



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

João Osvaldo Silva Campos

**Estudo do comportamento reológico de estruturados de frutas com goma gelana como
gelificante**

Florianópolis

2024

João Osvaldo Silva Campos

**Estudo do comportamento reológico de estruturados de frutas com goma gelana como
gelificante**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Bruno A. M. Carciofi, Dr.
Coorientador: Prof. Paulo Henrique M. de Sousa, Dr.
Coorientadora: Jaqueline O. de Moraes, Dra.

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Campos, João Osvaldo Silva

Estudo do comportamento reológico de estruturados de frutas com goma gelana como gelificante. / João Osvaldo Silva Campos ; orientador, Bruno Augusto Mattar Carciofi, coorientador, Paulo Henrique Machado de Sousa, coorientador, Jaqueline Oliveira de Moraes, 2023.

106 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Goma gelana. 3. Estruturados de frutas. 4. Compressão uniaxial. 5. Superfície de resposta. I. Carciofi, Bruno Augusto Mattar. II. Sousa, Paulo Henrique Machado de. III. Moraes, Jaqueline Oliveira de. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

João Osvaldo Silva Campos

Estudo do comportamento reológico de estruturados de frutas com goma gelana como gelificante

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 04 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Paulo Henrique Machado de Souza, Dr. - Presidente - Universidade Federal do Ceará

Prof.(a) Maria Paulina E. N. da Mata, Dr.(a) - Membro Externo - Universidade Nova de Lisboa

Prof. Men de Sá Moreira de Souza Filho, Dr. - Membro Externo - EMBRAPA Agroindústria

Prof.(a) Alcilene R. M. Fritz, Dr.(a) - Membro Interno - Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof.(a) Jaciane Lutz Ienczak, Dr.(a)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2024.

Ao TODO

À minha esposa, por sua capacidade de acreditar e investir em nós. Aos meus filhos, por estarem me acompanhando em mais esta jornada. Aos meus pais, irmãos e irmãs. Minha origem.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade concedida.

Ao Departamento de Química e Meio Ambiente/Diretoria de Ensino do Instituto Federal do Ceará – Campus de Fortaleza, Departamento (DAQMA/DE – IFCE), pelo apoio que me concedido como estudante do programa de doutorado da CAPES.

Ao meu orientador, professor Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi, pela estima, respeito e paciência, pelo exemplo de competência, força e profissionalismo.

Ao meu coorientador, professor Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa, agradeço imensamente por toda orientação, dedicação, ensinamentos, paciência, confiança e pelo vínculo de amizade que foi criado desde épocas nas quais nos colocamos em posição oposta – ele como meu orientando durante sua formação como técnico em Química na antes ETFCE.

A minha amiga, não menos coorientadora do doutorado, Dra. Jaqueline Moraes, pela disponibilidade que me tem dedicado como seu orientando, pela sua paciência, aprendizado, orientações e pelas profícuas sugestões e auxílio nas correções dos capítulos deste trabalho.

À Dra. Raquel Simão por todo vínculo de amizade e companheirismo, conversas e conselhos, brincadeiras, incentivo e por toda parceria nas análises e trabalhos. Muito obrigado!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos no Brasil.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) por possibilitar o uso de seus laboratórios para realização das análises de textura. Em especial, aos pesquisadores Prof. Dr. Men de Sá, amigo e colega de IFCE; e ao Dr. Adriano Mattos que me orientou em minhas primeiras atividades desta tese.

Ao Laboratório de Frutos da Tecnologia de Alimentos – UFC por possibilitar o uso de suas instalações na preparação e realização das análises químicas.

As minhas amigas de doutorado Profas. Patrícia Mesquita e Otília Mônica que se disponibilizaram em me receber em Florianópolis durante o período de estágio, pela amizade, conselhos, paciência, conversas, aprendizados.

Aos meus colegas de trabalho e alunos por terem acreditado no meu projeto, e pela paciência que tiveram com minha pessoa em meus momentos de dificuldade.

Aos colegas do PROFI/UFSC pela companhia, companheirismo, conversas, por

todos os momentos de convivência.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

GRATIDÃO por tudo!!!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre
ombros de gigantes.”

(Issac Newton, 1675)

RESUMO

Foi apresentado um estudo sistemático das características físicas de hidrogéis a base goma gelana, com o objetivo de prever o comportamento reológico de sistemas estruturados mistos de frutas tropicais. Análises de compressão e APT foram úteis para revelar as informações sobre a influência do Cálcio, pH, sacarose e pectina nas gomas gelanas e em suas misturas. Para otimização do processo de preparo dos hidrogéis foi aplicado um delineamento composto central associado à metodologia de superfície de respostas, onde diferentes formulações foram elaboradas contendo as gomas gelanas HA/LA e os demais fatores. Dos fatores analisados, a variação da proporção entre gelanas HA/LA foi o que mais influenciou nas propriedades mecânicas dos géis. Interações entre as gomas gelanas, sacarose e pectina foram observadas, e confirmadas por FTIR-ATR. Os valores para os atributos de dureza e elasticidade obtidos com os estruturados das polpas de goiaba e manga se mantiveram dentro dos limites de máximo e mínimo obtidos com os hidrogéis, próximos aos valores máximos atribuídos para a otimização, e dos valores calculados pela função de desejabilidade. Com relação aos modelos preditivos, o esperado era que estes se confirmassem. Não foi possível, pois a dureza e elasticidade obtidas com as equações se apresentaram superiores aos valores reais obtidos com os estruturados de polpa de goiaba e manga. Apesar disso, os resultados possibilitam ser utilizados como indicadores do comportamento reológico de estruturados de goiaba e manga, e de outras frutas adicionadas das gomas gelanas HA e LA, e suas diferentes misturas.

Palavras-chave: Goma gelana; Estruturados de frutas; Compressão uniaxial; Análise do Perfil de Textura; Superfície de resposta, FTIR.

ABSTRACT

A systematic study of the physical characteristics of gellan gum-based hydrogels was presented, with the aim of predicting the rheological behavior of mixed structured systems made from tropical fruits. Compression and APT analyses were useful for revealing information on the influence of calcium, pH, sucrose, and pectin on gellan gums and their mixtures. As a means to optimize the process of preparing the gels, it was applied a central composite design associated with response surface methodology, in which different formulations were prepared containing the HA/LA gellan gums and the other factors. Interactions between the gellan gums, sucrose and pectin were observed and confirmed by FTIR-ATR. The values for the hardness and elasticity attributes obtained with the structured guava and mango pulps remained within the maximum and minimum limits obtained with the hydrogels, close to the maximum values assigned for optimization, and the values calculated by the desirability function. With regard to the predictive models, it was expected that they would be confirmed. This was not possible, as the hardness and elasticity obtained with the equations were higher than the real values obtained with the structured guava and mango pulp. Despite this, the results can be used as indicators of the rheological behavior of structured guava and mango, and other fruits with the addition of HA and LA gellan gums, and