopolímeros aprovados para consumo alimentar.

As soluções técnicas desenvolvidas deverão ir ao encontro da manutenção dos respectivos parâmetros em valores ideais. Primeiramente foram selecionados os materiais, e foi feita a caracterização de composições baseadas em biopolímeros. O perfil dos biopolímeros será escolhido em conformidade com o desempenho desejado, a potenciar uma adsorção eficiente na superfície do produto cárneo, a promover a formação do filme estável e conferir ação protetora. Serão efetuados estudos individuais (DLS, pH, potencial zeta e reologia) sobre a

eficácia dos diferentes biopolímeros selecionados, nomeadamente derivados de celulose, gomas, pectina e carragenano, avaliando a influência da sua concentração, estrutura ou massa molecular.

As soluções desenvolvidas no decorrer deste projeto assentam no conceito de proteção superficial e interna de uma matriz biologicamente ativa. Estas soluções deverão, pois permitir conservar os produtos de charcutaria fatiados durante um prazo de 35 dias em condições de prateleira, sem necessidade de atmosfera protetora. Mesmo após abertura da embalagem, a proteção não volátil do novo produto revestido deverá continuar a conferir maior resistências às condições ambientais, do que produtos de charcutaria convencionais.

# Capítulo 1

## 1 Introdução

Neste capítulo estão descritos os fundamentos teóricos em que se baseou o desenvolvimento deste trabalho. Numa primeira fase serão descritos os princípios dos revestimentos comestíveis bem como os polímeros utilizados para a sua formulação.

### 1.1 Revestimentos comestíveis

Os revestimentos comestíveis são definidos como uma embalagem primária feita a partir de componentes comestíveis que podem ser consumidos juntamente com os alimentos [1, 2]. São derivados de fontes naturais e formam sobre a superfície do alimento uma película ou filme, com a finalidade de proteger o alimento e prolongar a sua vida de prateleira [2]. Os revestimentos são uma forma particular de filmes, na medida em que são aplicados diretamente na superfície dos produtos, sendo considerados parte do produto final, ao passo que os revestimentos tradicionais são finas camadas pré-formadas, separadamente, dos produtos [3].

Os revestimentos comestíveis têm sido propostos como uma alternativa de embalagens de alimentos para melhorar a qualidade e segurança dos produtos alimentares, protegendo os alimentos da desidratação e atuar como barreira a gases com o meio envolvente [2, 4]. As vantagens de usar revestimentos comestíveis em substituição de embalagens de materiais sintéticos são a baixa toxicidade para o ser humano e para o ambiente e a alta biodegradabilidade, contrariamente às embalagens de plástico [2].

Os revestimentos comestíveis são utilizados desde o século XII na China, onde utilizavam ceras para revestir frutas cítricas, retardando a sua desidratação. O primeiro filme comestível (Yuba) utilizado para a preservação de produtos alimentares foi produzido a partir de leite de soja no

século XV no Japão. Em Inglaterra, no século XVI, utilizavam banha de porco e outras gorduras como revestimentos para prolongar a vida de prateleira dos produtos cárneos, este processo era denominado por “larding” [3, 5, 6]. Mais tarde, foram sugeridos o uso de revestimentos de gelatina para a preservação da carne e outros produtos alimentícios. No século XIX, um revestimento comestível baseado em sacarose foi usado para proteger nozes, amêndoas e avelãs, da oxidação e rancidez durante o armazenamento [7].

Atualmente os revestimentos comestíveis são aplicados em carnes, aves, frutos do mar, frutas, legumes, cereais, doces, alimentos frescos, curados, congelados e alimentos processados [7]. Ceras, tais como, óleos minerais, parafinas, carnaúba, candelila e cera de abelha são usados em grande parte como revestimentos de frutas e alguns legumes [7]. Os revestimentos comestíveis também são muito utilizados nos doces para evitar a aderência, aglomeração, absorção da humidade e migrações de óleos no caso dos chocolates ou doces que contêm gordura [7, 8].

Os revestimentos comestíveis geralmente não devem ter sabor, de modo a não serem detetados durante o consumo do produto alimentar. Estes têm como funções melhorar a aparência e a conservação dos alimentos, agindo como barreiras durante o seu processamento, manuseamento e armazenamento, retardando a sua deterioração e aumentando assim as suas qualidades [8, 9]. Eles atuam reduzindo a perda de água, as trocas gasosas, e as reações oxidativas [10].

## 1.2 Polímeros

A palavra polímero é derivada das palavras gregas *poli* que significa muitos e *meros* que significa partes [11]. Os polímeros são macromoléculas constituídas por monómeros ligados entre si através de ligações covalentes. Elementarmente, os polímeros são constituídos maioritariamente por átomos de carbono e hidrogénio arranjados em longas cadeias. As propriedades dos polímeros são primeiramente influenciadas pela estrutura do polímero, que por sua vez é influenciada pela composição química básica, morfologia e processamento [12, 13].

O tamanho de uma molécula polimérica pode ser definido tanto pela massa molecular como pelo seu grau de polimerização (DP) [14]. O grau de polimerização é definido como o número de unidades monoméricas repetidas na cadeia polimérica, estando relacionado com a massa molecular do polímero. A massa molecular de um polímero influencia várias propriedades de um polímero, como a viscosidade da solução, a temperatura de fusão, a força elástica e a resistência ao calor [15]. As moléculas mais pequenas, ou seja, com baixo grau de polimerização, produzem soluções com menor viscosidade que as moléculas maiores, devido ao efeito do tamanho da cadeia [6].

### 1.2.1 Classificação dos polímeros

Na Figura 1.1 está apresentada uma representação esquemática da classificação dos polímeros. Os polímeros podem ser classificados tendo como base a origem, sendo divididos em polímeros naturais, polímeros sintéticos e polímeros artificiais. Os polímeros naturais são polímeros naturalmente disponíveis na natureza, ao passo que os polímeros sintéticos são obtidos sinteticamente, por reações de síntese e os polímeros artificiais são produzidos artificialmente [15, 16]. Os polímeros também podem ser classificados baseado nas suas respostas térmicas, como polímeros termoplásticos ou polímeros termofixos [15]. Os polímeros termoplásticos são polímeros que fundem quando aquecidos e voltam ao estado sólido quando arrefecidos, enquanto os termofixos são aqueles que não fundem quando aquecidos, mas a temperaturas suficientemente altas, decompõem irreversivelmente, sendo normalmente materiais rígidos [14, 17, 18]. Também podem ser classificados tendo em conta o modo de formação, como polímeros de adição e polímeros de condensação [15].

### Classificação dos polímeros

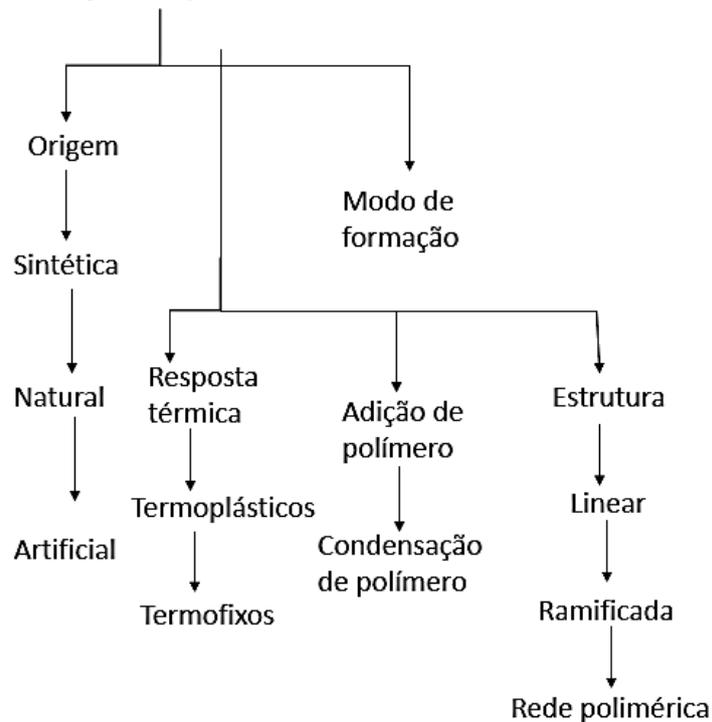
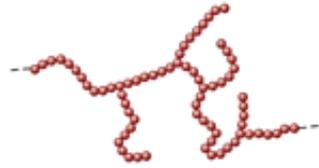
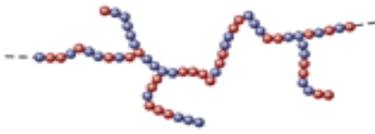
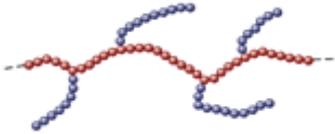
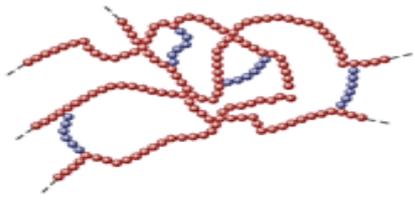


Figura 1.1. Classificação dos polímeros [19].

Os polímeros podem ser compostos por apenas um tipo de monómero, sendo designados de homopolímeros, ou por mais que um tipo de monómero, sendo designados de copolímeros, resultando em polímeros com diferentes propriedades [16, 18, 20]. Relativamente à estrutura, os polímeros podem ser lineares, ramificados ou reticulados. Os polímeros lineares são aqueles nos quais as unidades repetitivas estão ligadas para se obter cadeias lineares. Nos polímeros ramificados, as unidades monoméricas estão unidas de modo a formar ramificações, ou seja, as cadeias laterais ligadas à cadeia principal, sendo que estas ramificações podem variar em número e em tamanho. Os polímeros são classificados como polímeros reticulados quando os monómeros estão unidos em forma de uma cadeia cruzada. Nas estruturas reticuladas duas ou mais cadeias são unidas pelas cadeias laterais [11, 16, 21].

Tendo em conta o tipo de monómero contido na cadeia polimérica e a estrutura dos polímeros, os polímeros podem ser classificados como homopolímeros lineares ou ramificados, copolímeros aleatórios lineares ou ramificados, copolímeros lineares em bloco, copolímeros

grafitizados ramificados, e por fim como polímeros reticulados, como ilustrado na Figura 1.2 [21]. Homopolímeros lineares e homopolímeros ramificados contêm apenas monómeros do mesmo tipo. Copolímeros lineares aleatórios apresentam dois tipos de monómeros distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia. Os copolímeros lineares em blocos têm segmentos ou blocos ao longo da cadeia onde as unidades monoméricas são as mesmas, e os copolímeros grafíticos ramificados apresentam o mesmo tipo de monómero na cadeia principal e outro tipo de monómero nas ramificações. O polímero reticulado é constituído por um homopolímero reticulado com um único agente de reticulação [21].

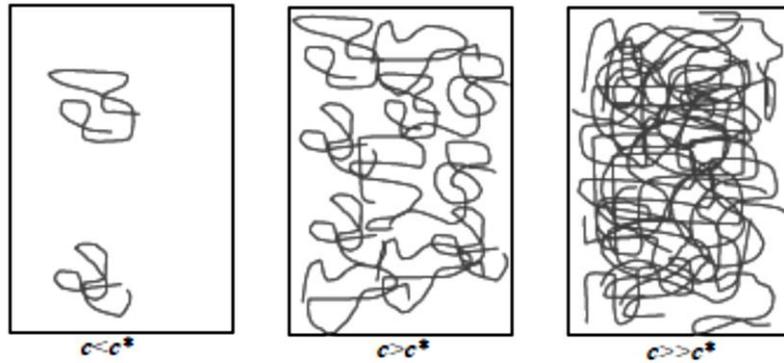
Linear	Ramificado
<p data-bbox="486 855 670 884">Homopolímero</p> 	<p data-bbox="1045 855 1228 884">Homopolímero</p> 
<p data-bbox="454 1102 702 1131">Copolímero aleatório</p> 	<p data-bbox="1013 1102 1268 1131">Copolímero aleatório</p> 
<p data-bbox="454 1348 710 1377">Copolímero em bloco</p> 	<p data-bbox="997 1348 1284 1377">Copolímero grafítico</p> 
<p data-bbox="734 1617 973 1646">Polímero reticulado</p> 	

**Figura 1.2.** Homopolímeros e copolímeros lineares, ramificados e reticulados [21].

Os polímeros podem ainda ser classificados através da sua carga, sendo classificados como catiónicos, aniónicos e não-iónicos. Os polímeros catiónicos apresentam grupos carregados positivamente, ao passo que os aniónicos exibem sítios com carga negativa e os não-iónicos não possuem carga [22].

### 1.2.2 Comportamento de polímeros em solução

O comportamento das moléculas poliméricas em solução depende de vários fatores, entre os quais a concentração do polímero,  $c$ . O intervalo de concentração do polímero pode ser dividido em três regimes, o diluído, o semidiluído e o concentrado, como ilustrado na Figura 1.3 [23, 24]. No regime diluído as moléculas estão separadas umas das outras, movendo-se independentemente uma das outras [23, 25]. Neste regime não há contacto entre as moléculas de polímero [26]. Quando se aumenta a concentração de polímero em solução, a distância média entre as cadeias dos polímeros diminui, e começam a entrelaçar-se, ou seja, começam a tocar uma nas outras, atingindo-se um novo regime, o regime semidiluído. No regime semidiluído há uma sobreposição das moléculas, e quando isto acontece diz-se que a solução atingiu a concentração de entrelaçamento ou concentração crítica,  $c^*$  [27-29]. Assim, quando se atinge a concentração de entrelaçamento, ocorre a formação de uma rede polimérica transitória que pode ser detetada pelo aumento drástico da viscosidade da solução polimérica [23, 24]. A viscosidade da solução é uma propriedade física que reflete a existência da concentração crítica ou a concentração de entrelaçamento [30]. No regime semidiluído há a possibilidade de formação de um gel se existir uma forte interação física ou química entre as moléculas [26]. O regime concentrado é caracterizado pela elevada concentração de polímero em solução que leva a um elevado entrelaçamento das cadeias, em que os segmentos das cadeias poliméricas não têm espaço suficiente para se movimentarem [23, 25].



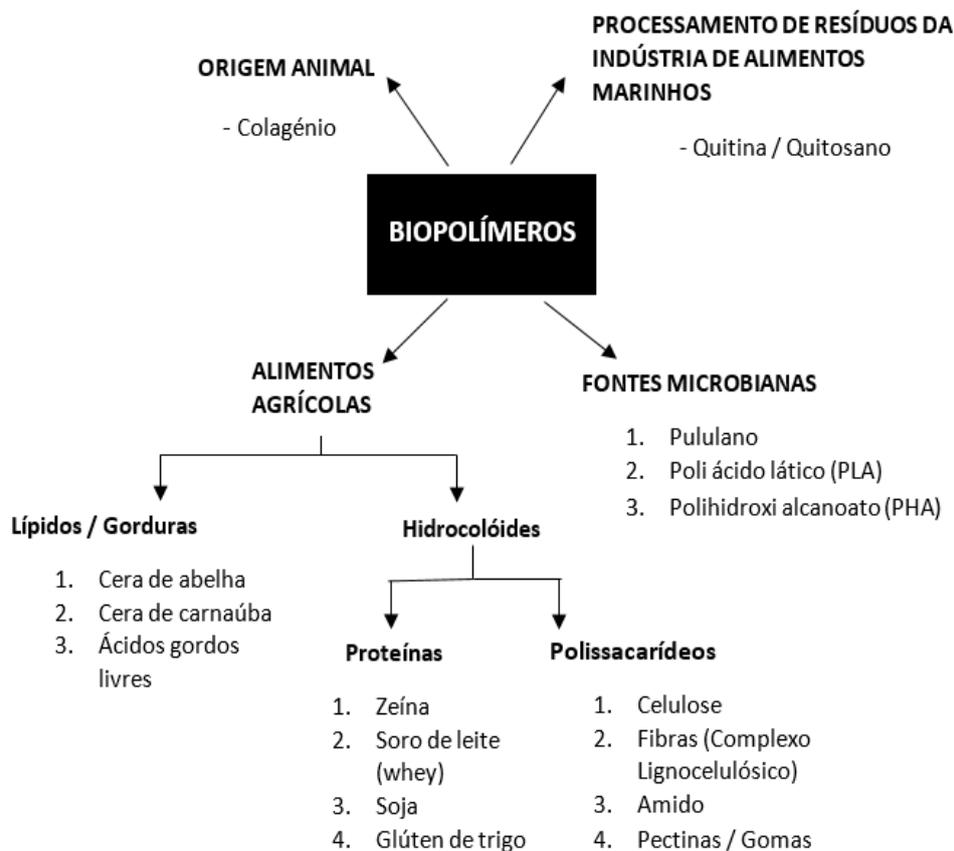
**Figura 1.3.** Intervalos de concentração: solução diluída ( $c < c^*$ ), semidiluída ( $c > c^*$ ) e concentrada ( $c \gg c^*$ ) [23].

A solubilidade de um polímero em vários solventes e a tendência para o solvente se difundir num dado polímero são considerações importantes para muitas aplicações [12]. Um bom solvente significa que as interações entre o solvente e o polímero são favoráveis, fazendo com que o polímero se estenda [31]. A dissolução de um polímero também depende da massa molecular, sendo mais fácil dissolver polímeros de massa molecular baixa [32]. Quanto maior for a massa molecular, maior será a energia necessária para fazer com que as cadeias se dispersem no solvente, ou seja, quanto maior for o tamanho das moléculas de polímero maiores serão as forças que mantêm as cadeias unidas. A viscosidade das soluções é também influenciada pela massa molecular do polímero; polímeros com massa molecular mais elevada formam soluções mais viscosas, para uma mesma concentração, quando comparados com polímeros com massa molecular mais baixa. Muitas vezes a adição de quantidades suficientemente elevadas de polímeros na solução leva a um grande aumento da viscosidade, formando assim um gel. Um gel pode ser definido como uma rede tridimensional contínua de moléculas com uma grande quantidade de moléculas de solvente aprisionada dentro da rede polimérica [26].

### 1.2.3 Biopolímeros

Biopolímeros são polímeros originados por organismos vivos, sendo normalmente produzidos por plantas ou outros organismos, tendo portanto elevada compatibilidade com sistemas biológicos [33]. Os biopolímeros constituem uma alternativa útil para o desenvolvimento de

materiais amigos do ambiente por apresentarem vantagens, tais como, a biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade [34]. Para os biopolímeros serem utilizados em formulações de revestimentos comestíveis, eles têm que ser aprovados pela Food and Drug Administration (FDA) entre outros regulamentos [6]. Os biopolímeros possíveis de serem utilizados em formulações de revestimentos comestíveis podem ser obtidos de diferentes fontes, como se pode ver na Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Biopolímeros utilizados em formulações de revestimentos comestíveis [35].

Os biopolímeros utilizados nos revestimentos comestíveis podem ser divididos em: hidrocolóides (proteínas e polissacarídeos) e lípidos (ceras e ácidos gordos) [36, 37]. Estes polímeros apresentam vantagens como materiais de revestimentos de alimentos por serem biodegradáveis, renováveis e biocompatíveis [1, 38]. As formulações de revestimentos podem ser de natureza homogênea (apenas um polímero) ou heterogênea, consistindo numa mistura

de polissacarídeos, proteínas e ou lípidos, permitindo assim a combinação das vantagens e diminuição das desvantagens de cada componente. A mistura de hidrocolóides diferentes pode alterar fortemente as propriedades físicas e reológicas da mistura devido à compatibilidade ou incompatibilidade entre duas macromoléculas, o que depende das suas massas moleculares, estruturas químicas e conformações [1, 39].

Os polímeros hidrofílicos, sendo na sua maioria totalmente ou parcialmente solúveis em água, apresentam geralmente muitos grupos hidroxilo. Consequentemente, apresentam fraca barreira contra a humidade [35]. Estes podem ser de origem animal, vegetal, microbiana ou de origem sintética, e são muito utilizados como agentes de gelificação ou espessamento [40].

As proteínas são constituídas por grupos de aminoácidos unidos uns aos outros por ligações peptídicas [15, 41]. As proteínas podem ser classificadas tendo em conta a sua forma, tamanho, solubilidade, composição e função [41]. As proteínas podem ser classificadas em dois grupos, as proteínas de origem vegetal e as proteínas de origem animal. As proteínas de origem vegetal incluem a zeína de milho, glúten de trigo, proteína da soja, proteína da ervilha, proteína de girassol, proteína de amendoim, proteínas de algodão, entre outros, e as proteínas de origem animal compreendem a queratina, o colagénio, a gelatina, proteínas miofibrilares de peixe, proteína da clara do ovo, caseína, proteína do soro de leite, entre outros [1, 2].

Os polissacarídeos são biopolímeros versáteis, desempenhando várias funções na natureza, sendo constituídos por muitos resíduos de monossacarídeos que estão ligados uns aos outros por ligações glicosídicas [42, 43]. Os polissacarídeos são os polímeros orgânicos mais abundantes na natureza, sendo obtidos pela biossíntese e disponíveis de diferentes fontes vegetais e microbianas. Eles têm atraído a investigação científica devido às suas vantagens, tais como, carácter renovável, biodegradabilidade, baixo custo e a fácil conversão em diferentes derivados [44, 45]. Os derivados de polissacarídeos resultam de substituições dos grupos hidroxilo dos resíduos de açúcar por grupos carboxilo, ou grupos fortemente ácidos como sulfatos ou fosfatos ou ainda por grupos neutros como metilo ou propilo. Os revestimentos à base de polissacarídeos não são tóxicos e são abundantemente disponíveis, sendo seletivamente permeáveis a gases como dióxido de carbono e oxigénio, mas apresentam fraca barreira ao vapor de água [46].

Os lípidos são compostos hidrofóbicos, estando incluídas as gorduras de origem animal e vegetal [3]. Os lípidos são usados em formulações de revestimentos comestíveis principalmente por apresentarem boa eficiência como barreira ao vapor de água. A estrutura, o grau de saturação, o comprimento da cadeia, o estado físico, a forma e a distribuição dos lípidos nos revestimentos influencia as propriedades do revestimento [46]. Os ácidos gordos insaturados têm pontos de fusão significativamente mais baixos e maiores taxas de transferência de humidade que os ácidos gordos saturados. Os lípidos que produzem uma melhor propriedade de barreira de vapor de água são as ceras, mas produzem revestimentos frágeis [1].

Os revestimentos à base de um só composto, geralmente ou apresentam boas propriedades mecânicas ou atuam como boas barreiras, mas não ambas as propriedades [46]. Entretanto lípidos podem ser combinados com hidrocolóides como proteínas, amido, celulose e os seus derivados, formando assim compósitos com propriedades melhoradas [3, 47].

O potencial sucesso de um determinado material de revestimento depende da sua disponibilidade, baixo custo de produção, natureza ecológica e da sua eficiência [39]. A escolha de uma substância para a formação de um revestimento deverá ter em conta a natureza do produto alimentar e o método de aplicação [7].

## 1.3 Polímeros em estudo

### 1.3.1 Derivados de Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na terra, constituído por uma cadeia principal de um homopolímero linear formado por unidades de D-glucopiranosose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), apresentando uma estrutura cristalina, fibrosa e insolúvel em água [48-51]. É um polímero com uma cadeia linear extensa com um grande número de grupos hidroxilo (três por cada anidroglicose (AGU)) [52]. A estrutura da celulose está representada na Figura 1.5. O fascínio pela celulose é o resultado da sua polifuncionalidade, da sua elevada rigidez, e da sua sensibilidade em relação à hidrólise e oxidação da cadeia [52, 53]. A celulose é o componente

esquelético mais importante das plantas, sendo caracterizada pela sua quiralidade, biodegradabilidade, grande capacidade de ser modificada quimicamente e capacidade de formação de fibras semicristalinas [15, 52].

A celulose pura é insolúvel em água devido à existência de interações intramoleculares fortes através de ligações de hidrogénio, o que representa uma limitação em aplicações práticas, sendo isto superado pela preparação de derivados de celulose [54, 55]. Para ultrapassar a natureza insolúvel da celulose, procede-se à modificação química da celulose, dando assim origem aos derivados de celulose [53, 54]. Os derivados de celulose podem ser obtidos pela modificação química da celulose, implicando a substituição de grupos hidroxilo livres no polímero com grupos funcionais, normalmente envolvendo a esterificação ou eterificação dos grupos hidroxilo, Figura 1.6 [53, 56]. Os derivados de celulose são em sua maioria solúveis em água, tendo muitas aplicações na indústria alimentar, cosmética e farmacêutica [54].

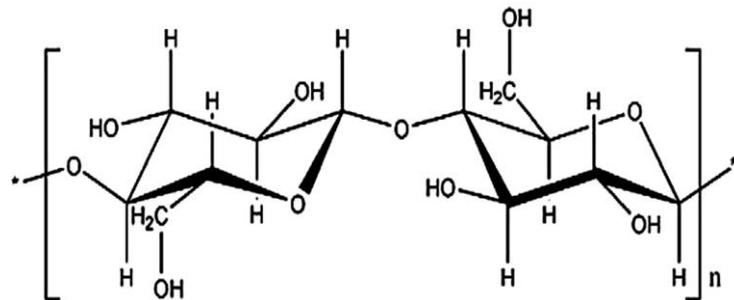


Figura 1.5. Estrutura da celulose [54].

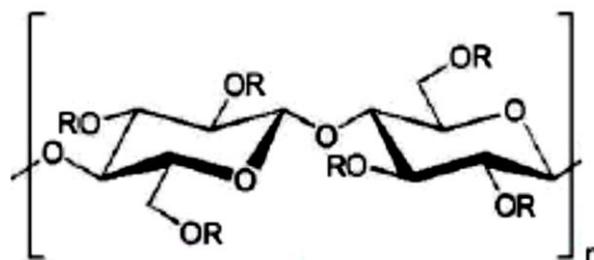


Figura 1.6. Unidade repetitiva dos derivados de celulose [56].

### 1.3.1.1 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter de celulose produzido pelo tratamento da celulose com a solução aquosa de hidróxido de sódio e subsequente reação com o ácido monocloroacético ou com o próprio sal de sódio, apresentando grupos de carboximeto de sódio ( $\text{CH}_2\text{COONa}$ ) na molécula de celulose, promovendo assim a sua solubilidade em água [57-59]. A molécula de CMC consiste num polímero com uma base de unidades de  $\beta$ -D-glicose, no qual grupos hidroxilo livres estão parcialmente substituído por grupos carboximeto, sendo a CMC um polímero aniónico [6]. A estrutura da CMC está representada na Figura 1.7.

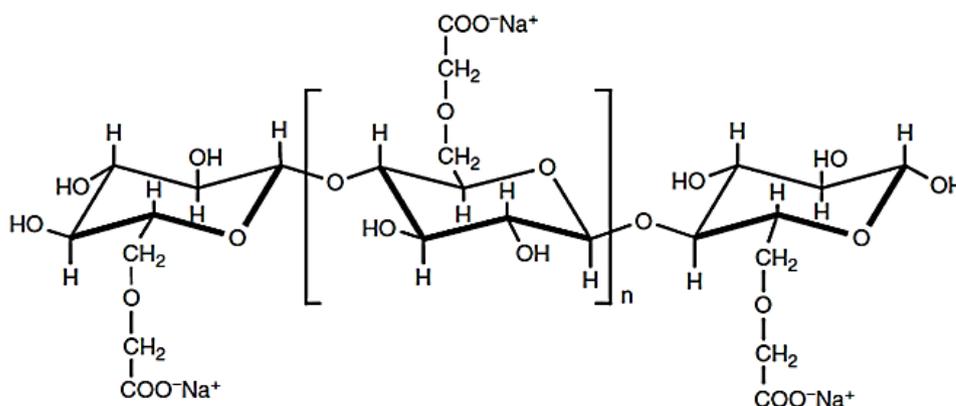


Figura 1.7. Estrutura da CMC na forma sódica [60].

A carboximetilcelulose é utilizada na indústria alimentar, cosmética e farmacêutica, nomeadamente como agente espessante, agente de controlo reológico e estabilizante [51].

### 1.3.1.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

A HPMC é um derivado de celulose na qual os grupos hidroxilo são substituídos por grupos hidroxipropil e metílicos [54]. A estrutura da HPMC está representada na Figura 1.8. Há três tipos de HPMC classificados pela Farmacopeia dos Estados Unidos de acordo com a substituição química do éter: E (hipromelose 2910), F (hipromelose 2906) e K (hipromelose 2208), diferindo

no grau de polimerização e no grau molar de substituição [54]. O grau de polimerização está relacionado com o número médio de monómeros nas cadeias e o grau molar de substituição fornece o número de substituintes introduzidos na unidade de anidroglicose. As soluções aquosas de HPMC podem formar um gel reversível com a variação temperatura [54].

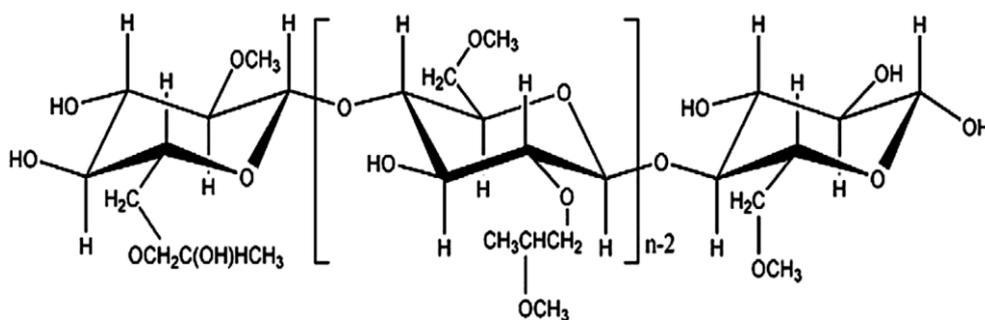


Figura 1.8. Estrutura da HPMC [54].

Os revestimentos comestíveis à base de HPMC são utilizados em aplicações alimentares, por ser um derivado vegetal comestível não-iônico facilmente disponível, formando revestimentos transparentes, sem odor, sem sabor, resistentes a óleos, solúveis em água, apresentando barreiras eficientes ao oxigênio, dióxido de carbono, aromas e lípidos, mas com resistência moderada ao transporte de vapor de água. A HPMC é ainda utilizada na indústria alimentar como emulsionante, estabilizador, agente de suspensão e espessante [61].

### 1.3.1.3 Hidroxietilcelulose (HEC)

A Hidroxietilcelulose (HEC) é um éter de celulose não-iônico, solúvel em água, em que os grupos hidroxilo foram substituídos por grupos hidroxietilo, Figura 1.9. Este polissacarídeo é utilizado principalmente como agente espessante, fibra dietética, antiaglomerante e como agente emulsionante, sendo solúvel em água [62].

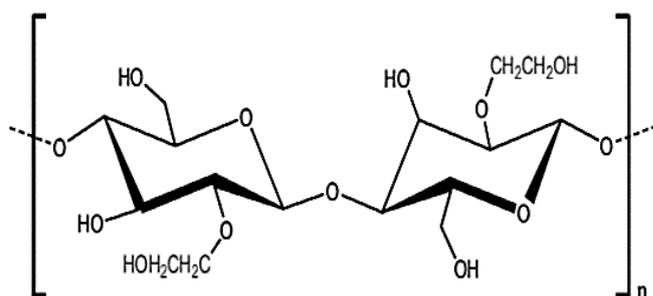


Figura 1.9. Estrutura química da unidade repetitiva da HEC [63].

### 1.3.2 Gomas

Goma é o termo comum usado para polissacarídeos que formam géis e exibem boa solubilidade em água ou em outros materiais orgânicos ou inorgânicos. As gomas são polissacarídeos compostos por diferentes tipos de açúcares de glicose. Existem diversas gomas como por exemplo a goma-arábica, a goma guar e a goma xantana [40].

As gomas apresentam vantagens como a biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e o facto de serem provenientes de fontes renováveis [64]. São utilizadas em alimentos principalmente como espessantes e agentes gelificantes, alterando as propriedades reológicas do solvente onde são dissolvidas. A alteração da viscosidade ocorre como resultado da elevada massa molecular das gomas e das interações entre as cadeias poliméricas quando as gomas são dissolvidas [65].

#### 1.3.2.1 Goma Arábica

A goma arábica é uma goma comestível obtida dos troncos e ramos das árvores da *Acacia senegal (L.)* e *Acacia seyal*, que é rico em fibra não viscosa solúvel [66-68]. É um heteropolissacarídeo aniónico com uma estrutura altamente ramificada, com uma cadeia principal formada por unidades de D-galactopiranosose unidos por ligações  $\beta$ -D-glicosídicas (1 $\rightarrow$ 3) e cadeias laterais com estruturas químicas variáveis formadas de D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-galacturónico, que se encontram ligados à cadeia principal por

ligações  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 6), como ilustrado na Figura 1.10 [58, 69, 70]. É um polissacarídeo biocompatível, não tóxico, solúvel em água e relativamente barato [70].

A goma arábica tem sido muito utilizada como material de encapsulamento, principalmente devido à sua capacidade emulsificante, por apresentar baixa viscosidade em soluções aquosas, e por apresentar alta solubilidade em água, fornecendo boa retenção de substâncias voláteis e conferindo proteção contra oxidação [69, 71, 72]. É também muito utilizada na indústria como agente estabilizante e espessante, principalmente na indústria alimentar, cosmética e farmacêutica [67, 70].

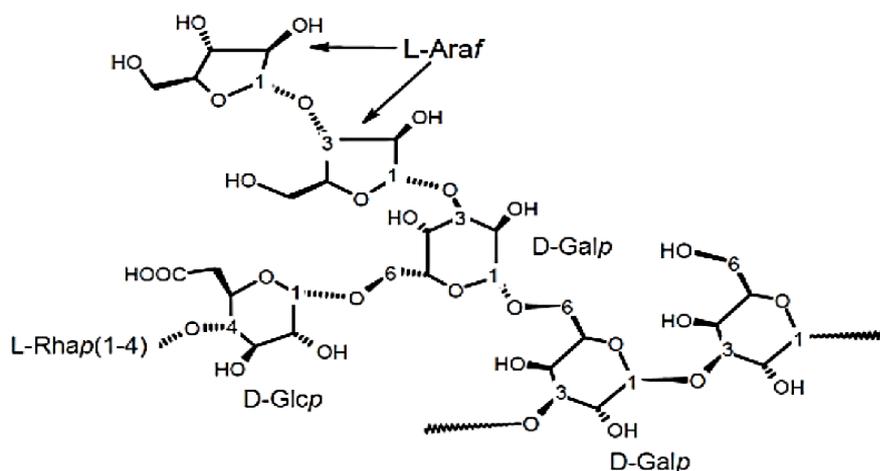


Figura 1.10. Estrutura molecular da goma arábica [73].

### 1.3.2.2 Goma Guar

A goma guar é um polissacarídeo não-iônico derivado das sementes de *Cyamopsis tetragonolobus*, da família *Leguminosae*, cultivada principalmente na Índia e no Paquistão. É constituída por unidades de  $\beta$ -1,4-manose glicosídica, apresentando uma unidade de  $\alpha$ -1,6 galactose a cada duas unidades de manose, formando ramificações, Figura 1.11 [74-76]. A goma guar é amplamente utilizada na indústria alimentar e na indústria farmacêutica, como agente espessante, aglutinante, dispersante, suspensor e estabilizante [74].

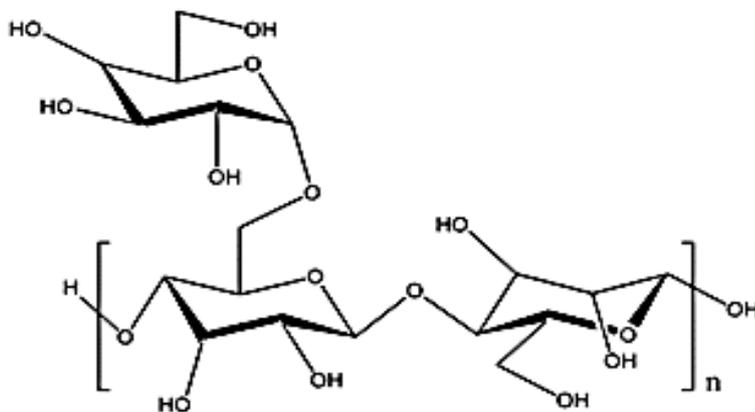
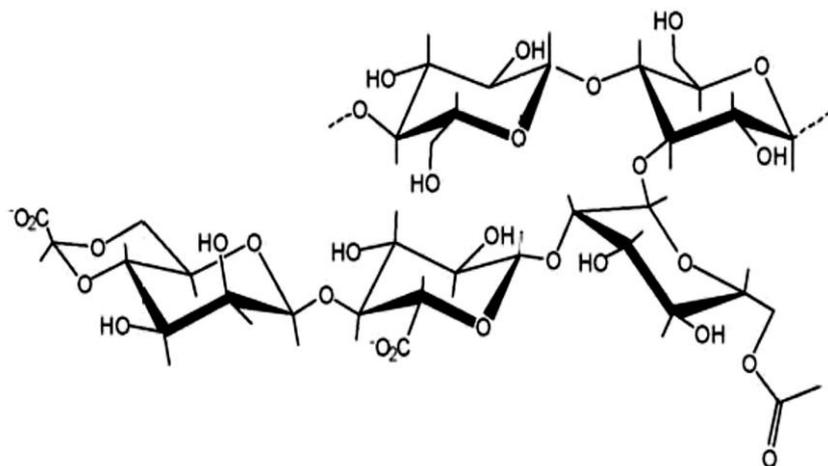


Figura 1.11. Estrutura da unidade repetitiva da goma guar [76].

### 1.3.2.3 Goma Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo natural de massa molecular elevada obtida por processos de fermentação, produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*. A goma xantana apresenta uma estrutura primária constituída por unidades repetitivas de um pentassacarídeo formada por duas unidades de glicose, duas unidades de manose, e uma unidade de ácido glucurónico. A goma xantana é um polímero aniónico constituído por uma cadeia principal de unidades de  $\beta$ -D-glicose ligados nas posições 1 e 4, apresentando uma estrutura idêntica à da celulose. As cadeias laterais contêm uma unidade de ácido D-glucurónico entre as duas unidades de D-manose ligadas a todos os outros resíduos de glicose na cadeia principal, Figura 1.12 [77-79].

A goma xantana é utilizada em aplicações industriais, nomeadamente na indústria alimentar, onde é usada como agente espessante e para estabilizar suspensões e emulsões [80].



**Figura 1.12.** Estrutura da goma xantana [81].

### 1.3.3 Pectina

A pectina é um polissacarídeo aniônico complexo, encontrado na parede celular de frutas e legumes, principalmente na casca de frutas cítricas e na polpa de maçã [6, 40, 82]. É composto por resíduos de ácido D-galacturônico unidos por ligações  $\alpha$ -1,4, em que os grupos carboxílicos do ácido urônico são totalmente ou parcialmente esterificados com grupos metilo. Na Figura 1.13 está ilustrada a estrutura da pectina. Os compostos totalmente esterificados com grupos metilo são denominados por pectina metoxi alta (HMP), e as pectinas com grupos parcialmente esterificadas com grupos metilo de pectina metoxi baixa (LMP) [40, 82, 83].

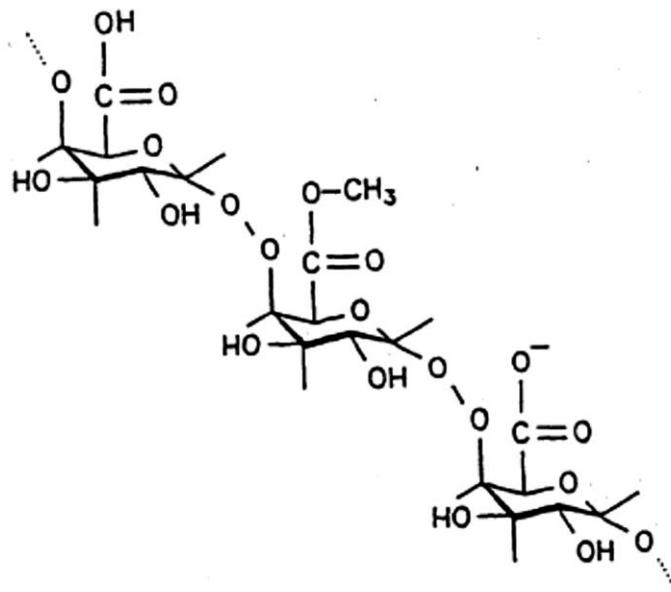


Figura 1.13. Estrutura da pectina (segmento repetitivo da pectina) [84].

A pectina é muito utilizada na indústria alimentar principalmente como agente gelificante, nas quais as propriedades de gelificação dependem do grau de esterificação [6].

### 1.3.4 Carragenano

O carragenano é um polímero solúvel em água com cadeia linear de galactanos parcialmente sulfatados, incluindo  $\beta$ -1,3-,  $\alpha$ -1,4 e 3,6-anidro-D-galactose. O carragenano é extraído a partir das paredes de diversas algas vermelhas (*Rhodophyceae*) [40, 50, 85]. Na Figura 1.14, Figura 1.15 e Figura 1.16 estão representadas as estruturas dos carragenanos mais comuns,  $\kappa$ ,  $\iota$ ,  $\lambda$ . O carragenano, um polímero aniônico, forma géis termoreversíveis em solução aquosa e também em presença de catiões e pode portanto ser usado para modificar as propriedades reológicas das soluções [6, 85]. O carragenano é usado na indústria alimentar, como agente gelificante, e estabilizante [86, 87].

O uso de carragenanos em formulações de revestimentos comestíveis abrange vários campos na indústria alimentar, nomeadamente aplicação em carnes frescas e congeladas prevenindo a sua desidratação, revestimentos para salsichas, alimentos sólidos secos e alimentos oleosos [40].

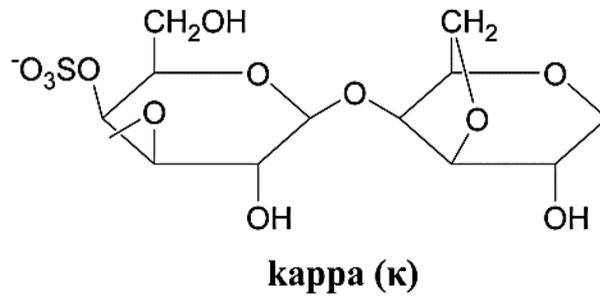


Figura 1.14. Estrutura do carragenano-κ [88].

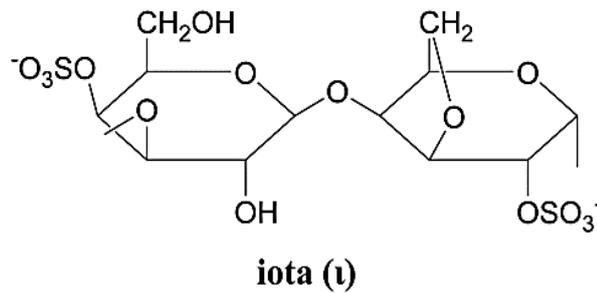


Figura 1.15. Estrutura do carragenano-ι [88].

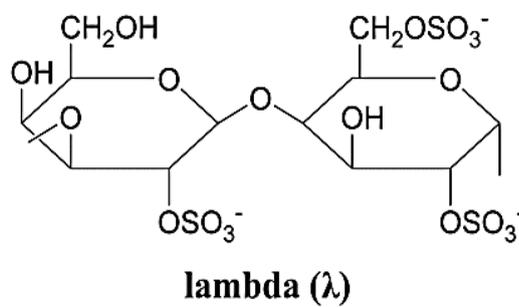


Figura 1.16. Estrutura do carragenano-λ [88].



# Capítulo 2

## 2 Experimental

Neste capítulo serão descritos os métodos e as técnicas utilizadas para a caracterização das soluções poliméricas. Foram utilizadas as técnicas de reologia, dispersão dinâmica da luz (DLS) e potencial zeta para caracterizar as soluções.

### 2.1 Materiais

- Ácido clorídrico S. G. (~37%), da Fisher Scientific UK, lote: 1413883
- Água destilada
- Carboximetilcelulose, sal sódio, Mw 700.000 g/mol, da Sigma-Aldrich, lote: 02928CE
- Carboximetilcelulose, sal sódio, Mn 160.000 a 200.000 g/mol, VWR Chemicals, da Prolabo, lote: 15A290019
- Carragenano, da CP Kelco
- Goma Arábica, Acacia, Total ash < 4% - 100 Mesh Powder, da Alfa Aesar, lote: S17A037
- Goma Guar, da Sigma-Aldrich, lote: SLBH5231V
- Goma Xantana, da CP Kelco
- Hidróxido de sódio em pérolas puro, da Vencilab lote: 29314
- Hidroxietilcelulose, Mn 250.000 g/mol, da Sigma-Aldrich, lote: S44007478
- 2-Hidroxietilcelulose, Mv 90.000 g/mol, da Sigma-Aldrich, lote: 02316HJ
- Hidroxipropilmetilcelulose, Mn 10.000 g/mol, da Sigma-Aldrich, lote: 06926HH
- Hidroxipropilmetilcelulose, Mw 120.000 g/mol, Methocel K15M Premium EP, da Colorcon, Univete, lote: OD18012N02
- Pectina, da CP Kelco

## 2.2 Caracterização das soluções poliméricas

### 2.2.1 Estudo reológico

Foram preparadas várias soluções com diferentes concentrações de polímero usando água destilada como solvente, de modo a analisar o comportamento reológico das mesmas. Para a realização destes estudos foi utilizado um reómetro, usando uma geometria cone e prato (C35/1°). Os estudos reológicos têm como objetivo a determinação das viscosidades das soluções quando sujeitas a um intervalo de força ou tensão de corte. A força aplicada é definida consoante a viscosidade das amostras, isto é, as soluções mais viscosas são submetidas a maiores tensões de corte. A técnica de reologia está descrita na secção 2.2.2.

### 2.2.2 Reologia

A reologia pode ser definida como a ciência que estuda o escoamento e deformação da matéria, resultante da aplicação de uma força [89, 90]. O tipo de deformação depende do estado da matéria [91]. A reologia estuda o comportamento de toda a matéria, incluindo sólidos e líquidos [92]. Os estudos reológicos têm como objetivo perceber as leis dos movimentos moleculares e as interações moleculares, estabelecendo a relação entre as forças aplicadas e os efeitos geométricos induzidos por estas forças num dado ponto e demonstrar a relação entre as propriedades reológicas do material e a sua estrutura molecular [93].

A reologia é muito utilizada no estudo dos fluidos. Um fluido é uma substância que pode escoar ou fluir. Os fluidos são incapazes de resistir a uma força tangencial (tensão de corte), tendendo a causar o movimento de uma camada de fluido sobre as outras. Este movimento origina, da parte do fluido, uma resistência que só se manifesta enquanto houver movimento entre estas camadas [94]. A viscosidade é a medida dessa resistência [95]. Por outras palavras, a viscosidade mede a resistência que o fluido oferece ao movimento causada pela fricção de uma camada do fluido em relação a outra camada. Quanto maior a fricção, maior será a força

requerida para causar este movimento, por conseguinte os fluidos muito viscosos implicam maiores força de atrito [96].

A equação que define a viscosidade é chamada equação de Newton para a viscosidade, na qual  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , onde  $\tau$  é a tensão de corte,  $\eta$  é a viscosidade e  $\dot{\gamma}$  é velocidade de corte ( ou gradiente de velocidade na direcção perpendicular ao escoamento). Assim, a viscosidade pode ser obtida a partir da razão entre a tensão de corte e a velocidade de corte. A unidade do sistema internacional para a viscosidade é Pascal.segundo (Pa.s) [90, 97]. A tensão de corte é a força aplicada (F) para produzir o movimento por unidade de área de contacto (A),  $\tau = F/A$  [98]. Os conceitos básicos de tensão e deformação são a chaves das avaliações reológicas. A direcção da força no que diz respeito à área de superfície determina o tipo de tensão. A tensão normal ocorre quando a força é perpendicular à superfície e pode ser alcançada durante a tensão ou compressão. A tensão de corte ocorre quando as forças atuam em paralelo com a superfície. Por outro lado, a deformação representa uma quantidade adimensional de deformação de um material. A direcção da tensão aplicada em relação à superfície do material irá determinar o tipo de deformação [99].

Na Figura 2.2 está um esquema representativo, no qual um fluido está contido entre duas placas paralelas de área A, separadas pela distancia d. A placa superior quando sujeita a uma força F, move-se com uma velocidade constante (U) na direcção x. A taxa de deformação (velocidade de corte) é dado por  $\dot{\gamma} = U/d$ , ou seja, é a razão entre a velocidade do plano superior em relação ao inferior (U) e a distância entre os planos (d) [98, 100].

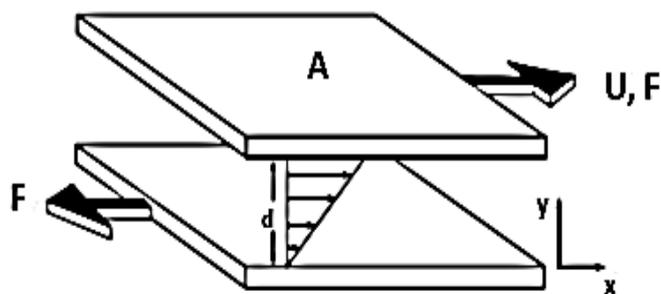
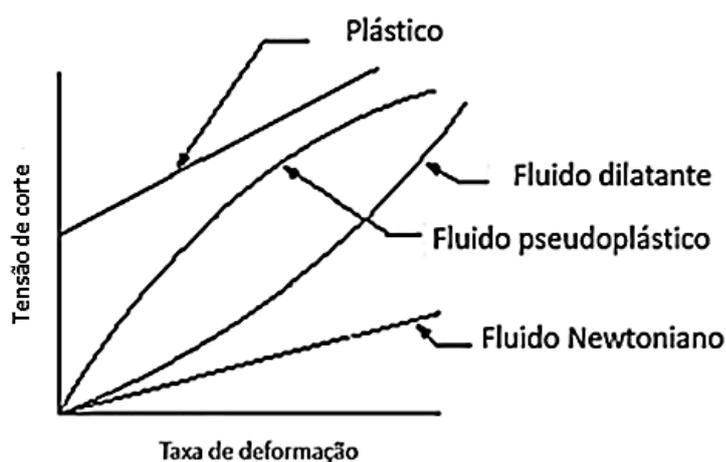


Figura 2.1. Esquema representativo do corte simples [98].

A representação da tensão de corte em função da velocidade de corte (taxa de deformação) pode originar diferentes curvas de viscosidade, tal como exemplificado na Figura 2.3. Nos fluidos Newtonianos a viscosidade é constante, independente da força de corte ( $\tau$ ) aplicada no fluido, ou seja, a representação da tensão de corte versus velocidade de corte (a uma dada temperatura) é uma linha reta com um declive constante independente da taxa de deformação. Todos os fluidos na qual a viscosidade varia com a taxa de corte são chamados fluidos não-Newtonianos. Quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação, o fluido é denominado fluido pseudoplástico. Nos fluidos dilatantes, quanto maior for a taxa de deformação maior é a viscosidade [96]. E por fim, os fluidos que inicialmente exibem um comportamento rígido e em seguida mostram uma viscosidade constante são chamados de plásticos ideais ou de Bingham [101].



**Figura 2.2.** Diagrama representativo da tensão de corte em função da taxa de deformação para fluidos Newtonianos e não Newtonianos [96].

Para a realização dos estudos reológicos foi utilizado o reómetro Haake Mars, da Thermo Scientific, com controlo de temperatura por sistema de peltier (erro do sistema de +/- 0,2 °C máximo), usando testes rotacionais e uma geometria de cone e prato (C35/1°), Figura 2.4.



**Figura 2.3.** Reómetro Haake Mars, da Thermo Scientific.

### 2.2.3 Determinação do pH

Procedeu-se à medição do pH das soluções poliméricas de modo a determinar o caráter destas, ou seja, se as soluções são ácidas, alcalinas ou neutras.

O pH refere-se à concentração de iões  $H^+$  em solução, medindo a acidez ou a alcalinidade de uma solução e normalmente usa uma escala que vai de 0 a 14. Quando a solução apresenta um pH menor que 7 a solução é considerada ácida, quando a solução apresenta um pH maior que 7 a solução é classificada como alcalina, e se o pH for igual a 7 a solução apresenta um caráter neutro [89].

Foi usado um medidor de pH InoLab da WTW, para a medição dos valores de pH das soluções, ilustrado na Figura 2.1.



**Figura 2.4.** Medidor de pH InoLab da WTW.

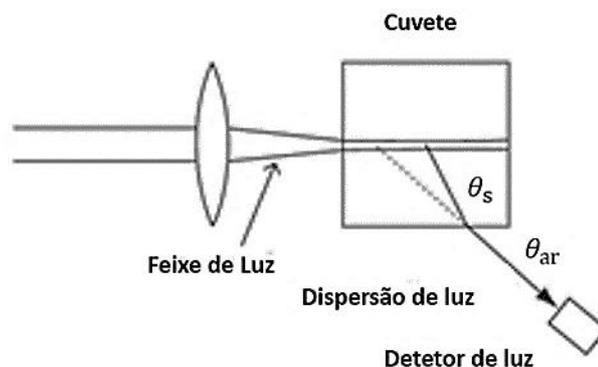
## 2.2.4 Tamanho das partículas

Para a determinação do tamanho das partículas das soluções foram preparadas soluções diluídas com 0,01 % (m/m) de polímero e usada a técnica de dispersão dinâmica de luz, descrita na secção 2.2.5.

## 2.2.5 Dispersão dinâmica da luz (DLS)

A dispersão dinâmica da luz (DLS) é um método muito utilizado para determinar o tamanho de partículas submicrométricas, designadamente partículas coloidais que compreendem uma grande variedade de tamanhos que vão desde alguns nanómetros até ao micrómetro [102]. As medições de DLS utilizam fontes de luz laser com uma dada frequência, sendo estes de baixa energia e não ionizantes [103].

O princípio básico da dispersão dinâmica de luz consiste na dispersão das partículas num meio suspensor líquido, colocada numa célula transparente de pequenas dimensões, que é atravessada pelo feixe laser. Devido ao constante movimento das partículas, originado pelos movimentos Brownianos, a intensidade do feixe laser dispersado pelas partículas está continuamente a variar. Esta é medida num detetor colocado a um determinado ângulo ( $\Theta$ ), tal como ilustrado na Figura 2.5 [102, 103, 104]. A variação da intensidade do feixe em função do tempo é posteriormente analisado num correlacionador e tratado no PC de forma a originar um tamanho médio ou uma distribuição de tamanhos.



**Figura 2.5.** Representação esquemática de um equipamento de DLS [105].

O tamanho das partículas e o potencial zeta, descrito no próximo subcapítulo, foram determinados usando o equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern, Figura 2.6. As medições do tamanho das partículas foram efetuadas usando células descartáveis de plástico com dimensões 1x1x5 cm, a 20 °C.



**Figura 2.6.** Aparelho para medição do tamanho e potencial zeta das partículas, Zetasizer Nano ZS da Malvern.

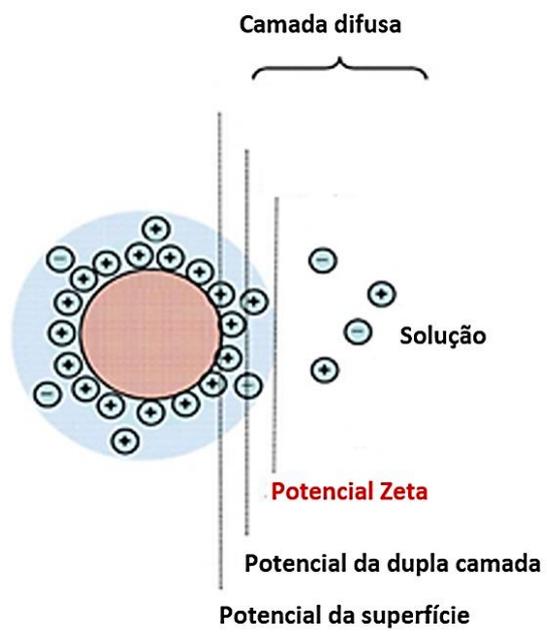
## 2.2.6 Determinação do potencial zeta

Para a determinação do potencial zeta foram utilizadas amostras com concentrações de 0,5 % (m/m) com diferentes valores de pH. Para acertar o pH das soluções foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl). Para analisar o potencial zeta foi usado o espalhamento de luz eletroforético, descrito na secção 2.2.7.

## 2.2.7 Potencial zeta

Uma partícula coloidal carregada suspensa numa solução aquosa desenvolve uma dupla camada elétrica que depende das características da solução e das partículas. A imposição de um campo elétrico numa suspensão permite a visualização da carga da partícula, uma vez que estes materiais migram em direção aos elétrodos. A partícula migra em resposta do campo elétrico imposto [106]. O potencial zeta ( $\zeta$ ) é definido como a média do potencial na dupla camada elétrica na zona de corte entre as partículas móveis carregadas e a fase imóvel do líquido na qual uma partícula está suspensa. A carga das partículas é preenchida pelos iões de sinal oposto que são atraídos para a interface entre a partícula e a fase da solução [106]. Ou seja, o potencial zeta determina a natureza do movimento eletroforético de uma partícula num líquido e como estes irão interagir com outras superfícies no líquido, sendo determinado entre uma dupla camada e uma camada difusa, como ilustrado na Figura 2.7 [107].

O potencial zeta de uma partícula pode ser fortemente alterado em função do pH e da força iónica da solução, e é normalmente medida usando um velocímetro de laser de doppler. Se o potencial zeta de uma partícula e a superfície apresentarem sinais opostos, a partícula será atraída para a superfície. Se os potenciais zeta forem do mesmo sinal, a partícula vai ser repelida da superfície [108]. Uma das técnicas utilizadas para a medição do potencial zeta é a dispersão da luz [107]. O potencial zeta é um parâmetro chave na determinação da energia de interação entre partículas, sendo possível tirar conclusões sobre a estabilidade de sistemas de suspensões coloidais [109, 110].



**Figura 2.7.** Ilustração esquemática do potencial zeta [107].



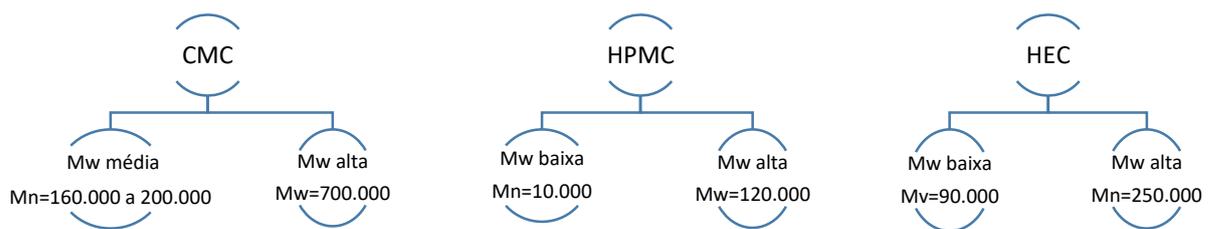
# Capítulo 3

## 3 Resultados e Discussão

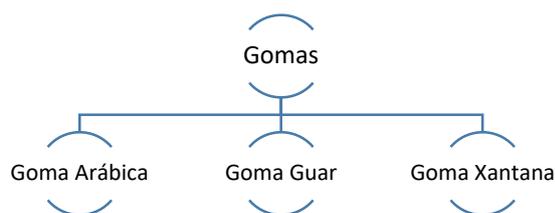
Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos mesmos. Através do estudo reológico foi possível determinar a viscosidade das soluções, relacionando este com fatores como: concentração do polímero, temperatura, massa molecular, pH, tamanho das partículas em solução e potencial zeta.

Foram utilizados polímeros solúveis em água, tais como: derivados de celulose, gomas, pectina e carragenano. Foram utilizados três tipos de derivados de celulose: a carboximetilcelulose (CMC), a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e a hidroxietilcelulose (HEC), com diferentes massas moleculares. Também foram utilizados três tipos de gomas: a goma arábica, a goma guar e a goma xantana.

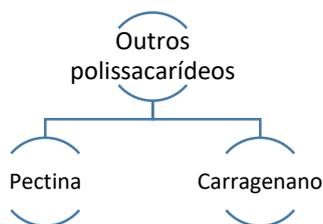
Da Figura 3.1 à Figura 3.3 são apresentados esquemas que resumem os diferentes tipos de polissacarídeos utilizados.



**Figura 3.1.** Derivados de celulose e as suas respectivas massas moleculares (g/mol).



**Figura 3.2.** Gomas.

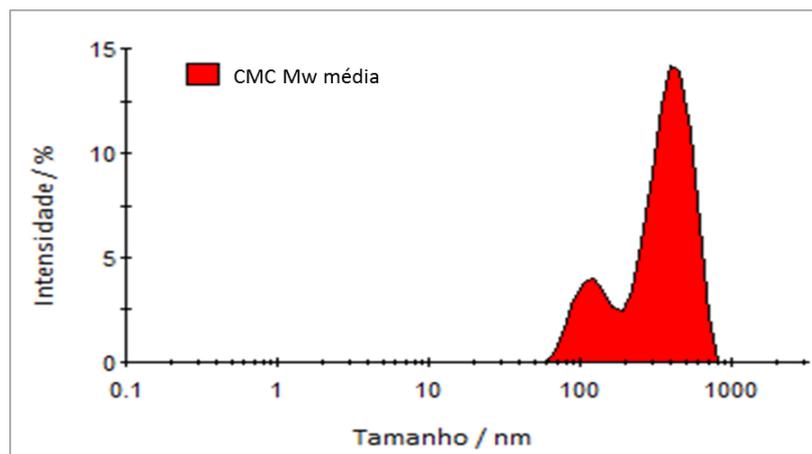


**Figura 3.3.** Outros polissacarídeos utilizados.

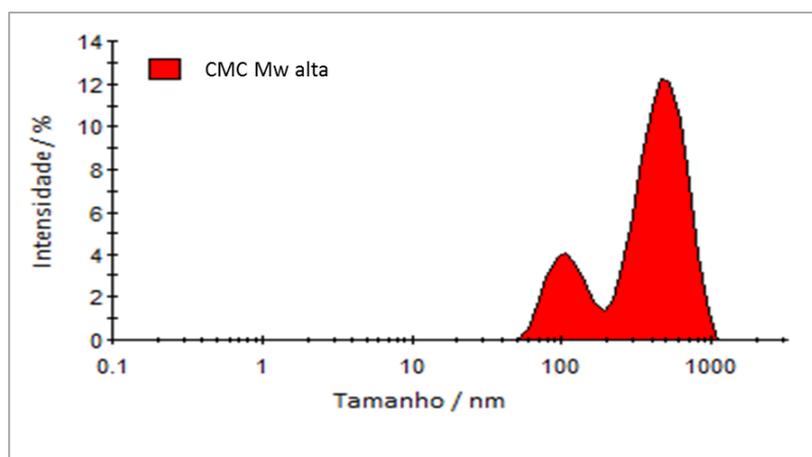
## 3.1 Derivados de celulose

### 3.1.1 Carboximetilcelulose (CMC)

Foram usados dois tipos de CMC com massas moleculares diferentes,  $M_n$  160.000 a 200.000 g/mol e  $M_w$  700.000 g/mol, e preparadas soluções usando água destilada como solvente. Para se estimar o tamanho das partículas dos polímeros em solução foram realizadas análises de dispersão dinâmica da luz (DLS), Figura 3.4 e Figura 3.5. Estas análises foram realizadas com soluções de CMC com 0,01 % (m/m) de concentração. Dos gráficos obtidos pode-se observar a existência de duas populações de partículas, uma com tamanhos na ordem de aproximadamente 130 nm e outra de 400 nm. Destes resultados conclui-se que as partículas em solução estão agregadas e não em forma de moléculas dispersas.



**Figura 3.4.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), a 20 °C.



**Figura 3.5.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol), a 20 °C.

Foram preparadas soluções de CMC com concentrações entre 0,05 a 2 % (m/m). Na Tabela 3.1 estão representados os valores de pH das soluções de CMC de massa molecular média e alta em função da concentração de polímero. Observa-se que até 1 % (m/m) existe uma tendência para aumento do valor de pH com o aumento da concentração de polímero e existe um ligeiro decréscimo do valor de pH quando passamos para a concentração de 2 % (m/m). Esta diminuição de pH pode ser devido à própria cinética do sistema, ou seja, o tempo até se atingir o pH correto pode ser maior devido à baixa dinâmica do sistema semi-diluído. De acordo com os valores de

pH medidos, conclui-se que as soluções de CMC apresentam um carácter aproximadamente neutro, com valores que variam de 6,75 a 7,16.

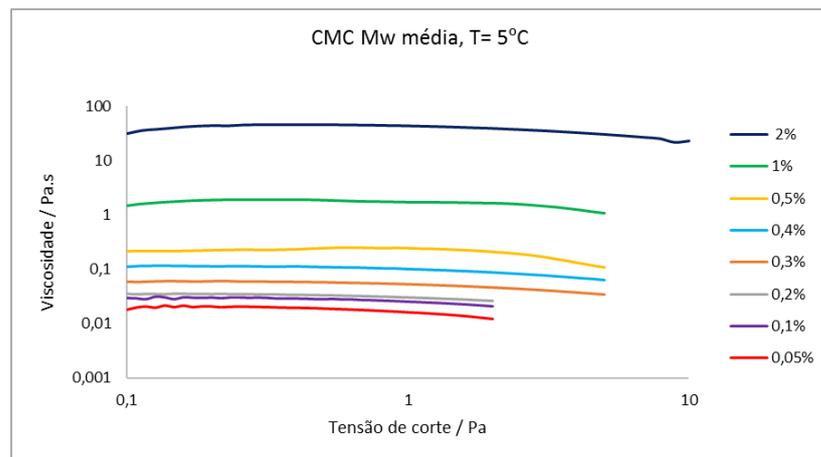
**Tabela 3.1.** Valores de pH de soluções de CMC de massa molecular média e alta.

Concentração de polímero % (m/m)	pH	
	CMC Mw média	CMC Mw alta
0,05	6,75	6,85
0,1	7,05	6,9
0,5	7,1	7,08
1	7,16	7,12
2	7,01	7,07

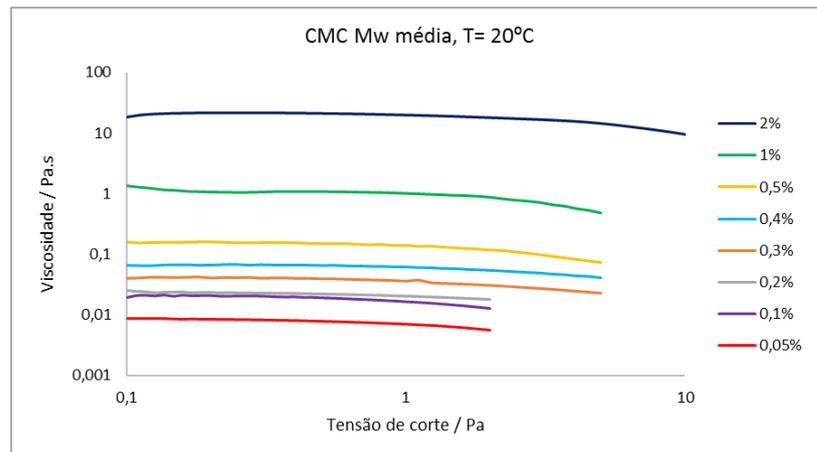
Adicionalmente foram realizados estudos reológicos. Da Figura 3.6 à Figura 3.9 estão representadas as curvas de fluxo em função da tensão de corte das soluções de CMC de massa molecular média e alta. Da análise das curvas verifica-se que a viscosidade das soluções aumenta com o incremento da concentração de polímero. Isto deve-se ao facto de que com o aumento da concentração de polímero em solução, o contacto entre as cadeias poliméricas é maior e consequentemente existe uma maior resistência ao fluxo. A temperatura também influencia o comportamento de escoamento das soluções. Para ambos os tipos de CMC analisados, observa-se que à temperatura de 5 °C as soluções apresentam maiores valores de viscosidade do que a 20 °C. Foram realizadas análises a temperaturas de 5 °C e 20 °C de modo a simular o meio de aplicação dos revestimentos. A 5 °C simula a sala de aplicação da empresa e a 20 °C a temperatura ambiente.

Conclui-se ainda que dependendo da concentração, as soluções apresentam comportamentos distintos. Dos gráficos das soluções de CMC de massa molecular média e alta observa-se que as soluções com concentrações abaixo de 0,4 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano, visto que a viscosidade não varia com a taxa de deformação, e para as soluções com concentração acima de 0,5 % (m/m) há variação da viscosidade das soluções quando se aumenta

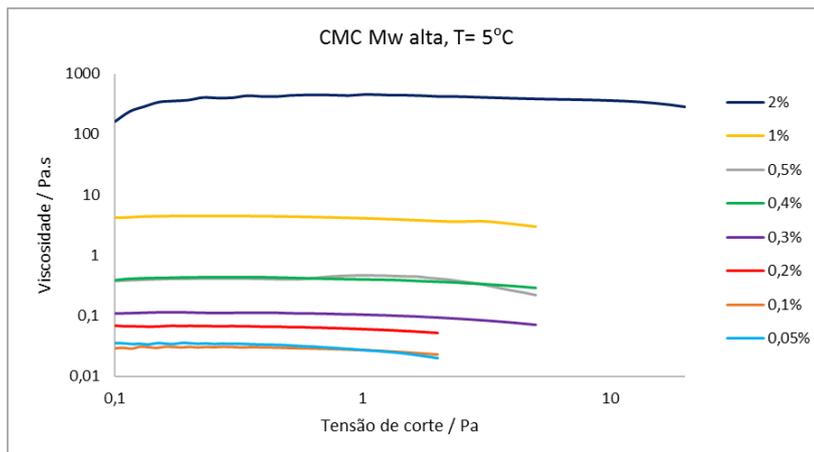
a tensão de corte, sendo estas soluções classificadas como fluidos não Newtonianos. Estes fluidos apresentam um comportamento típico de fluidos pseudoplásticos, ou seja, a viscosidade diminui em função da força aplicada. A pseudoplasticidade representa um colapso estrutural reversível e a diminuição da viscosidade ocorre como resultado do alinhamento molecular que toma lugar dentro da amostra [111].



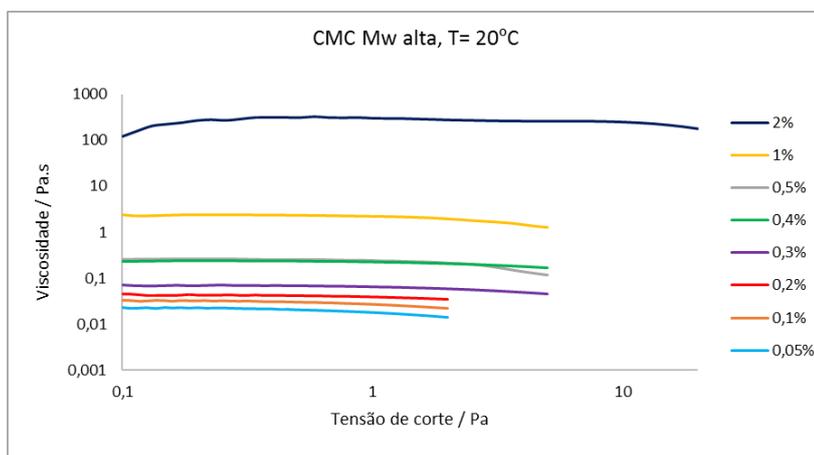
**Figura 3.6.** Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH ~ 7, a 5 °C.



**Figura 3.7.** Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH ~ 7, a 20 °C.



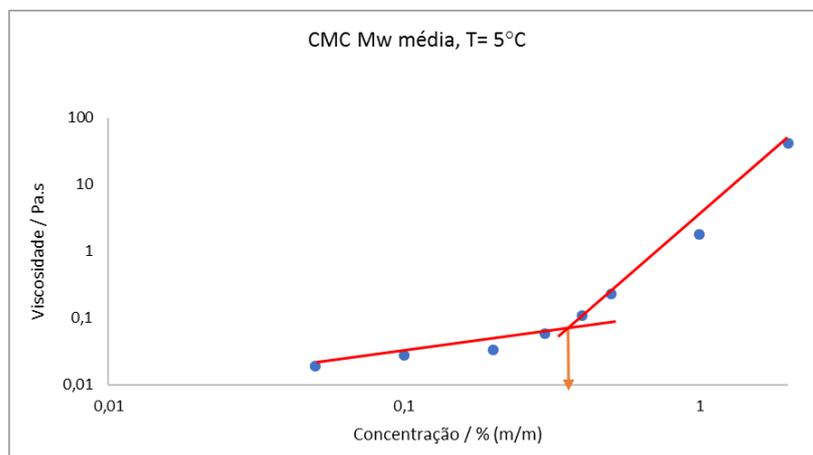
**Figura 3.8.** Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, a 5 °C.



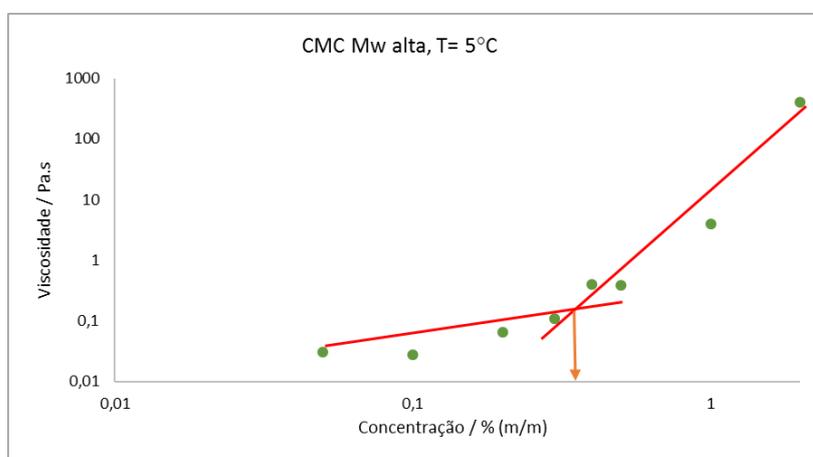
**Figura 3.9.** Curvas de fluxo de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, a 20 °C.

Na Figura 3.10 e Figura 3.11 estão representadas as diferentes viscosidades Newtonianas das soluções de CMC de massa molecular média e alta em função da concentração de polímero, à temperatura de 5 °C. Os valores são obtidos através de um ajuste aos valores das viscosidades das curvas de fluxo onde as soluções apresentam valores de viscosidades constantes, ou seja, na zona Newtoniana das curvas de fluxo. Da análise comparativa das viscosidades Newtonianas das soluções de CMC de massa molecular média e alta, verifica-se que a massa molecular influencia de forma significativa o valor da viscosidade das soluções poliméricas, observando-se maiores valores de viscosidade para as soluções de CMC de massa molecular alta.

A partir dos gráficos da viscosidade em função concentração foi estimado o valor da concentração de entrelaçamento,  $c^*$ , no ponto de inflexão dos valores da viscosidade em função da concentração.



**Figura 3.10.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol), pH~ 7, em função da concentração, a 5 °C.



**Figura 3.11.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de CMC (Mw 700.000 g/mol), pH~ 7, em função da concentração, a 5 °C.

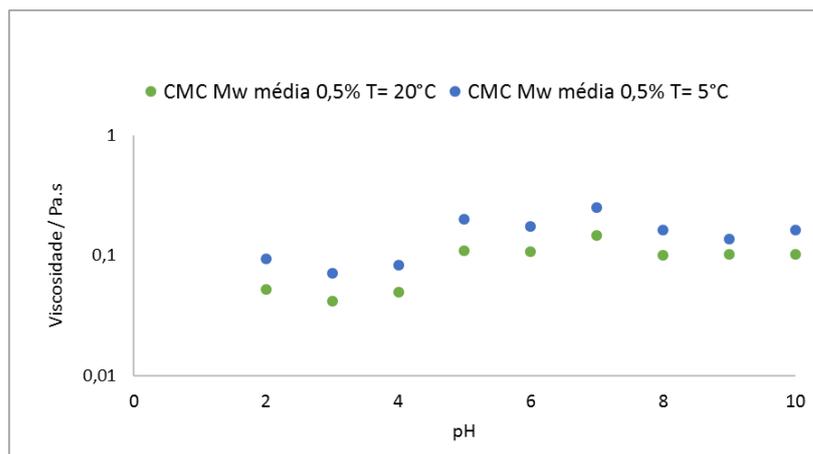
Os valores estimados das concentrações de entrelaçamento,  $c^*$ , da CMC de massa molecular média e alta, obtidos à temperatura de 5 °C e 20 °C, são apresentados na Tabela 3.2. Pode-se

concluir que o aumento da massa molecular do polímero diminui a  $c^*$ , ou seja, nos polímeros com maior massa molecular, as redes tridimensionais formam-se a concentrações mais baixas e consequentemente obtêm-se viscosidades mais elevadas. Também se pode observar que a temperatura não afeta a  $c^*$ , para ambos os tipos de CMC estudados.

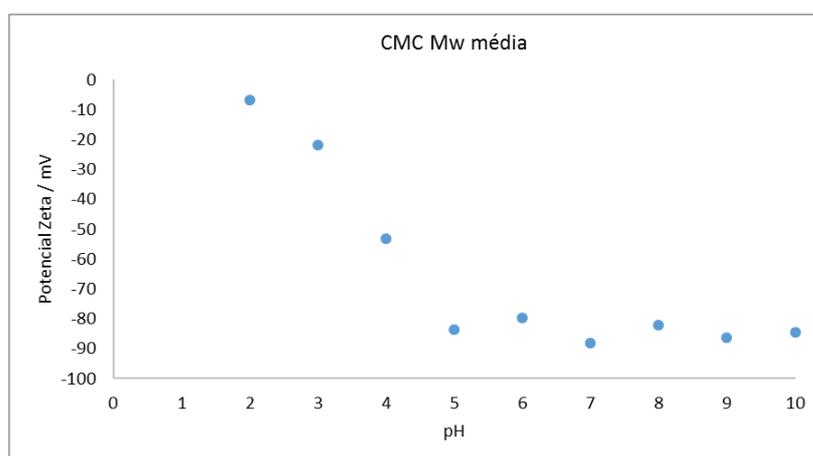
**Tabela 3.2.** Valores de concentração de entrelaçamento de CMC de massa molecular média e alta, a 5 °C e 20 °C.

Polímero	Concentração de entrelaçamento, $c^*$ / % (m/m)	
	T= 5 °C	T= 20 °C
CMC Mw média, pH~ 7	0,4	0,4
CMC Mw alta, pH~ 7	0,3	0,3

De seguida, as soluções de CMC de massa molecular média e alta com concentração de 0,5 % (m/m) foram ajustadas para diferentes valores de pH, entre 2 e 10. Na Figura 3.12 e Figura 3.13 estão representados os gráficos das viscosidades Newtonianas e potencial zeta das soluções de CMC de massa molecular média em função dos valores de pH, à temperatura de 5 °C e 20 °C. Pode-se observar que a viscosidade Newtoniana das soluções de CMC de massa molecular média aumenta no intervalo de pH de 2 a 5. Este aumento da viscosidade das soluções é acompanhado pela diminuição do potencial zeta, devido à desprotonação dos grupos carboxilo. A partir de pH 6 os grupos carboxilo já estão completamente ionizados, sendo que não existe uma variação significativa de densidade de carga com o aumento do pH. Visto que a CMC apresenta um  $pK_a \sim 4,4$ , acima deste valor é notório que as soluções apresentam viscosidades mais elevadas, devido à estrutura da CMC estar mais estendida [112, 113]. A pH 7 nota-se que a viscosidade é superior, devido à formação de redes fortes promovidas pela atração hidrofóbica, também verificado em sistemas de poliacrilatos [114].



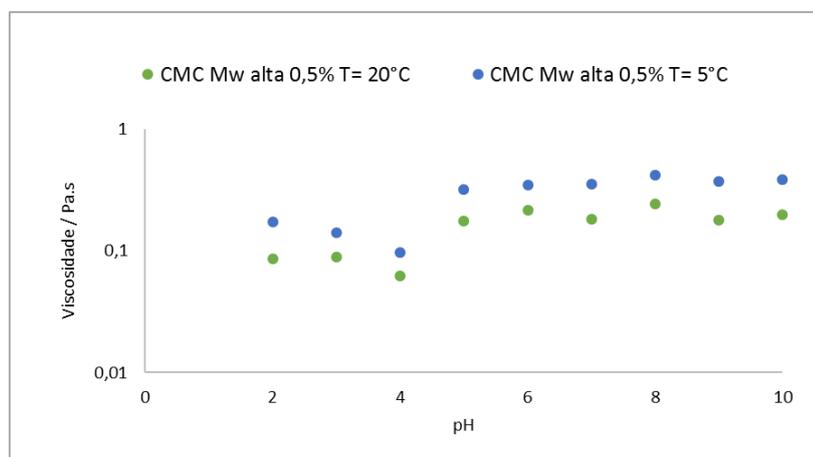
**Figura 3.12.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol) em função do pH, a 5 °C e 20 °C.



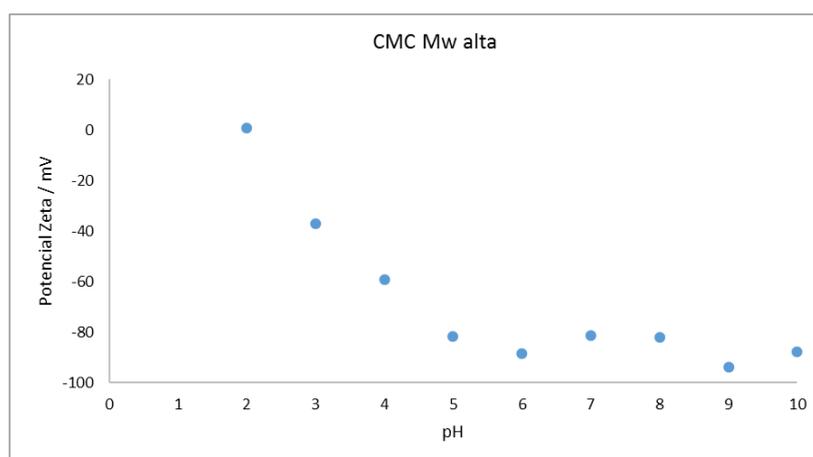
**Figura 3.13.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mn 160.000 a 200.000 g/mol) em função do pH, 20 °C.

Similarmente às soluções de CMC de massa molecular média, para as soluções de CMC de massa molecular alta em função do pH, Figura 3.14 e Figura 3.15, há uma ligeira diminuição dos valores de viscosidade no intervalo de pH de 2 a 4 e um pequeno aumento da viscosidade no intervalo de pH de 5 a 10. O aumento da viscosidade com o aumento do pH deve-se à expansão do polímero devido ao efeito da repulsão eletrostática provocada pelas cargas que o polímero adquiriu com a desprotonação dos grupos carboxilo quando se adiciona hidróxido de sódio à solução. A pH 2 o potencial zeta é igual a zero, sendo este ponto denominado por ponto de carga

zero [108]. No intervalo de pH de 2 a 6, a densidade de carga das soluções de CMC de massa molecular alta fica mais negativo com o aumento do valor de pH. A partir de pH 7 o potencial zeta das partículas em solução não é muito afetado pelo aumento do pH e a viscosidade não varia muito. Tal como acontece na CMC de massa molecular média, para valores de pH abaixo do pKa as soluções apresentam menores valores de viscosidade e menor densidade de cargas negativas; para valores de pH superiores ao pKa, nota-se o aumento da viscosidade das soluções.



**Figura 3.14.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol) em função do pH, a 5 °C e 20 °C.

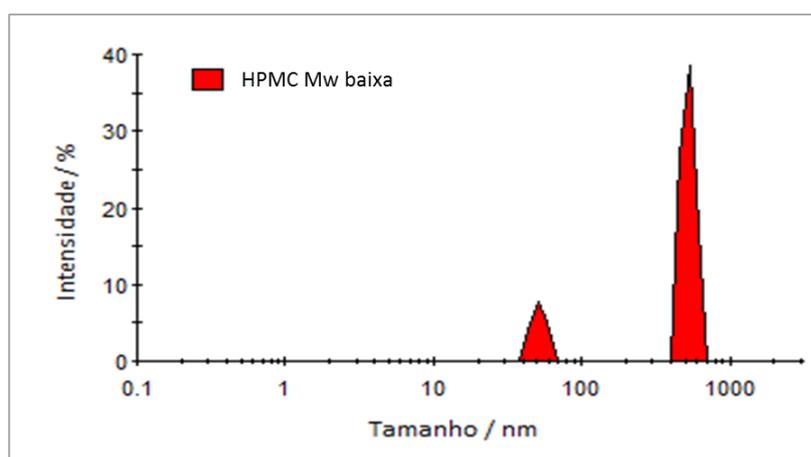


**Figura 3.15.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de CMC (Mw 700.000 g/mol) em função do pH, a 20 °C.

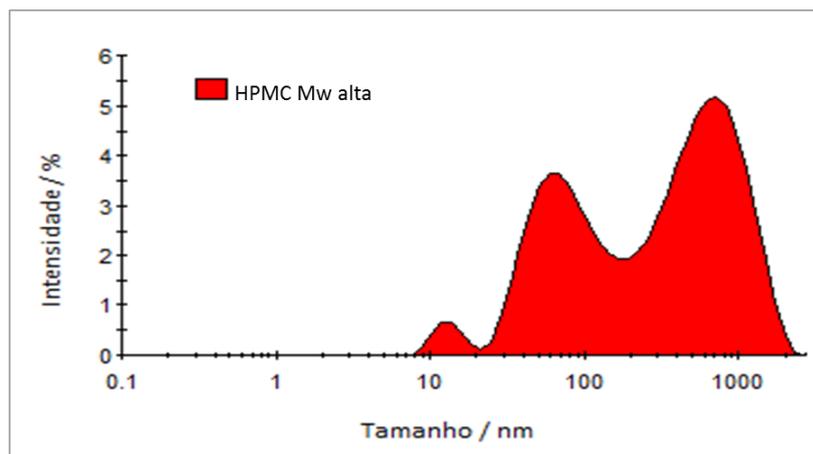
Da análise dos gráficos da Figura 3.13 e Figura 3.15, nota-se que a CMC de massa molecular média e alta não apresentam uma diferença significativa no valor do potencial zeta, concluindo assim que o tamanho das partículas não influencia muito o valor do potencial zeta das partículas de CMC.

### 3.1.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

Foram usadas HPMC de massa molecular baixa e alta, Mn 10.000 g/mol e Mw 120.000 g/mol, e preparadas soluções usando água destilada como solvente. Na Figura 3.16 e Figura 3.17 estão representados os gráficos da análise de dispersão dinâmica da luz (DLS) das amostras de HPMC. Da análise das soluções de HPMC de massa molecular baixa pode-se observar a existência de duas populações de partículas, a primeira com aproximadamente 50 nm e a segunda com 530 nm. Nas soluções de HPMC de massa molecular alta nota-se a presença de três populações de partículas com tamanhos que variam de 10 a 700 nm. Destes resultados pode-se concluir que as soluções de HPMC apresentam agregados em soluções, sendo tendencialmente maiores para massas moleculares mais elevadas.



**Figura 3.16.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HPMC (Mn 10.000 g/mol), a 20 °C.



**Figura 3.17.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HPMC (Mw 120.000 g/mol), a 20 °C.

Do estudo de pH das soluções de HPMC de massa molecular baixa e alta, Tabela 3.3, pode-se concluir que não existe uma variação bem definida do pH em função da concentração de polímero, variando estes entre 5 e 6,5.

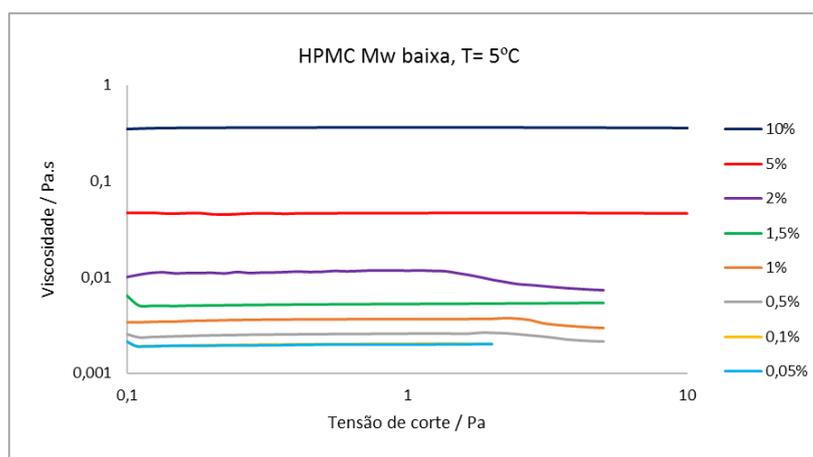
**Tabela 3.3.** Valores de pH de soluções de HPMC de massa molecular baixa e alta.

Concentração de polímero % (m/m)	pH	
	HPMC Mw baixa	HPMC Mw alta
0,05	5,93	5,54
0,1	5,56	6,06
0,5	5,17	5,56
1	6	6,34
2	5,95	5,83

Para os estudos reológicos foram preparadas soluções de HPMC com concentrações entre 0,05 a 10 % (m/m). Foram realizados testes reológicos à temperatura de 5 °C e 20 °C. Do estudo reológico da HPMC de massa molecular baixa e alta, Figura 3.18 à Figura 3.21, observa-se que quanto maior for a quantidade de polímero em solução maior é a viscosidade, ou seja, maior é a resistência ao escoamento. A temperatura é um parâmetro que também afeta a viscosidade das

soluções de HPMC, verificando que as análises realizadas a 20 °C apresentam menores valores de viscosidade que as soluções analisadas a 5 °C. Também se pode observar que a massa molecular influencia a viscosidade das soluções, obtendo-se soluções mais viscosas quanto maior for a massa molecular do polímero.

Das curvas de fluxo das soluções de HPMC de massa molecular baixa, observa-se que as soluções com concentração de 0,05 % (m/m), 0,1 % (m/m), 5 % (m/m) e 10 % (m/m) apresentam um comportamento típico de fluidos Newtonianos, ou seja, a viscosidade das soluções não depende da tensão de corte aplicada, no intervalo estudado. Para concentrações de 0,5 a 2 % (m/m), as soluções apresentam um comportamento pseudoplástico, observando a perda da viscosidade quando se aumenta a tensão de corte. As soluções de HPMC de massa molecular alta exceto a solução de 2 % (m/m) analisadas à temperatura de 5 °C apresentam o mesmo comportamento reológico, comportamento Newtoniano. Para a temperatura de 20 °C observa-se que apenas as soluções com concentração de 0,05 a 0,5 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano e as soluções com concentração acima de 1 % (m/m) apresentam um comportamento pseudoplástico, no intervalo de tensões estudado. Depreende-se que o aumento de temperatura, por aumentar a dinâmica do sistema, promove zonas Newtonianas menos pronunciadas.



**Figura 3.18.** Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mn 10.000 g/mol), pH ~ 6, a 5 °C.

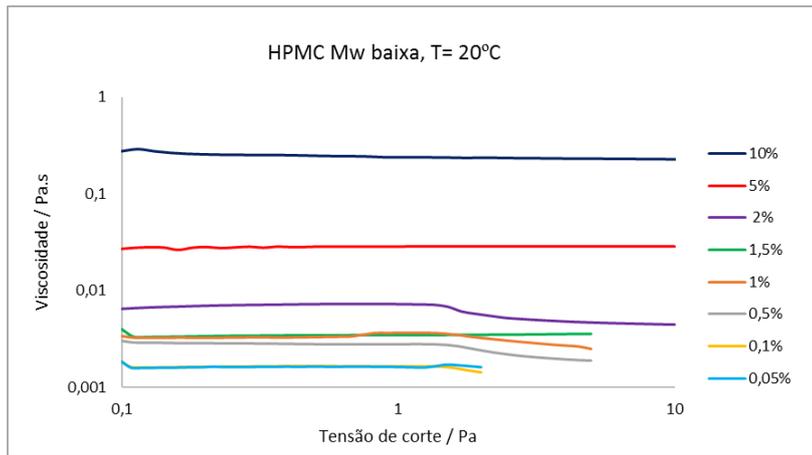


Figura 3.19. Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 10.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C.

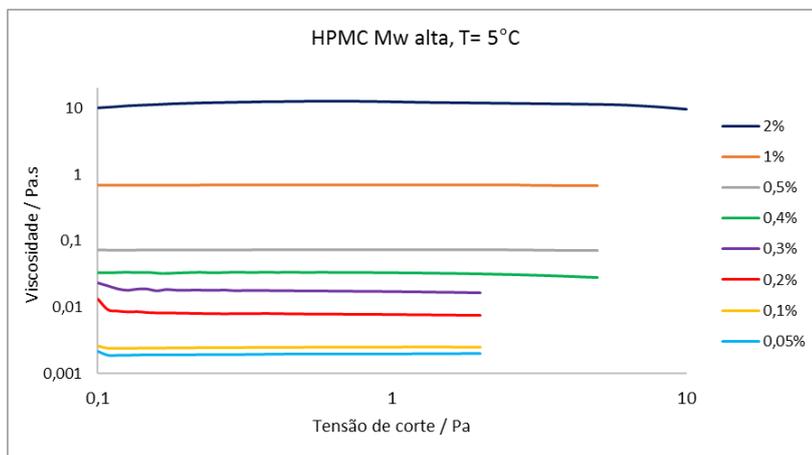


Figura 3.20. Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C.

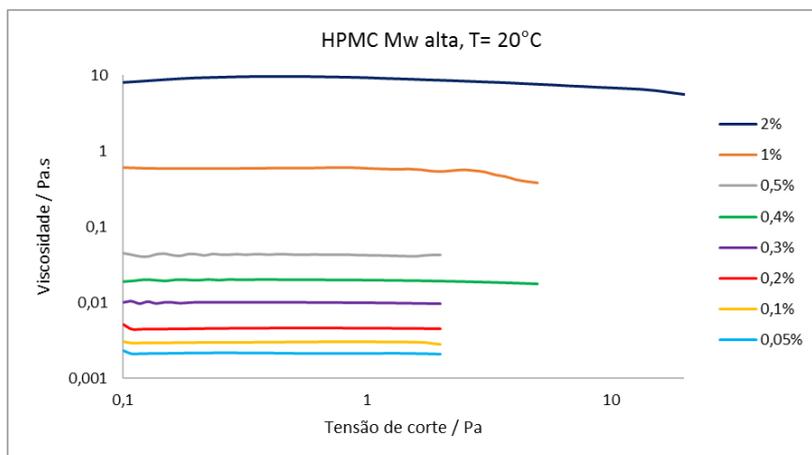
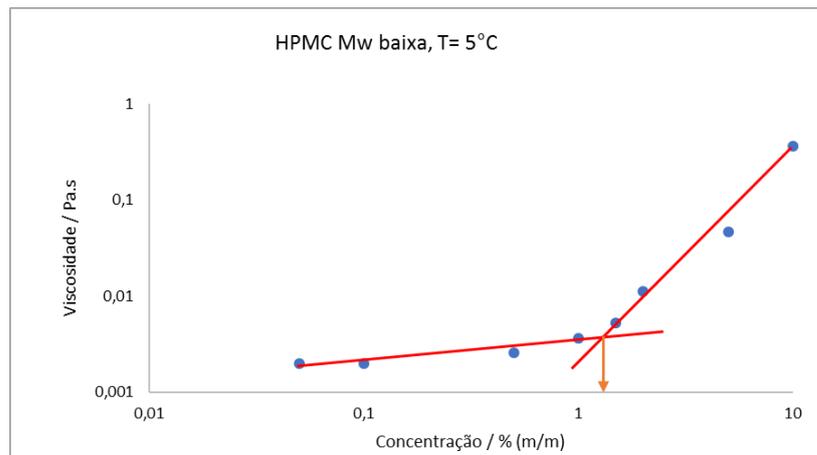
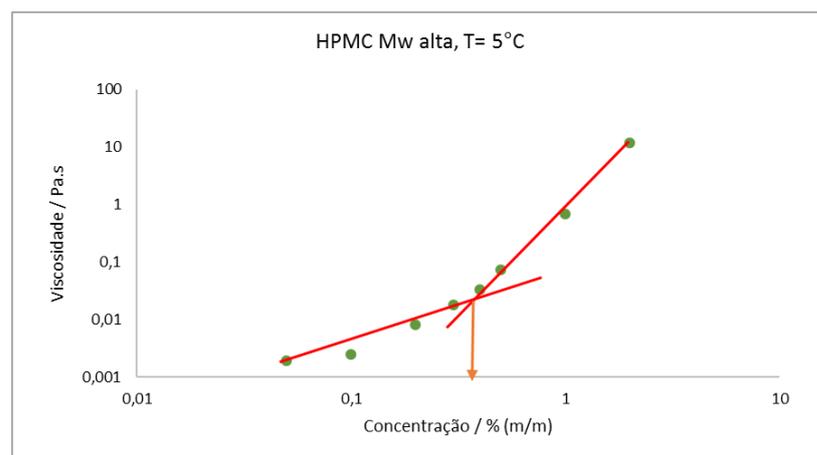


Figura 3.21. Curvas de fluxo de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C.

Na Figura 3.22 e Figura 3.23 estão representados os gráficos das viscosidades Newtonianas em função da concentração, obtidos aplicando um modelo Newtoniano às curvas de fluxo na zona Newtoniana. Pode-se observar que a massa molecular afeta a viscosidade das soluções de HPMC, verificando-se maiores valores de viscosidade para as soluções de HPMC de massa molecular alta. Através dos gráficos representados foram construídas duas retas de ajuste para a determinação da concentração de entrelaçamento,  $c^*$ .



**Figura 3.22.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HPMC (Mn 10.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C.



**Figura 3.23.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HPMC (Mw 120.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C.

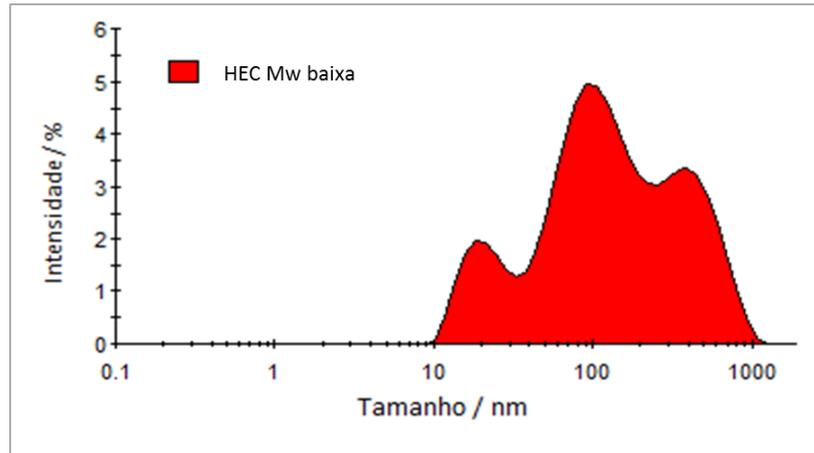
Na Tabela 3.4 estão resumidos os valores das concentrações de entrelaçamento,  $c^*$ , da HPMC de massa molecular baixa e alta. Observa-se que a HPMC de massa molecular baixa apresenta uma concentração de entrelaçamento muito superior à HPMC de massa molecular alta. Ou seja, quanto maior for o tamanho do polímero mais rapidamente as cadeias irão entrelaçar-se e conseqüentemente menor é a concentração de entrelaçamento. Também se observa que a temperatura afeta ligeiramente a  $c^*$ , sendo que quanto maior a temperatura menor a  $c^*$ . Esta diferença na  $c^*$  observada entre Mw baixa e alta é mais evidente do que no caso do polímero estudado anteriormente, a CMC. Isso deve-se ao facto de existir uma maior diferença de Mw entre os dois HPMC estudados.

**Tabela 3.4.** Valores de concentração de entrelaçamento de HPMC de massa molecular baixa e alta, a 5 °C e 20 °C.

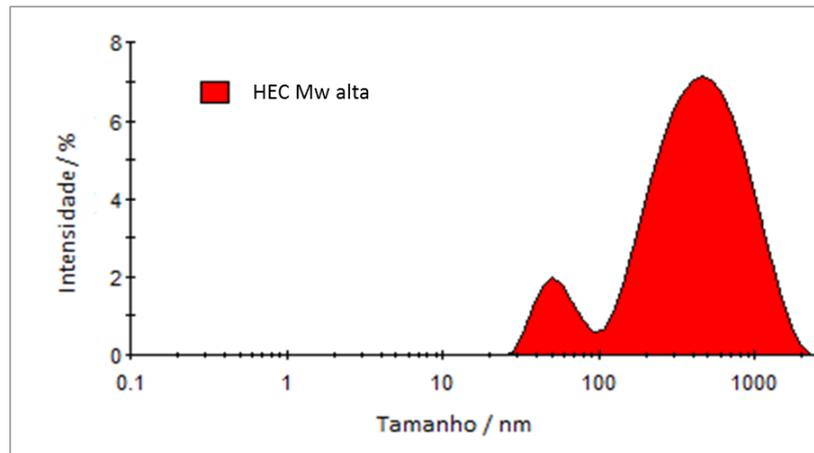
Polímero	Concentração de entrelaçamento, $c^*$ / % (m/m)	
	T= 5 °C	T= 20 °C
HPMC Mw baixa, pH~ 6	1,3	1,2
HPMC Mw alta, pH~ 6	0,4	0,3

### 3.1.3 Hidroxietilcelulose (HEC)

Usando água destilada como solvente, foram preparadas soluções com concentração de 0,01 % (m/m) utilizando dois tipos de HEC com massas moleculares diferentes,  $M_v$  90.000 g/mol e  $M_n$  250.000 g/mol. Na análise DLS observa-se que a solução de HEC de massa molecular baixa possui três populações de partículas, Figura 3.24, apresentando picos a aproximadamente 20 nm, 100 nm e 400 nm, concluindo-se que as partículas estão tendencialmente agregadas em solução. As soluções de HEC de massa molecular alta, Figura 3.25, apresentam duas populações de partículas, uma com um pico de aproximadamente 55 nm e outra com 534 nm, mostrando assim que o polímero se encontra maioritariamente agregado em solução.



**Figura 3.24.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HEC (Mv 90.000 g/mol), a 20 °C.



**Figura 3.25.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de HEC (Mn 250.000 g/mol), a 20 °C.

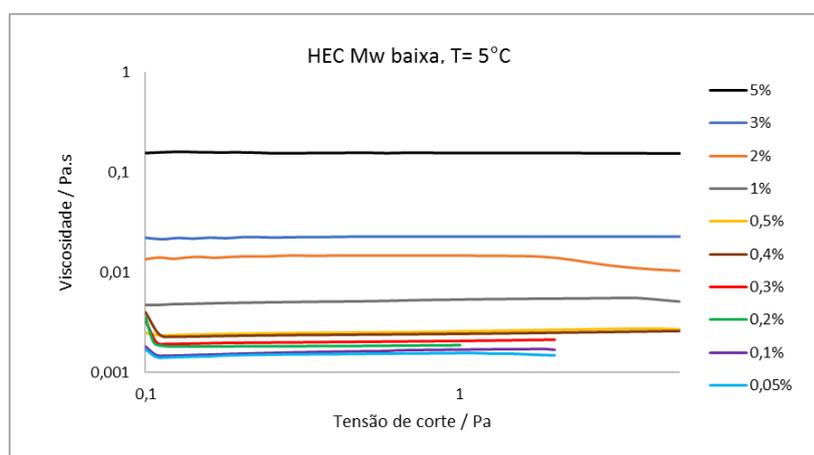
Na Tabela 3.5 estão os valores de pH das soluções de HEC de massa molecular baixa e alta. Pode-se observar que o valor de pH tende a diminuir ligeiramente quando se aumenta a concentração do polímero em solução.

**Tabela 3.5.** Valores de pH de soluções de HEC de massa molecular baixa e alta.

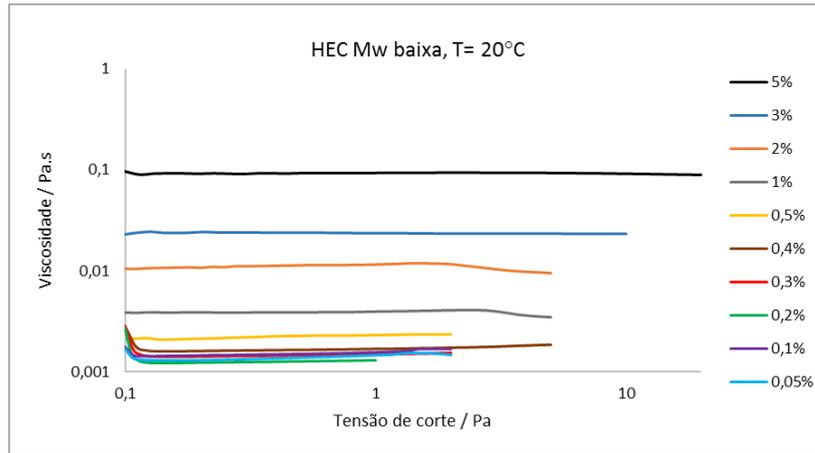
Concentração de polímero % (m/m)	pH	
	HEC Mw baixa	HEC Mw alta
0,05	6,21	6,29
0,1	6,1	6,43
0,5	6,25	5,8
1	6,24	5,45
2	5,86	5,42

Foram ainda preparadas soluções com concentrações que variam de 0,05 a 5 % (m/m) para a análise reológica. A reologia destas soluções foi realizada a temperaturas de 5 °C e 20 °C. Das curvas de fluxo apresentadas na Figura 3.26 à Figura 3.29, conclui-se que o aumento da concentração de polímero aumenta a viscosidade da solução.

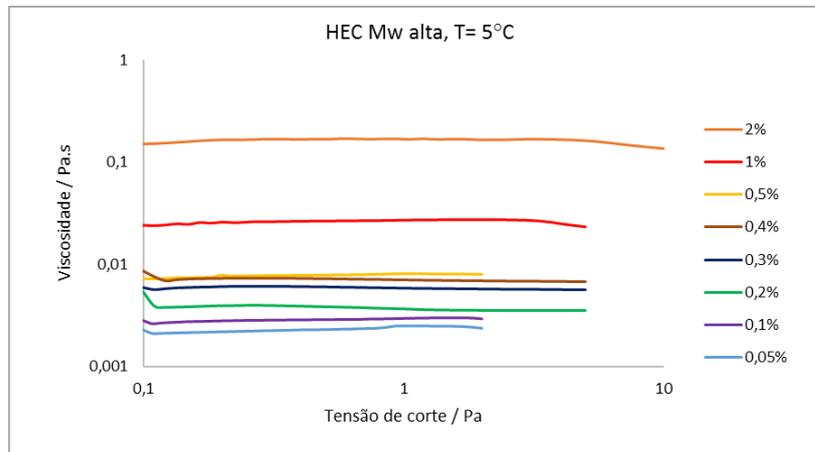
Do estudo reológico das soluções de HEC de massa molecular alta observa-se que as soluções com concentração de 1 e 2 % (m/m) apresentam um comportamento pseudoplástico, enquanto as restantes apresentam um comportamento Newtoniano. O aumento da massa molecular do polímero promove soluções mais viscosas devido ao entrelaçamento das cadeias e esse entrelaçamento é sensível mesmo a pequenas tensões de corte.



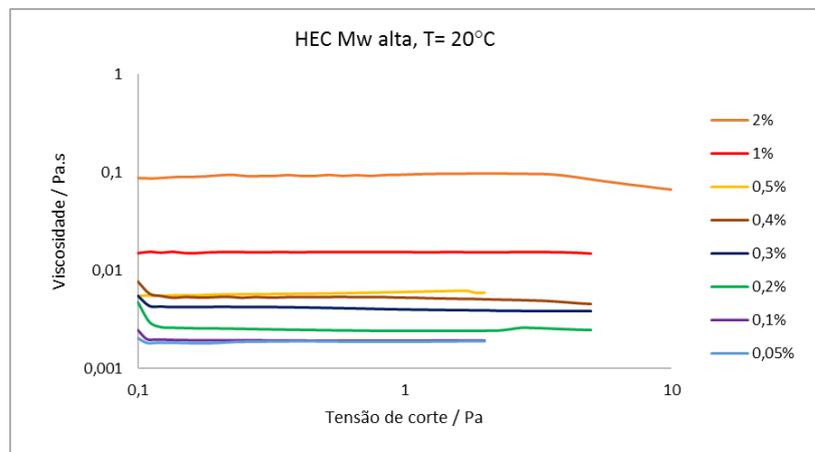
**Figura 3.26.** Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C.



**Figura 3.27.** Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C.

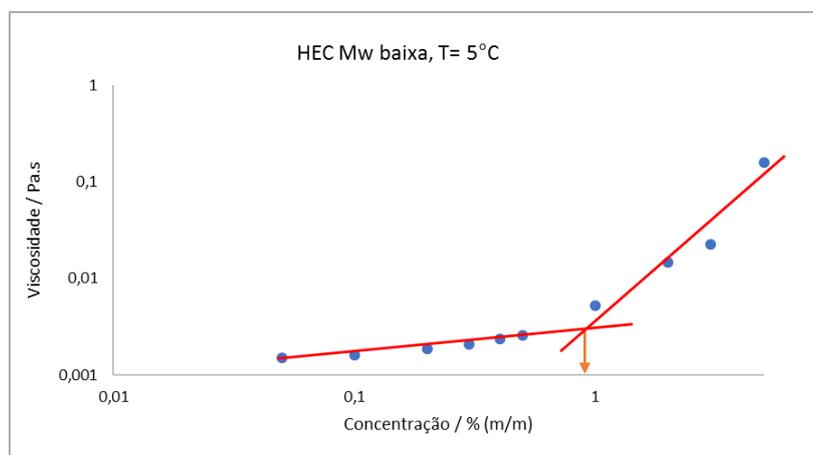


**Figura 3.28.** Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, a 5 °C.

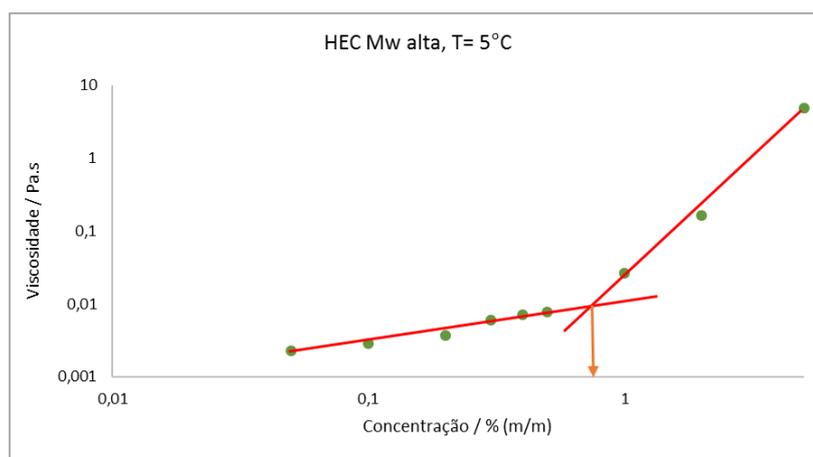


**Figura 3.29.** Curvas de fluxo de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, a 20 °C.

Aplicando o ajuste Newtoniano foi possível obter as viscosidades Newtonianas destas curvas de fluxo, Figura 3.30 e Figura 3.31. As soluções de HEC de massa molecular alta apresentam maiores valores de viscosidade Newtoniana que a HEC de massa molecular baixa, ou seja, quanto maior for a massa molecular, maiores são as interações entre as cadeias e consequentemente mais viscosa é a solução [115]. Nestas mesmas figuras é possível observar as retas de ajuste para a determinação da concentração de entrelaçamento,  $c^*$ .



**Figura 3.30.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HEC (Mv 90.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C.



**Figura 3.31.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de HEC (Mn 250.000 g/mol), pH~ 6, em função da concentração, a 5 °C.

Na Tabela 3.6 estão resumidos os valores da concentração de entrelaçamento,  $c^*$  para as soluções de HEC. As soluções de HEC apresentam valores de concentração de entrelaçamento que variam entre 0,7 a 0,9 % (m/m). Para a HEC de massa molecular baixa nota-se uma ligeira diminuição da  $c^*$  quando se aumenta a temperatura de análise. No caso da HEC de massa molecular alta observa-se que a temperatura não afeta a  $c^*$ .

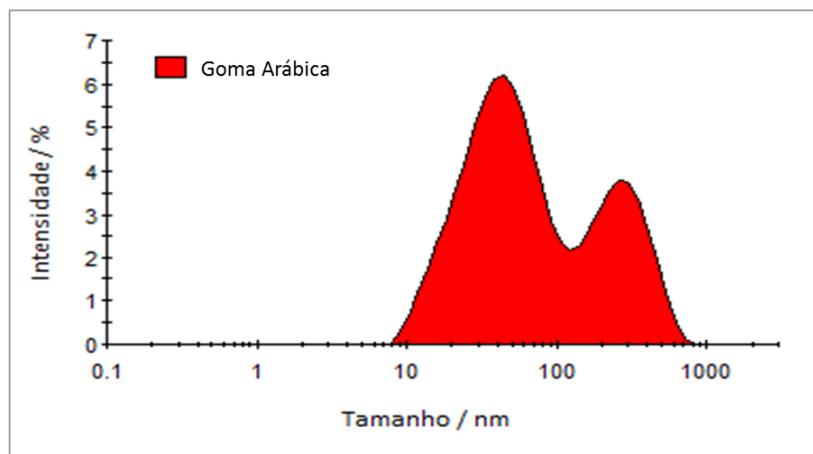
**Tabela 3.6.** Valores de concentração de entrelaçamento de HEC de massa molecular baixa e alta, a 5 °C e 20 °C.

Polímero	Concentração de entrelaçamento, $c^*$ / % (m/m)	
	T= 5 °C	T= 20 °C
HEC Mw baixa, pH~ 6	0,9	0,7
HEC Mw alta, pH~ 6	0,8	0,8

## 3.2 Gomas

### 3.2.1 Goma Arábica

Para a análise DLS da goma-arábica utilizou-se uma solução com concentração de 0,01 % (m/m) em solução aquosa. Da análise dos resultados obtidos observou-se a existência de duas populações de partículas com tamanhos aproximadamente de 40 nm e 300 nm, significando que existem aglomerados de moléculas de goma-arábica em solução, Figura 3.32.



**Figura 3.32.** Gráfico da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma-arábica, 20 °C.

Na Tabela 3.7 estão apresentados os valores de pH obtidos para as soluções da goma-arábica. Pode-se observar que existe uma tendência para a diminuição do pH com o aumento da concentração de polímero.

**Tabela 3.7.** Valores de pH de soluções de goma-arábica.

Concentração de polímero % (m/m)	pH
0,05	6,13
0,1	6,27
0,5	5,49
1	5,32
2	5,05

Foram preparadas soluções com concentrações de 0,05 a 30 % (m/m) da goma-arábica, usando água destilada como solvente. Pode-se observar que aumentando a concentração de polímero em solução a viscosidade aumenta, Figura 3.33 e Figura 3.34. As soluções analisadas à temperatura de 5 °C apresentam valores de viscosidade ligeiramente superiores do que as soluções analisadas a 20 °C.

Do estudo reológico observa-se que todas as soluções de goma-arábica apresentam um comportamento Newtoniano, na gama de tensões estudadas. A goma-arábica apresenta uma particularidade, é que mesmo a concentrações bastante elevadas, 30 % (m/m), as soluções apresentam viscosidades relativamente baixas, na ordem de 0,23 Pa.s. Este resultado torna este polímero bastante promissor para ser usado em formulações de revestimentos comestíveis, visto que poderá ser pulverizado facilmente, mesmo usando concentrações elevadas de polímero.

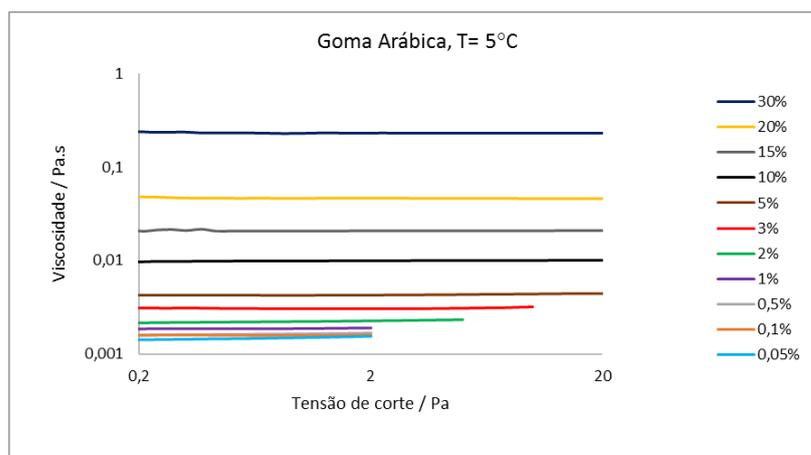


Figura 3.33. Curvas de fluxo de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, a 5 °C.

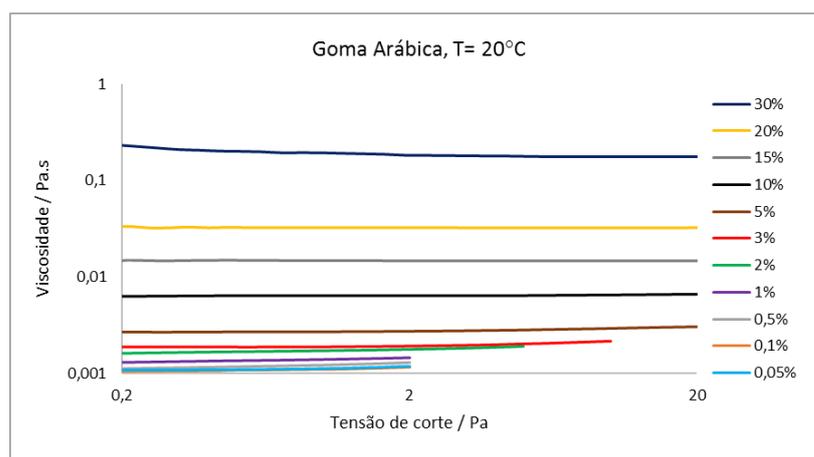
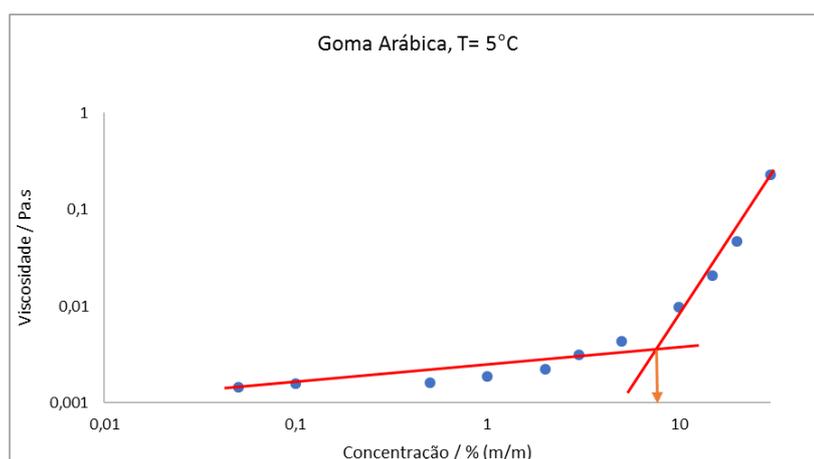
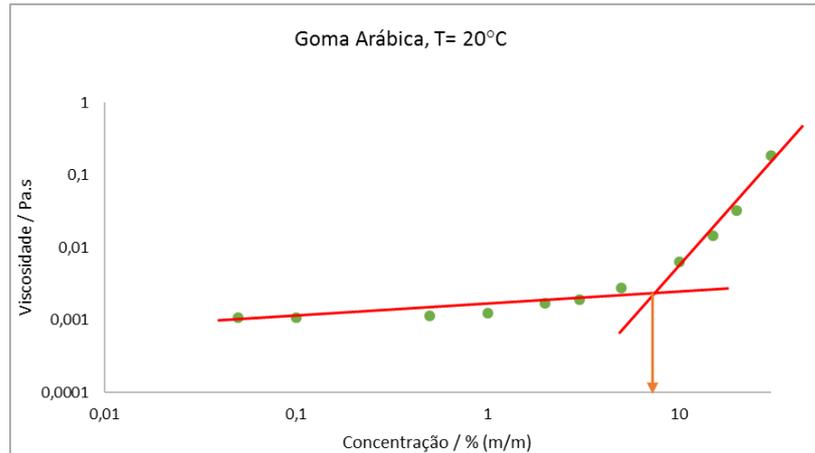


Figura 3.34. Curvas de fluxo de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, a 20 °C.

Fazendo o ajuste Newtoniano foi possível obter os valores das viscosidades Newtonianas, Figura 3.35 e Figura 3.36. Representando estes valores em função da concentração foi possível determinar a concentração de entrelaçamento das soluções goma-arábica através do ponto de cruzamento das duas retas de ajuste. A 5 °C obteve-se uma concentração de entrelaçamento de 7,9 % (m/m) e a 20 °C obteve-se uma concentração de entrelaçamento de 7,4 % (m/m). A goma-arábica apresenta concentrações de entrelaçamento muito altas, ou seja, as cadeias começam a entrelaçar-se umas nas outras quando existe já uma grande quantidade de polímero em solução. Nota-se também que a concentração de entrelaçamento da goma-arábica não é muito influenciada pela temperatura de análise, observando valores de  $c^*$  próximos, tanto para a temperatura de 5 °C, como para 20 °C.

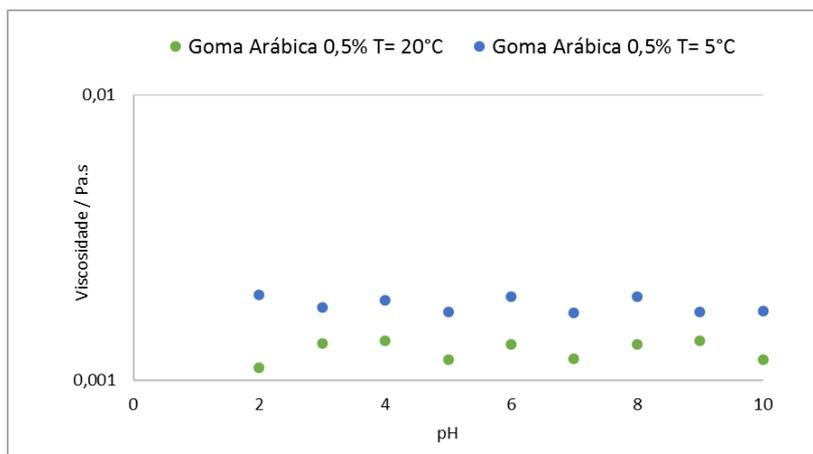


**Figura 3.35.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, em função da concentração, a 5 °C.

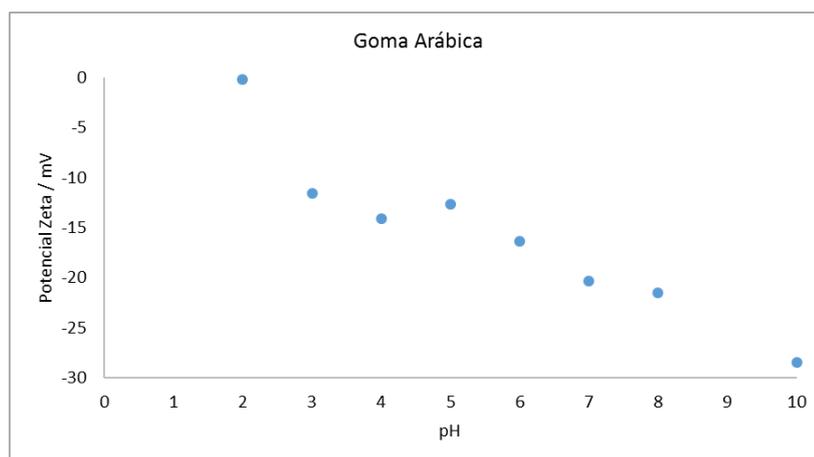


**Figura 3.36.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma-arábica, pH~ 5 a 6, em função da concentração, a 20 °C.

Para perceber se o pH e o potencial zeta têm influência na viscosidade das soluções, foram preparadas soluções de goma-arábica com concentração de 0,5 % (m/m) com valores de pH que variam de 2 a 10. Na Figura 3.37 e Figura 3.38 estão representados os gráficos das viscosidades Newtonianas e potencial zeta das soluções de goma-arábica em função do pH. Pode-se observar que a viscosidade Newtoniana não varia muito com o aumento do valor de pH, apesar do pKa deste polímero ser de ~ 4,5 a 5,5 [58]. Relativamente ao potencial zeta, a pH 2 as partículas da goma-arábica têm carga neutra, existindo uma tendência para o aumento de carga negativa com o aumento do pH da solução.



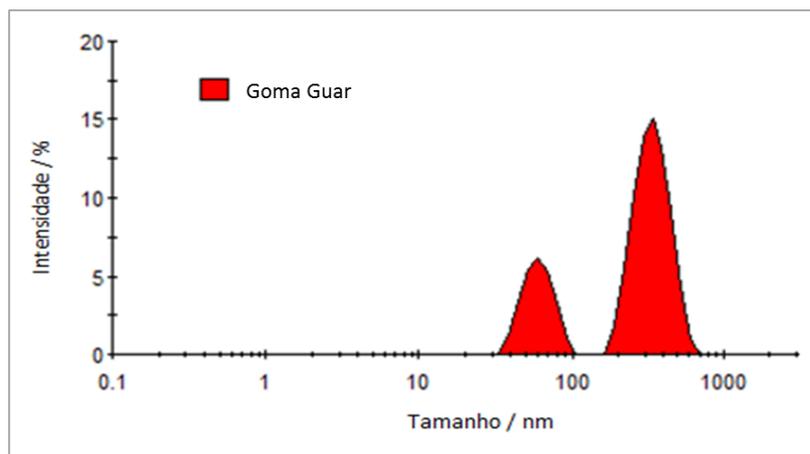
**Figura 3.37.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de goma-arábica em função do pH, a 5 °C e 20 °C.



**Figura 3.38.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de goma-arábica em função do pH, a 20 °C.

### 3.2.2 Goma Guar

Foi efetuado o estudo de dispersão dinâmica de luz (DLS) de modo a ser possível estimar os tamanhos das partículas da goma guar em solução para uma concentração de 0,01 % (m/m). Observa-se o aparecimento de duas populações de partículas, uma com um tamanho aproximado de 60 nm e uma segunda de aproximadamente 350 nm. Pelos tamanhos observados conclui-se que as moléculas da goma guar não se encontram preferencialmente dispersas a nível molecular, existindo maioritariamente na forma de agregados, Figura 3.39.



**Figura 3.39.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma guar, 20 °C.

Na Tabela 3.8 estão os valores de pH das soluções de goma guar a diferentes concentrações. É possível observar que de 0,05 para 0,1 % (m/m) existe um aumento de pH, enquanto a partir desse valor existe uma tendência para a diminuição do pH com o aumento da concentração de polímero.

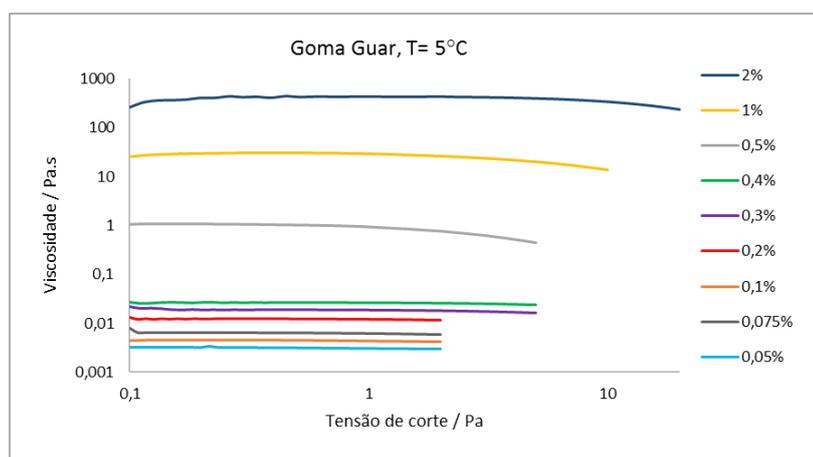
**Tabela 3.8.** Valores de pH de soluções de goma guar.

Concentração de polímero % (m/m)	pH
0,05	6,46
0,1	7,06
0,5	6,32
1	6,35
2	5,62

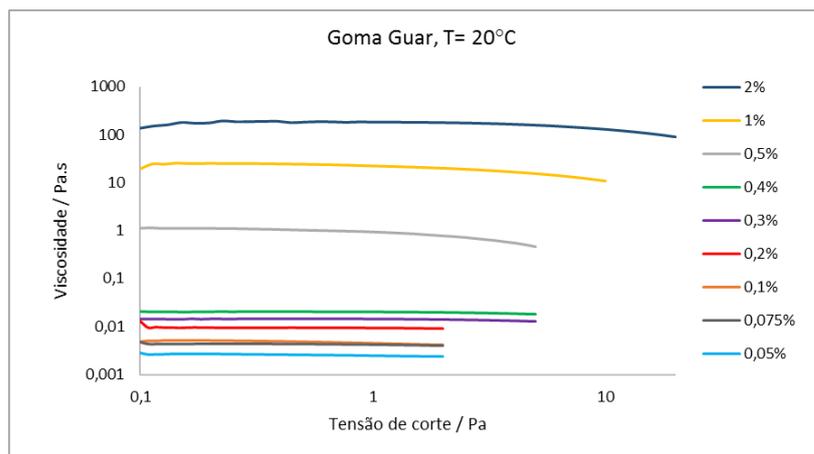
Foram preparadas soluções de goma guar com concentrações que variam de 0,05 a 2 % (m/m). Na Figura 3.40 e Figura 3.41 estão representadas as curvas de fluxo das soluções da goma guar analisadas a diferentes temperaturas, 5 °C e 20 °C. Pode-se observar que existe um aumento da viscosidade com o incremento da concentração do polímero visto que ao aumentar a quantidade de polímero estamos a reforçar a rede tridimensional e conseqüentemente a aumentar a

viscosidade da solução. As soluções analisadas a 20 °C exibem menores valores de viscosidade que as soluções analisadas a 5 °C, notando-se que a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura.

Do estudo reológico pode-se verificar que as soluções de goma guar com concentrações de 0,05 a 0,4 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano, ou seja, a viscosidade mantém-se constante independentemente da tensão de corte aplicada. Para as soluções com concentrações acima de 0,5 % (m/m) observa-se um comportamento não Newtoniano, típico de fluidos pseudoplásticos, ou seja, uma diminuição da viscosidade quando se aumenta a tensão de corte.

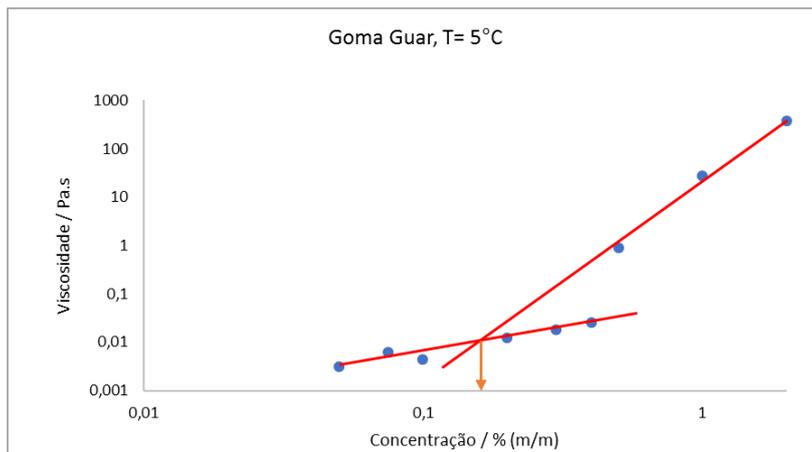


**Figura 3.40.** Curvas de fluxo de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, a 5 °C.

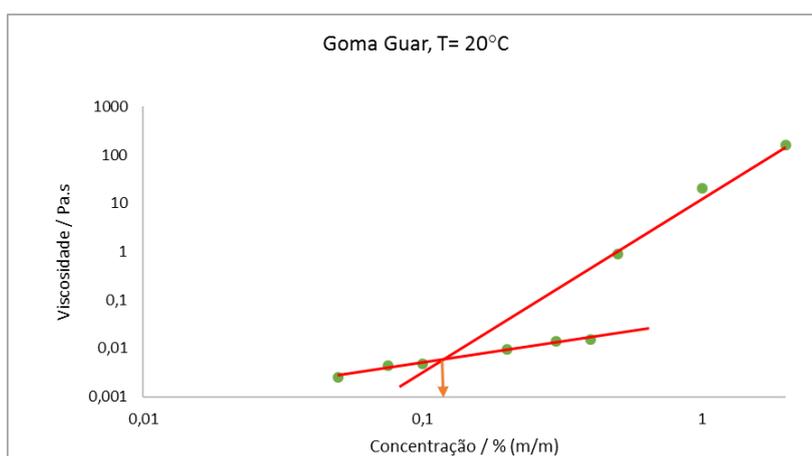


**Figura 3.41.** Curvas de fluxo de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, a 20 °C.

Com o ajuste Newtoniano foi possível obter os valores das viscosidades Newtonianas das soluções estudadas. Na Figura 3.42 e Figura 3.43 estão representadas essas viscosidades em função da concentração de polímero, bem como as retas de ajuste para a determinação da concentração de entrelaçamento. Para a temperatura de 5 °C obteve-se uma concentração de entrelaçamento de aproximadamente 0,3 % (m/m) e para a temperatura de 20 °C obteve-se uma concentração de entrelaçamento de aproximadamente 0,2 % (m/m). Pode-se observar que a transição de um regime diluído para um regime semidiluído da goma guar ocorre a concentrações muito baixas contrariamente ao que ocorre com a goma-arábica. Isto pode ser explicado pelas grandes dimensões das cadeias poliméricas da goma guar, ou seja, para cadeias maiores existe um maior contacto entre elas e conseqüentemente começam a entrelaçar-se a concentrações mais baixas. Em relação ao efeito da temperatura, a concentração de entrelaçamento não varia consideravelmente quando se aumenta a temperatura de 5 °C para 20 °C.



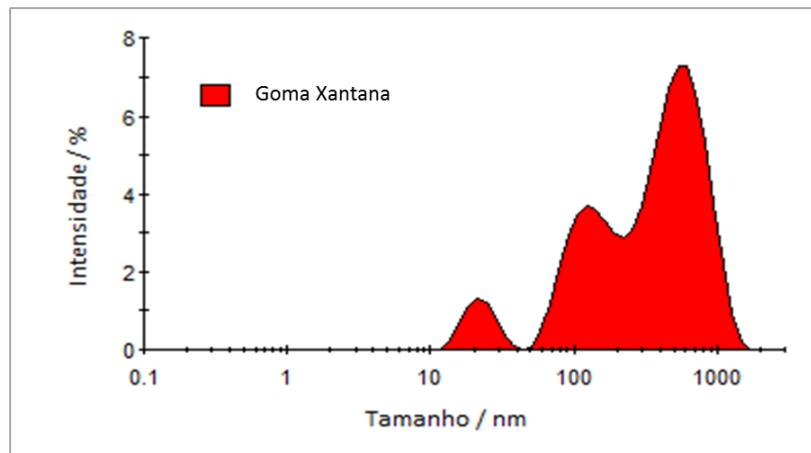
**Figura 3.42.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 5 °C.



**Figura 3.43.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de goma guar, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 20 °C.

### 3.2.3 Goma Xantana

Da análise de DLS das soluções de goma xantana com concentração de 0,01 % (m/m) observa-se a existência de três populações de partículas com tamanhos que variam entre aproximadamente 20 nm e 620 nm. Dos tamanhos obtidos conclui-se que similarmente aos polímeros anteriormente estudados, a goma xantana apresenta-se maioritariamente na forma de agregados em solução, Figura 3.44.



**Figura 3.44.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de goma xantana, a 20 °C.

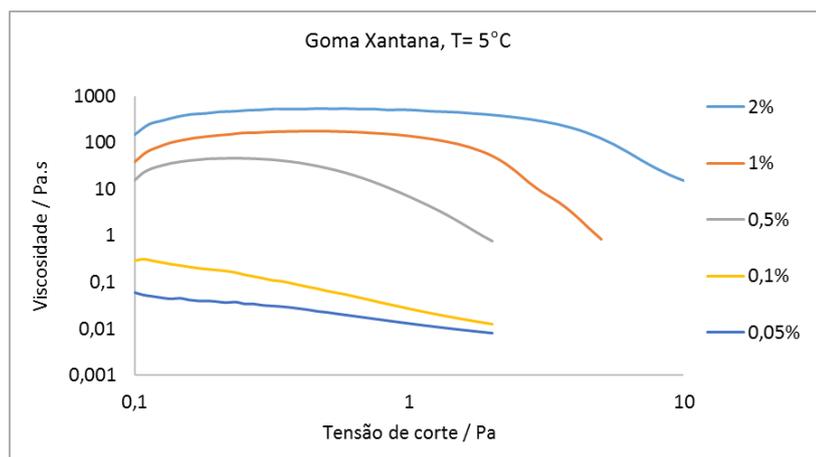
Na Tabela 3.9 estão os valores de pH obtidos com diferentes concentrações da goma xantana. Pode-se verificar que de 0,05 para 0,1 % (m/m) existe um aumento do pH e que a partir desse valor o aumento da concentração de polímero promove uma ligeira diminuição do pH da solução.

**Tabela 3.9.** Valores de pH de soluções de goma xantana.

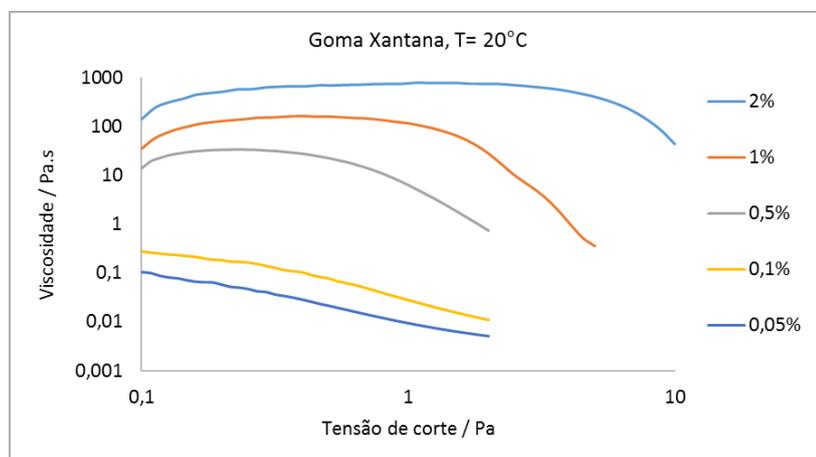
Concentração de polímero % (m/m)	pH
0,05	5,8
0,1	6,11
0,5	5,84
1	5,77
2	5,62

Foram preparadas soluções de goma xantana com concentrações de 0,05 a 2 % (m/m) usando água destilada como solvente. Foi analisada a reologia destas soluções às temperaturas de 5 °C e 20 °C, sendo as curvas de fluxo apresentadas na Figura 3.45 e Figura 3.46. Verifica-se que todas as soluções de goma xantana apresentam o mesmo comportamento reológico, comportamento

pseudoplástico. Além disso, também é possível observar que o aumento da concentração de polímero faz com que as soluções se tornem mais viscosas devido ao reforço da rede tridimensional. Comparando as duas temperaturas observa-se que as viscosidades obtidas a 5 °C e 20 °C são bastante semelhantes.



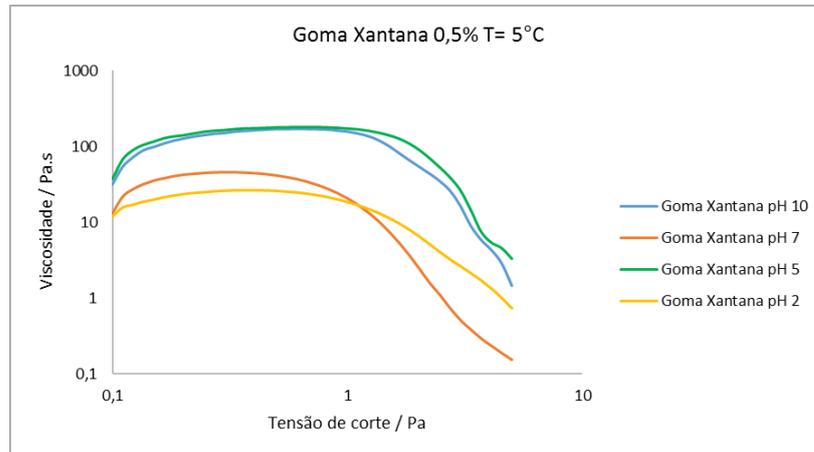
**Figura 3.45.** Curvas de fluxo de soluções de goma xantana, pH~ 6, a 5 °C.



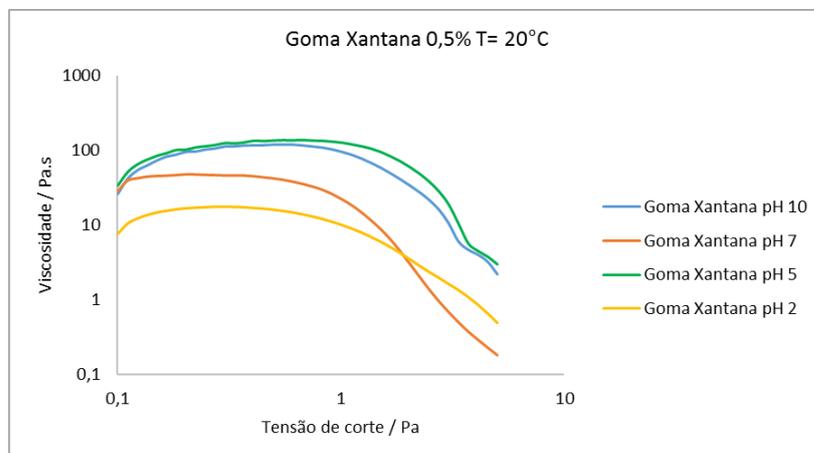
**Figura 3.46.** Curvas de fluxo de soluções de goma xantana, pH~ 6, a 20 °C.

Na Figura 3.47 e Figura 3.48 estão representadas as curvas de fluxo das soluções de goma xantana a diferentes valores de pH, à temperatura de 5 °C e 20 °C. Observa-se que não há uma variação definida da viscosidade quando se aumenta o pH das soluções, no entanto é possível

observar que acima do pKa de  $\sim 4,6$ , as soluções apresentam viscosidades superiores, sendo que a pH 2 estamos abaixo do pKa do polímero e a solução apresenta uma viscosidade mais baixa [116].

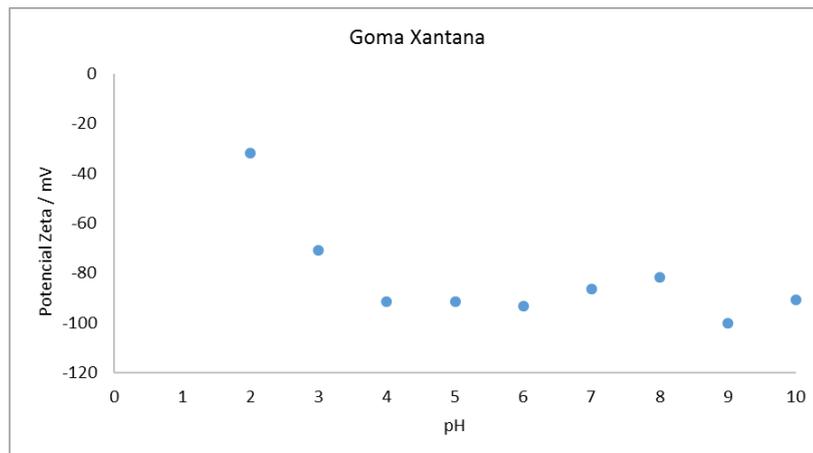


**Figura 3.47.** Curvas de fluxo de goma xantana a diferentes valores de pH, a 5 °C.



**Figura 3.48.** Curvas de fluxo de goma xantana a diferentes valores de pH, a 20 °C.

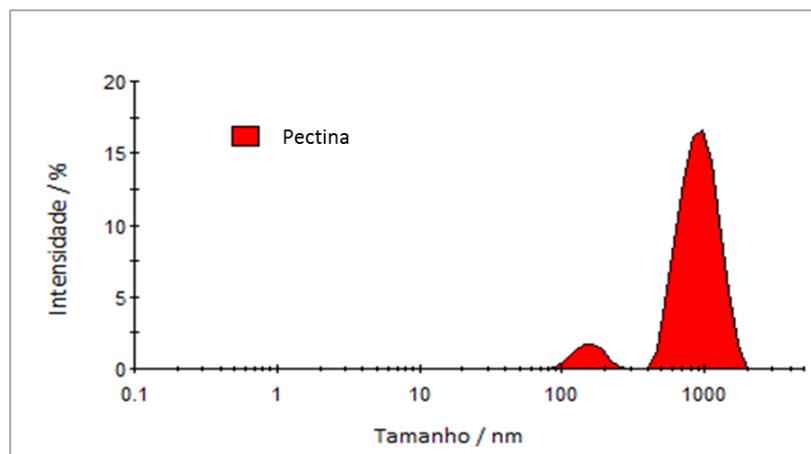
O gráfico do potencial zeta da goma xantana em função do pH está representado na Figura 3.49. Pode-se concluir que existe uma tendência para o aumento das cargas negativas do polímero com o aumento do pH da solução, sendo que a partir de pH 4 o polímero apresenta um elevado potencial zeta, ou seja, uma grande densidade de carga.



**Figura 3.49.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de goma xantana em solução em função do pH, 20 °C.

### 3.3 Pectina

Da análise de DLS da solução de pectina com concentração de 0,01 % (m/m) observa-se a existência de duas populações de partículas, a primeira de baixa intensidade com um valor aproximado de 170 nm e uma segunda de elevada intensidade com aproximadamente 960 nm. Destes resultados conclui-se que as moléculas de pectina encontram-se maioritariamente em forma de agregados, Figura 3.50.



**Figura 3.50.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução 0,01% de pectina, a 20 °C.

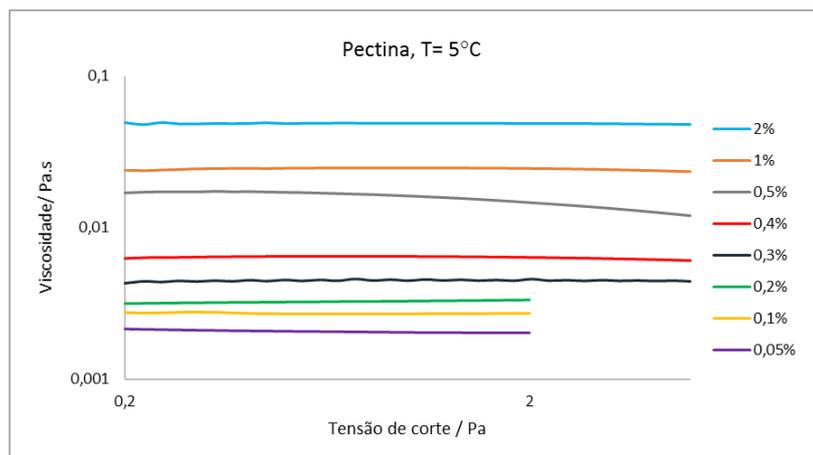
Do estudo de pH das soluções da pectina, observa-se que estas soluções apresentam um valor de pH ligeiramente ácido, verificando que o valor de pH diminui quando se aumenta a concentração de polímero em solução, Tabela 3.10.

**Tabela 3.10.** Valores de pH de soluções de pectina.

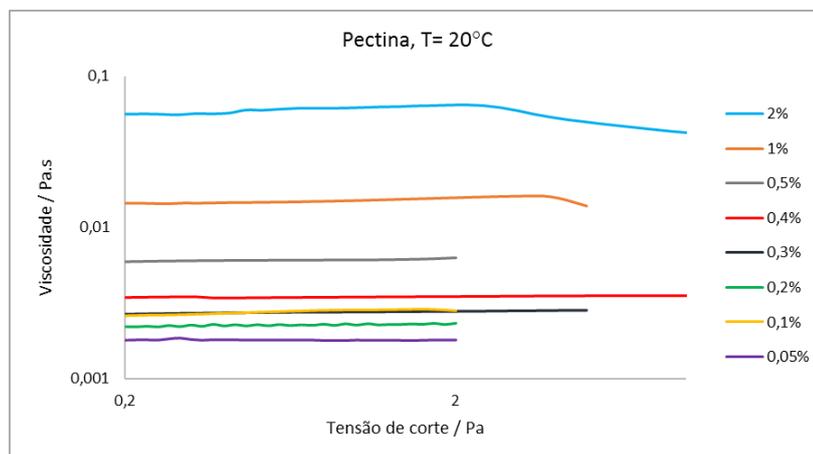
Concentração de polímero % (m/m)	pH
0,05	5,95
0,1	4,9
0,5	4,45
1	4,25
2	4,16

Foram preparadas soluções de pectina com concentrações entre 0,05 a 2 % (m/m). Do estudo reológico pode-se observar que ao aumentar a percentagem de polímero a solução torna-se mais viscosa, como se pode ver na Figura 3.51 e Figura 3.52. À temperatura de 5 °C, as soluções de pectina apresentam maiores valores de viscosidade comparando com as viscosidades a 20 °C, notando-se que a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. Dos gráficos observa-

se que as soluções até 0,4 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano, enquanto acima disso apresentam um comportamento não Newtoniano. A pectina também apresenta uma particularidade interessante pelo facto das suas soluções apresentarem baixos valores de viscosidade mesmo a concentrações mais altas. Polímeros com estas propriedades apresentam-se como bons candidatos para aplicação em formulações de revestimentos, dada a facilidade de aplicação.



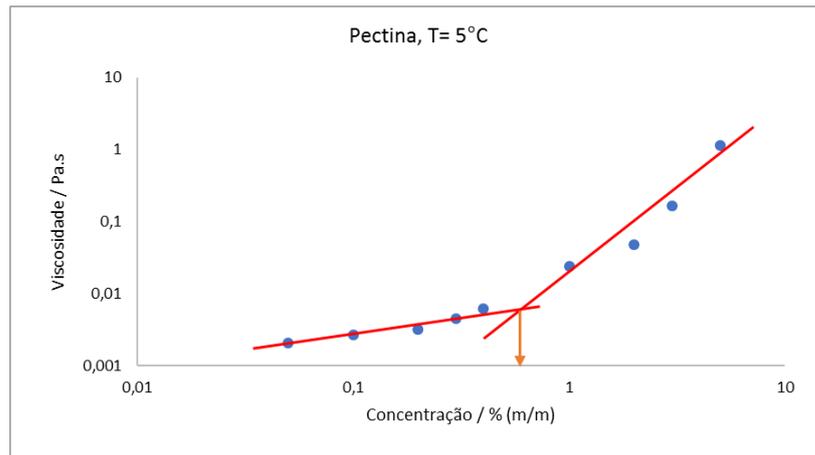
**Figura 3.51.** Curvas de fluxo de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 5 °C.



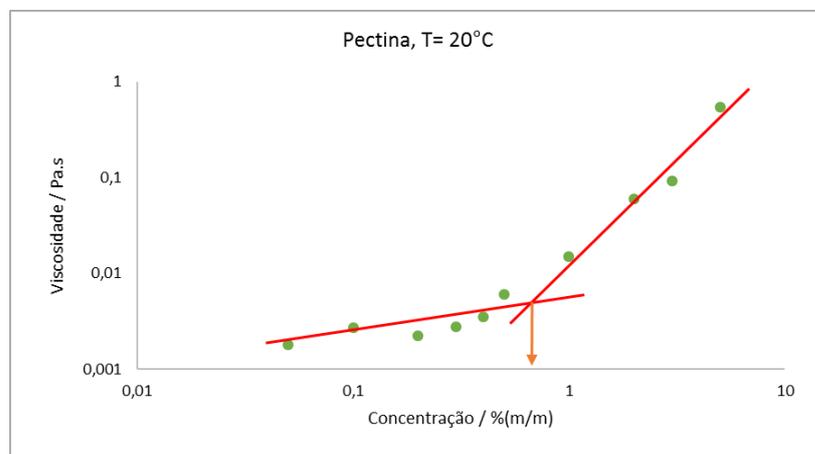
**Figura 3.52.** Curvas de fluxo de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 20 °C.

Na Figura 3.53 e Figura 3.54 estão apresentados os valores das viscosidades Newtonianas das soluções de pectina em função da concentração, à temperatura de 5 °C e 20 °C. A pectina

apresenta uma concentração de entrelaçamento de aproximadamente 0,6 % (m/m) para a temperatura de 5 °C e uma concentração de entrelaçamento de aproximadamente 0,7 % (m/m) para 20 °C, concluindo-se que a temperatura afeta ligeiramente a concentração de entrelaçamento.



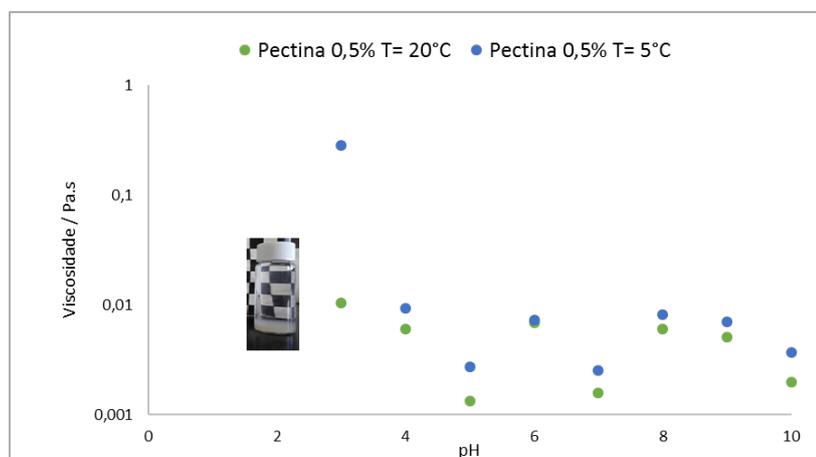
**Figura 3.53.** Determinação da concentração de entrelaçamento de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 5 °C.



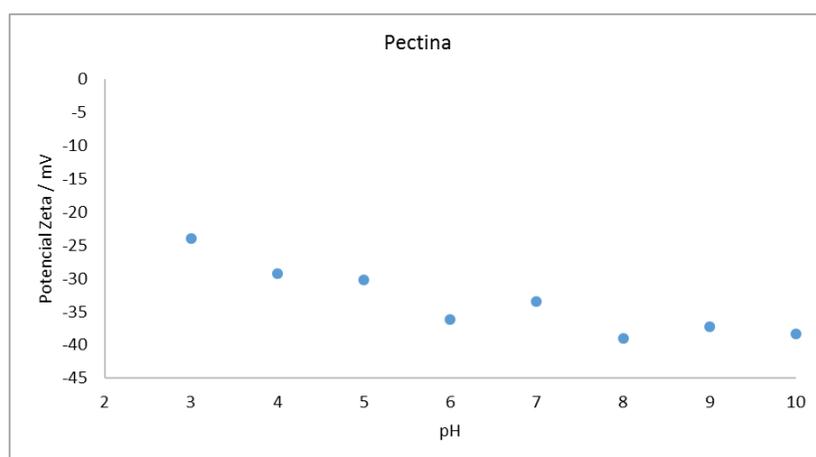
**Figura 3.54.** Determinação da concentração de entrelaçamento de soluções de pectina, pH~ 4 a 6, a 20 °C.

Na Figura 3.55 e Figura 3.56 estão representados os gráficos da viscosidade Newtoniana e potencial zeta das soluções de pectina em função do pH. Pode-se observar que a pH 2 ocorre precipitação do polímero, observando-se uma separação de fase entre o solvente e o polímero.

Pela análise do potencial zeta pode-se concluir que existe uma diminuição de carga do polímero com a diminuição do pH, sendo a precipitação causada pela perda de carga do polímero que leva à diminuição da solubilidade do mesmo. A variação da viscosidade com aumento do pH não segue um padrão definido, sendo que a pH 5 e 7 a solução apresenta viscosidades inferiores aos restantes pH's. A pectina apresenta um  $pK_a \sim 3,5$ , sendo que abaixo deste valor a solução apresenta uma viscosidade bastante mais elevada, principalmente a 5 °C [117].



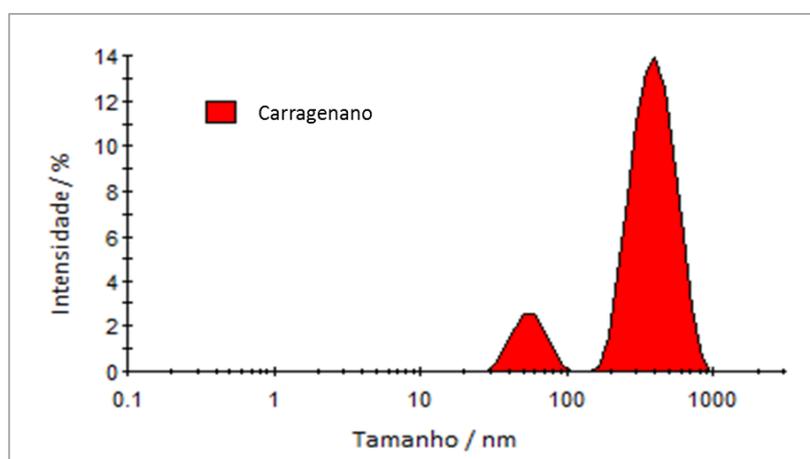
**Figura 3.55.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de pectina em função do pH, a 5 °C e 20 °C.



**Figura 3.56.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de pectina em função do pH, a 20 °C.

### 3.4 Carragenano

Na Figura 3.57 está representado o gráfico de DLS da solução de carragenano a uma concentração de 0,01 % (m/m). É possível observar duas populações de partículas, uma com 60 nm com baixa intensidade e outra com aproximadamente 400 nm, de elevada intensidade. Pode-se então concluir que as moléculas de carragenano apresentam-se em solução maioritariamente na forma de agregados.



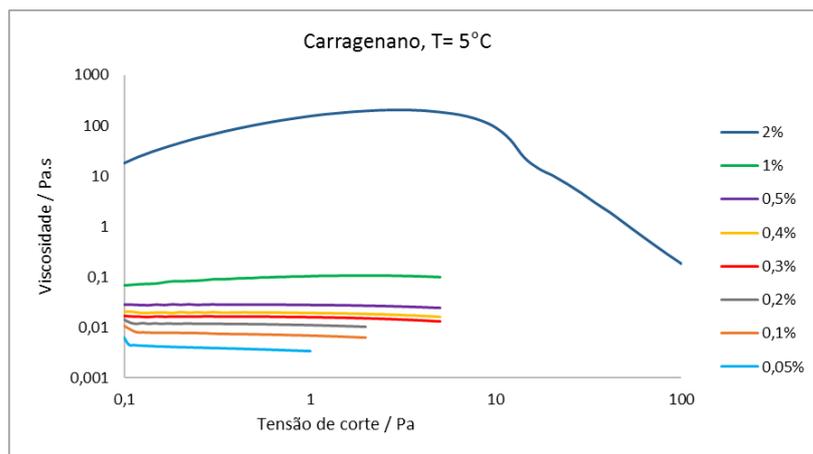
**Figura 3.57.** Gráfico obtido da análise DLS de uma solução com 0,01 % (m/m) de carragenano, a 20 °C.

Foram realizados estudos de pH das soluções de carragenano, os valores são apresentados na Tabela 3.11. De 0,05 para 0,1 % (m/m) observa-se uma ligeira diminuição do pH, sendo que a partir deste valor o aumento da concentração de polímero promove o aumento do valor de pH da solução.

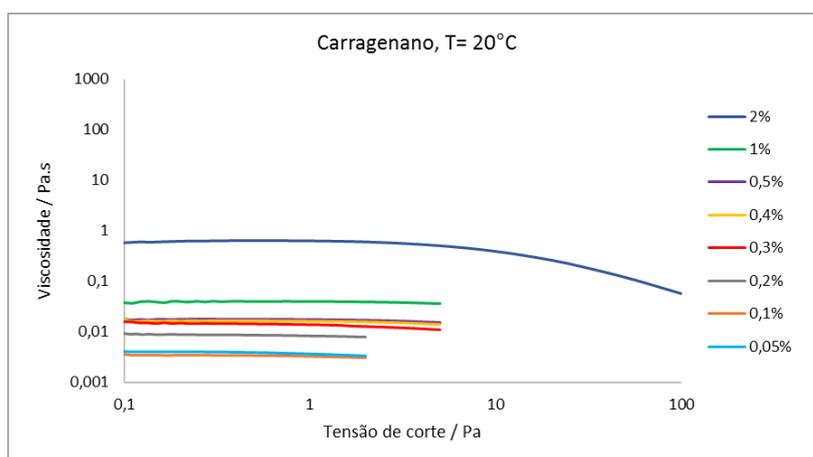
**Tabela 3.11.** Valores de pH de soluções de carragenano.

<b>Concentração de polímero % (m/m)</b>	<b>pH</b>
<b>0,05</b>	6,18
<b>0,1</b>	6,07
<b>0,5</b>	6,93
<b>1</b>	7,02
<b>2</b>	7,12

Foram preparadas soluções de carragenano com concentrações de 0,05 a 2 % (m/m) usando água destilada como solvente e efetuado o estudo reológico das mesmas. Na Figura 3.58 e Figura 3.59 estão representadas as curvas de fluxo do carragenano a diferentes temperaturas, 5 e 20 °C. Verifica-se que a viscosidade aumenta quando se aumenta a quantidade de polímero e que a temperatura afeta a viscosidade da solução, observando-se maiores valores de viscosidade para temperaturas inferiores. Pode-se observar ainda que as soluções de carragenano com concentrações abaixo de 1 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano, sendo que a 2 % (m/m) a solução apresenta um comportamento pseudoplástico. Além disso é possível observar que ao aumentar a concentração de 1 para 2 % (m/m) existe um aumento drástico da viscosidade em ambas as temperaturas.

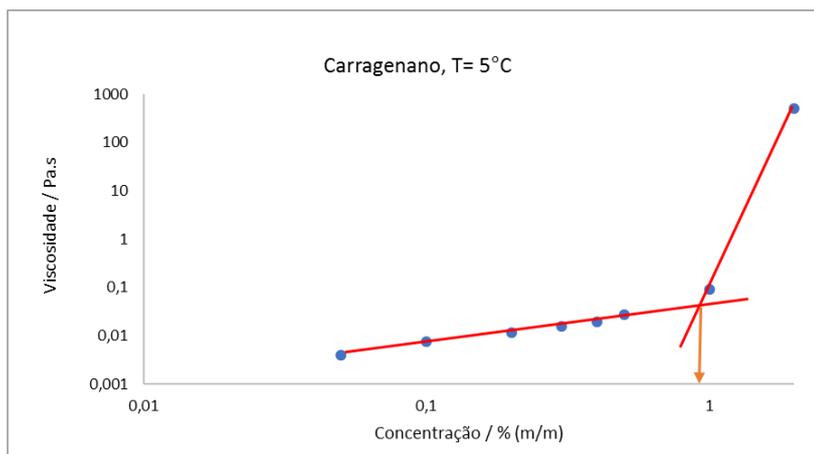


**Figura 3.58.** Curvas de fluxo de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, a 5 °C.

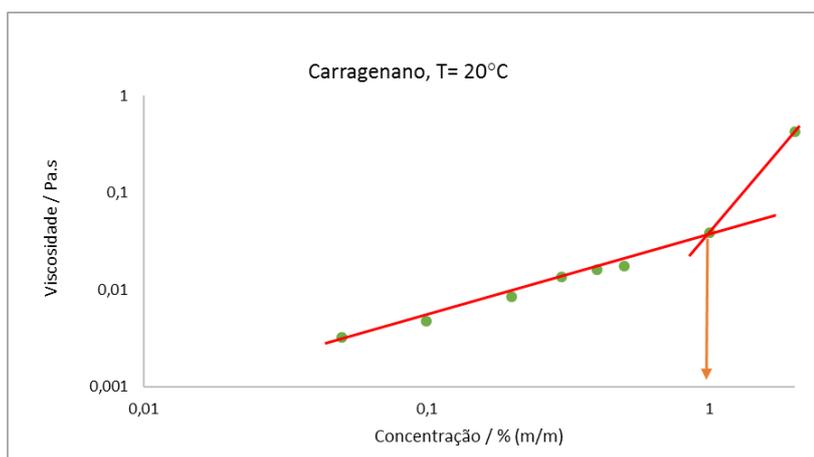


**Figura 3.59.** Curvas de fluxo de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, a 20 °C.

Do ajuste Newtoniano obteve-se as viscosidades Newtonianas das soluções de carragenano, Figura 3.60 e Figura 3.61. Através destes gráficos foi também possível obter as concentrações de entrelaçamento do carragenano a 5 °C e 20 °C. O carragenano apresenta uma concentração de entrelaçamento de aproximadamente 0,9 % (m/m) para a temperatura de 5 °C e aproximadamente 1 % (m/m) para a temperatura de 20 °C. Ou seja, aumentando a temperatura a concentração de entrelaçamento aumenta ligeiramente.



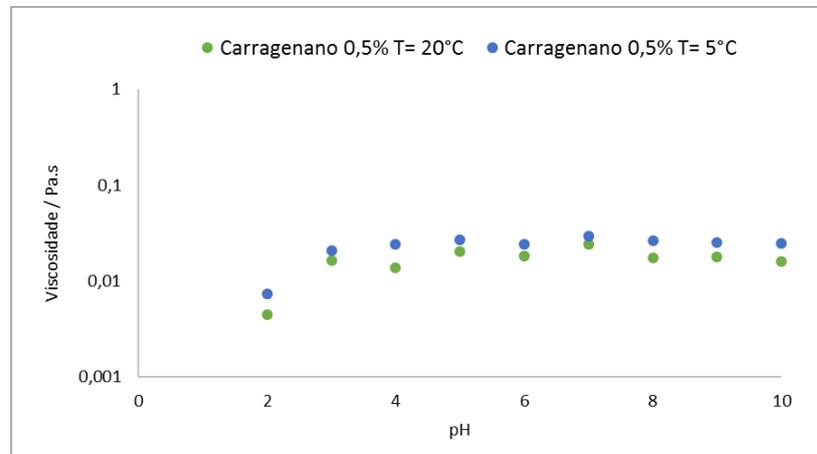
**Figura 3.60.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, em função da concentração, a 5 °C.



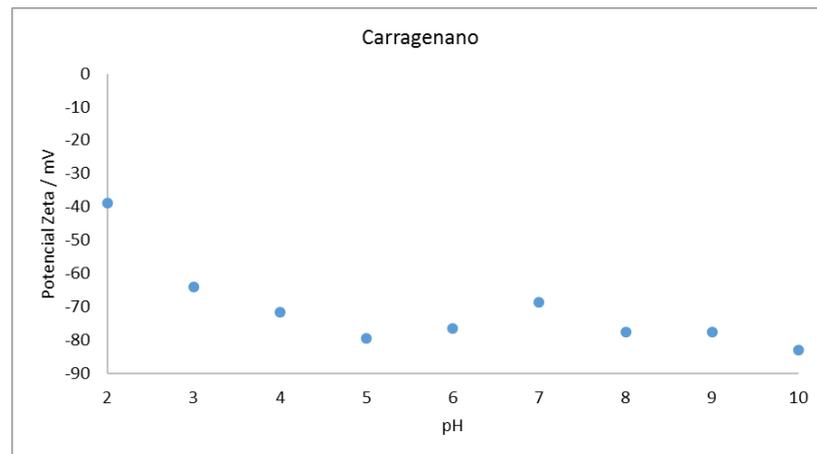
**Figura 3.61.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções de carragenano, pH~ 6 a 7, em função a concentração, a 20 °C.

Na Figura 3.62 e 3.63 estão representados os gráficos da viscosidade Newtoniana e potencial zeta das soluções de carragenano em função do pH. Pode-se observar que existe uma tendência para o aumento da viscosidade com o aumento do pH, sendo que pela análise do potencial zeta verifica-se que o aumento de pH aumenta a densidade de carga do polímero. O aumento da viscosidade para pH's em que temos uma densidade de carga superior, pode ser explicado pelo aumento da repulsão dos grupos com carga negativa, levando assim à expansão do polímero e conseqüentemente ao aumento da viscosidade das soluções. O carragenano apresenta um pKa~

2 e observa-se que a pH 2 a solução exibe uma viscosidade inferior relativamente aos restantes pH's [118].



**Figura 3.62.** Gráfico da viscosidade Newtoniana de soluções com 0,5 % (m/m) de carragenano em função do pH, a 5 °C e 20 °C.

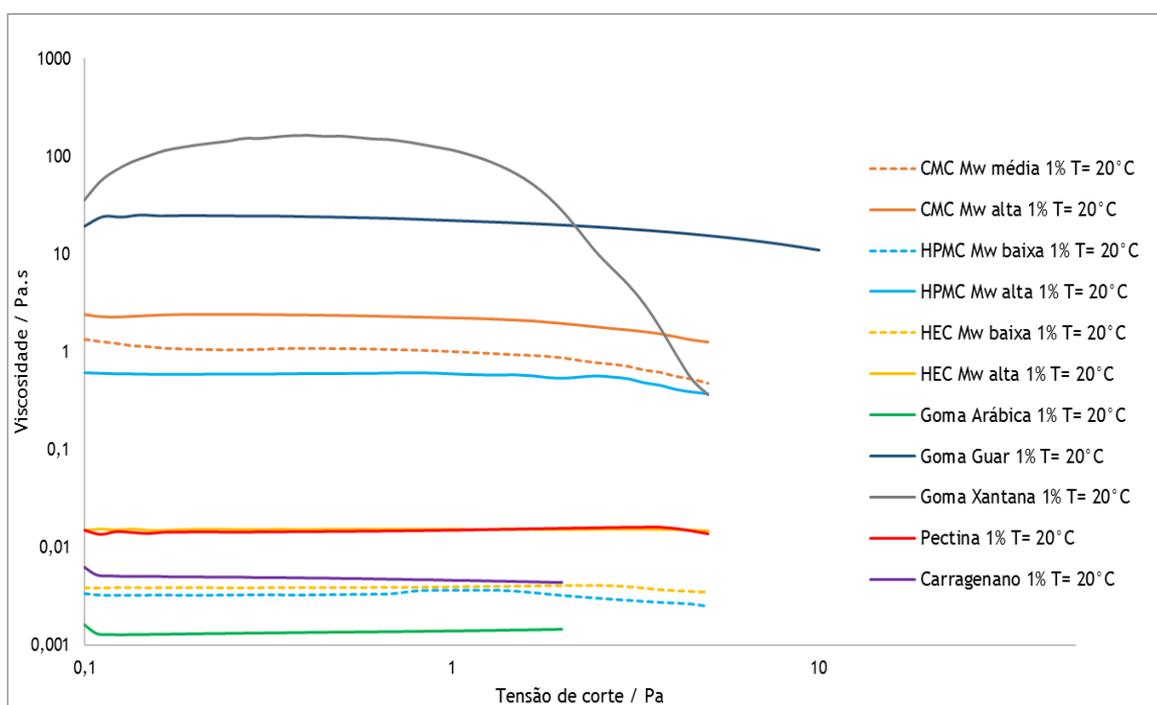


**Figura 3.63.** Gráfico do potencial zeta de soluções com 0,5 % (m/m) de carragenano em função do pH, a 20 °C.

### 3.5 Análise comparativa dos polímeros

Para fazer uma análise comparativa de todos os polímeros estudados, estão representadas as curvas de fluxo de todos os polímeros a uma concentração de 1 % (m/m), a uma temperatura de 20 °C, na Figura 3.64. Pode-se concluir que o polímero que apresenta menor viscosidade é a

goma-arábica, seguida da HPMC e HEC, ambas com Mw baixa, e o carragenano. Ligeiramente superior, mas ainda com um valor de viscosidade de 0,015 Pa.s, a pectina e a HEC de Mw elevada. Devido à baixa viscosidade dos polímeros referidos, estes são bons candidatos a serem usados em formulações de revestimentos comestíveis, dada à importância de termos elevadas concentrações de polímero, mas com viscosidades baixas de modo a facilitar a aplicação no produto desejado através da pulverização. Os restantes polímeros apresentam viscosidades bastante elevadas.



**Figura 3.64.** Curvas de fluxo de soluções com 1% (m/m) de polímero, a 20°C.

# Capítulo 4

## 4 Conclusões

Este trabalho foca a caracterização químico-física de biopolímeros em solução aquosa, para posterior aplicação como revestimentos de produtos cárneos.

Verificou-se que as moléculas dos polímeros estudados se encontram preferencialmente na forma de agregados e não dispersas a nível molecular, quando em solução aquosa.

As soluções de biopolímeros à base dos derivados de celulose (CMC, HPMC, HEC) apresentaram um comportamento reológico diferente consoante a concentração de polímero em solução. Para concentrações abaixo de 0,5 % (m/m) apresentaram um comportamento Newtoniano e para concentrações superiores apresentaram um carácter pseudoplástico, induzido pela vulnerabilidade do entrelaçamento polimérico perante uma tensão aplicada. Por outro lado, as soluções da goma-arábica apresentaram um comportamento Newtoniano em todas as concentrações estudadas por apresentarem concentrações de entrelaçamento muito elevadas. A goma guar e a pectina apresentaram um comportamento Newtoniano a concentrações abaixo de 0,4 % (m/m) e acima desta concentração um comportamento pseudoplástico. Para as soluções de goma xantana observa-se um comportamento pseudoplástico em todas as concentrações estudadas. Relativamente ao carragenano observa-se que as soluções com concentrações abaixo de 1 % (m/m) apresentam um comportamento Newtoniano e as soluções com concentração de 2 % (m/m) apresentam um comportamento pseudoplástico.

Do estudo de reologia salientou-se ainda o facto de alguns polímeros apresentarem viscosidades baixas mesmo a elevadas concentrações de polímero, como é o caso da goma-arábica.

Nos estudos realizados observou-se que o pH das soluções influencia a viscosidade das soluções com polímeros com monómeros sensíveis ao pH. Da análise do potencial zeta em função do pH verificou-se que a CMC, a goma-arábica, a goma xantana, a pectina e o carragenano

apresentam carga quando dissolvidos em solução. No intervalo de pH estudado observou-se que a densidade de carga destes polímeros tende a aumentar quando se aumenta o pH da solução. Para as soluções de CMC e carragenano notou-se que a viscosidade aumenta ligeiramente quando se aumenta o potencial zeta. No caso da goma-arábica observou-se que mesmo com a variação do potencial zeta o valor da viscosidade não varia muito. Relativamente à pectina verificou-se que a viscosidade diminui ligeiramente quando o potencial zeta diminui.

Dos polímeros estudados conclui-se que os polímeros mais promissores para a formulação de revestimentos comestíveis são: a goma-arábica, a HEC, o carragenano e a pectina. As soluções com estes polímeros apresentam vantagens, pelo facto das suas soluções apresentarem baixas viscosidades a altas concentrações, facilitando a aplicação por pulverização que é o método preferido para aplicação dos mesmos.

# Bibliografia

1. Galus, S. and J. Kadzińska, *Food applications of emulsion-based edible films and coatings*. Trends in Food Science & Technology, 2015. **45**(2): p. 273-283.
2. Ogur, S. and N. Erkan, *THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EDIBLE PROTEIN FILMS*. Italian Journal of Food Science, 2015. **27**(1): p. 1F.
3. Sánchez-Ortega, I., et al., *Antimicrobial edible films and coatings for meat and meat products preservation*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
4. Acevedo-Fani, A., et al., *Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties*. Food Hydrocolloids, 2015. **47**: p. 168-177.
5. Park, H.J., *Development of advanced edible coatings for fruits*. Trends in Food Science & Technology, 1999. **10**(8): p. 254-260.
6. Embuscado, M.E. and K.C. Huber, *Edible films and coatings for food applications*. 2009: Springer.
7. Debeaufort, F., J.-A. Quezada-Gallo, and A. Voilley, *Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review*. Critical Reviews in Food Science, 1998. **38**(4): p. 299-313.
8. Khwaldia, K., et al., *Milk proteins for edible films and coatings*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004. **44**(4): p. 239-251.
9. Martínez-Romero, D., et al., *Postharvest sweet cherry quality and safety maintenance by Aloe vera treatment: a new edible coating*. Postharvest Biology and Technology, 2006. **39**(1): p. 93-100.
10. Sharma, S. and T.R. Rao, *Xanthan gum based edible coating enriched with cinnamic acid prevents browning and extends the shelf-life of fresh-cut pears*. LWT-Food Science and Technology, 2015. **62**(1): p. 791-800.
11. Griskey, R., *Polymer process engineering*. 2012: Springer Science & Business Media.

12. Lampman, S., *Characterization and failure analysis of plastics*. 2003: ASM International.
13. Chen, X., et al., *Recent research developments in polymer heat exchangers—A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. **60**: p. 1367-1386.
14. Nicholson, J.W., *The chemistry of polymers*. 2012: Royal Society of Chemistry.
15. Pahari, A. and B. Chauhan, *Engineering chemistry*. 2006: Laxmi Publications.
16. Ambasta, B., *Chemistry for Engineers*. 2008: Laxmi Publications.
17. Giustozzi, F., *Polymer-modified pervious concrete for durable and sustainable transportation infrastructures*. *Construction and Building Materials*, 2016. **111**: p. 502-512.
18. Young, R.J. and P.A. Lovell, *Introduction to polymers*. 2011: CRC press.
19. Ashraf, S., *A laboratory manual of polymers*. Vol. 1. 2008: IK International Pvt Ltd.
20. Causin, V., *Polymers on the Crime Scene: Forensic Analysis of Polymeric Trace Evidence*. 2015: Springer.
21. Sakaguchi, R.L. and J.M. Powers, *Craig's restorative dental materials*. 2012: Elsevier Health Sciences.
22. Hendricks, D.W., *Water treatment unit processes: physical and chemical*. 2006: CRC press.
23. Karlson, L., *Hydrophobically Modified Polymers. Rheology and Molecular Associations*. 2002: Lund University.
24. Antoniou, E., *Structure-property relationships in associating polymer solutions*. 2008: ProQuest.
25. Teraoka, I., *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. 2002.
26. Smidsrød, O., S. Moe, and S.T. Moe, *Biopolymer chemistry*. 2008: Tapir Academic Press.
27. Mark, J.E., *Physical properties of polymers handbook*. 1996: Springer.
28. Tanaka, F., *Polymer Physics: Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. 2011: Cambridge University Press.

29. Jeantet, R., et al., *Handbook of Food Science and Technology 2: Food Process Engineering and Packaging*. 2016: John Wiley & Sons.
30. Smidsrød, O., *Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state*. Faraday discussions of the Chemical Society, 1974. **57**: p. 263-274.
31. Bucak, S. and D. Rende, *Colloid and Surface Chemistry: A Laboratory Guide for Exploration of the Nano World*. 2013: CRC Press.
32. Ebewele, R.O., *Polymer science and technology*. 2000: CRC press.
33. Rudin, A. and P. Choi, *The Elements of Polymer Science & Engineering*. 2012: Academic Press.
34. Medina Jaramillo, C., et al., *Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer*. Starch-Stärke, 2015. **67**(9-10): p. 780-789.
35. Tharanathan, R., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future*. Trends in Food Science & Technology, 2003. **14**(3): p. 71-78.
36. Ruiz-Navajas, Y., et al., *Effect of chitosan edible films added with Thymus moroderi and Thymus piperella essential oil on shelf-life of cooked cured ham*. Journal of food science and technology, 2015. **52**(10): p. 6493-6501.
37. Bravin, B., D. Peressini, and A. Sensidoni, *Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products*. Journal of Food Engineering, 2006. **76**(3): p. 280-290.
38. Kalia, S. and L. Avérous, *Biopolymers: biomedical and environmental applications*. Vol. 70. 2011: John Wiley & Sons.
39. The, D.P., et al., *Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends*. Journal of Food Engineering, 2009. **90**(4): p. 548-558.
40. Skurtys, O., et al., *Food hydrocolloid edible films and coatings*. 2010: Nova Science Publishers.

41. Olatunji, O., *Classification of Natural Polymers*, in *Natural Polymers: Industry Techniques and Applications*, O. Olatunji, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 1-17.
42. Izydorczyk, M., S.W. Cui, and Q. Wang, *Polysaccharide gums: structures, functional properties, and applications*. Food carbohydrates: Chemistry, physical properties, and applications, 2005: p. 293-299.
43. Lapasin, R., *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. 2012: Springer US.
44. Liu, Z., et al., *Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems*. Advanced drug delivery reviews, 2008. **60**(15): p. 1650-1662.
45. Renaud, M., M.N. Belgacem, and M. Rinaudo, *Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12348-12358.
46. Cha, D.S. and M.S. Chinnan, *Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004. **44**(4): p. 223-237.
47. Du, W.-X., et al., *Antimicrobial volatile essential oils in edible films for food safety*. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances", A. Mendez-Vilas (ed.), 2011: p. 1124-1134.
48. Clasen, C. and W.-M. Kulicke, *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*. Progress in polymer science, 2001. **26**(9): p. 1839-1919.
49. Wang, T., M.W. Nolte, and B.H. Shanks, *Catalytic dehydration of C 6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 548-572.
50. Kaplan, D.L., *Introduction to biopolymers from renewable resources*. 1998: Springer.
51. Wertz, J.-L., O. Bédué, and J.P. Mercier, *Cellulose Science and Technology*. 2010: EPFL Press.

52. Klemm, D., et al., *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
53. Richardson, S. and L. Gorton, *Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*. Analytica Chimica Acta, 2003. **497**(1): p. 27-65.
54. Silva, S.M., et al., *Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions*. Journal of colloid and interface science, 2008. **327**(2): p. 333-340.
55. Zhang, L.-M., *Cellulosic associative thickeners*. Carbohydrate Polymers, 2001. **45**(1): p. 1-10.
56. Sannino, A., C. Demitri, and M. Madaghiele, *Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications*. Materials, 2009. **2**(2): p. 353-373.
57. Biswal, D. and R. Singh, *Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer*. Carbohydrate Polymers, 2004. **57**(4): p. 379-387.
58. Wuestenberg, T., *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications*. 2014: John Wiley & Sons.
59. Yanniotis, S., et al., *Advances in Food Process Engineering Research and Applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
60. Cui, S.W., *Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications*. 2005: CRC Press.
61. Imran, M., et al., *Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films*. Carbohydrate Polymers, 2010. **81**(2): p. 219-225.
62. Villegas-Pañeda, X., et al., *Study of interactions between octyl- $\beta$ -d-glucopyranoside and the hydroxyethyl-cellulose biopolymer in aqueous solution*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014. **79**: p. 69-75.
63. El-Haddad, M.N., *Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018 c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution*. Carbohydrate polymers, 2014. **112**: p. 595-602.

64. Kalia, S. and M. Sabaa, *Polysaccharide Based Graft Copolymers*. 2013: Springer Science & Business Media.
65. Yaseen, E., et al., *Rheological properties of selected gum solutions*. Food Research International, 2005. **38**(2): p. 111-119.
66. Doi, Y., et al., *A ninety-day oral toxicity study of a new type of processed gum arabic, from Acacia tree (Acacia senegal) exudates, in F344 rats*. Food and chemical toxicology, 2006. **44**(4): p. 560-566.
67. Ali, B.H., A. Ziada, and G. Blunden, *Biological effects of gum arabic: a review of some recent research*. Food and Chemical Toxicology, 2009. **47**(1): p. 1-8.
68. Ahmed, A.A., et al., *Gum Arabic supplementation improved antioxidant status and alters expression of oxidative stress gene in ovary of mice fed high fat diet*. Middle East Fertility Society Journal, 2015.
69. Gabas, A., et al., *Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder*. Journal of Food Engineering, 2007. **82**(2): p. 246-252.
70. Gerola, A.P., et al., *The effect of methacrylation on the behavior of Gum Arabic as pH-responsive matrix for colon-specific drug delivery*. European Polymer Journal, 2016. **78**: p. 326-339.
71. Ma, F., A.E. Bell, and F.J. Davis, *Effects of high-hydrostatic pressure and pH treatments on the emulsification properties of gum arabic*. Food chemistry, 2015. **184**: p. 114-121.
72. Xiang, S., et al., *Gum Arabic-stabilized conjugated linoleic acid emulsions: Emulsion properties in relation to interfacial adsorption behaviors*. Food Hydrocolloids, 2015. **48**: p. 110-116.
73. Muniz, N.O., *Obtenção e caracterização de peças de alumina obtidas por impressão 3D jato de tinta*. 2015.

74. de FREITAS, A.B.R. and O.A. Cavalcanti, *Goma Guar como excipiente em matrizes hidrofílicas: avaliação do índice de hidratação*. Acta Farmaceutica Bonaerense, 2004. **23**: p. 334-338.
75. Achayuthakan, P. and M. Suphantharika, *Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(1): p. 9-17.
76. Thakur, V.K. and M.K. Thakur, *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry*. 2016: CRC Press.
77. Katzbauer, B., *Properties and applications of xanthan gum*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **59**(1): p. 81-84.
78. Palaniraj, A. and V. Jayaraman, *Production, recovery and applications of xanthan gum by Xanthomonas campestris*. Journal of Food Engineering, 2011. **106**(1): p. 1-12.
79. Rehm, B., *Microbial production of biopolymers and polymer precursors: applications and perspectives*. 2009: Horizon Scientific Press.
80. Garcia-Ochoa, F., et al., *Xanthan gum: production, recovery, and properties*. Biotechnology advances, 2000. **18**(7): p. 549-579.
81. Sandolo, C., et al., *Synergistic interaction of locust bean gum and xanthan investigated by rheology and light scattering*. Carbohydrate Polymers, 2010. **82**(3): p. 733-741.
82. Treviño-Garza, M.Z., et al., *Edible active coatings based on pectin, pullulan, and chitosan increase quality and shelf life of strawberries (Fragaria ananassa)*. Journal of food science, 2015. **80**(8): p. M1823-M1830.
83. Wertz, J.-L., J.P. Mercier, and O. Bédué, *Cellulose science and technology*. 2010: CRC Press.
84. Thakur, B.R., et al., *Chemistry and uses of pectin—a review*. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1997. **37**(1): p. 47-73.
85. Jones, D., *Pharmaceutical applications of polymers for drug delivery*. Vol. 15. 2004: iSmithers Rapra Publishing.

86. van de Velde, F., L. Pereira, and H.S. Rollema, *The revised NMR chemical shift data of carrageenans*. Carbohydrate Research, 2004. **339**(13): p. 2309-2313.
87. Van de Velde, F., et al., *The structure of  $\kappa/\iota$ -hybrid carrageenans II. Coil–helix transition as a function of chain composition*. Carbohydrate Research, 2005. **340**(6): p. 1113-1129.
88. Falshaw, R., H. Bixler, and K. Johndro, *Structure and performance of commercial kappa-2 carrageenan extracts: I. Structure analysis*. Food Hydrocolloids, 2001. **15**(4): p. 441-452.
89. Maria Blanco, C., *The Complete Idiot's Guide to the pH Balance Diet*. 2013: DK Publishing.
90. Gupta, R.K., *Polymer and composite rheology*. 2000: CRC Press.
91. Goodwin, J.W. and R.W. Hughes, *Rheology for chemists: an introduction*. 2008: Royal Society of Chemistry.
92. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*. Vol. 3. 1989: Elsevier.
93. Malkin, A.I., A.Y. Malkin, and A.I. Isayev, *Rheology: concepts, methods & applications*. 2006: ChemTec Publishing.
94. Massey, B.S. and J. Ward-Smith, *Mechanics of fluids*. Vol. 1. 1998: CRC Press.
95. Djordjevic, D., *Coextrusion*. Vol. 62. 1992: iSmithers Rapra Publishing.
96. Raju, K.S.N., *Chemical Process Industry Safety, 1e*. Tata McGraw-Hill Education.
97. Rao, M.A., *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications: Principles and Applications*. 2010: Springer.
98. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*. 1989: Elsevier.
99. Tabilo-Munizaga, G. and G.V. Barbosa-Cánovas, *Rheology for the food industry*. Journal of Food Engineering, 2005. **67**(1): p. 147-156.
100. Tanner, R.I., *Engineering rheology*. 2000: OUP Oxford.
101. Anusavice, K.J., *Phillips materiais dentários*. 2013: Elsevier Brasil.

102. Urban, C., *Development of fiber optic based dynamic light scattering for a characterization of turbid suspensions*. 1999: Herbert Utz Verlag.
103. Kalantar-zadeh, K. and B. Fry, *Nanotechnology-enabled sensors*. 2007: Springer Science & Business Media.
104. Tamime, A.Y., *Structure of Dairy Products*. 2008: Wiley.
105. Padua, G.W. and Q. Wang, *Nanotechnology Research Methods for Food and Bioproducts*. 2012: John Wiley & Sons.
106. Chesworth, W., *Encyclopedia of Soil Science*. 2007: Springer Netherlands.
107. Dobrovolskaia, M.A. and S.E. McNeil, *Handbook of Immunological Properties of Engineered Nanomaterials*. 2013: World Scientific.
108. Nishi, Y. and R. Doering, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition*. 2007: CRC Press.
109. Li, D., *Electrokinetics in Microfluidics*. 2004: Elsevier Science.
110. Wypych, F. and K.G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. 2004: Elsevier Science.
111. Marcotte, M., A.R.T. Hoshahili, and H. Ramaswamy, *Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature*. Food Research International, 2001. **34**(8): p. 695-703.
112. Kronberg, B., K. Holmberg, and B. Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*. 2014: Wiley.
113. Hui, Y.H. and F. Sherkat, *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set*. 2005: CRC Press.
114. Alves, L., et al., *Rheology of polyacrylate systems depends strongly on architecture*. Colloid and Polymer Science, 2015. **293**(11): p. 3285-3293.
115. Kjellin, M. and I. Johansson, *Surfactants from Renewable Resources*. 2010: Wiley.

116. Bueno, V.B. and D.F.S. Petri, *Xanthan hydrogel films: Molecular conformation, charge density and protein carriers*. Carbohydrate polymers, 2014. **101**: p. 897-904.
117. Kalapathy, U. and A. Proctor, *Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin*. Food chemistry, 2001. **73**(4): p. 393-396.
118. Pinheiro, A.C., et al., *K-carrageenan/chitosan nanolayered coating for controlled release of a model bioactive compound*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012. **16**: p. 227-232.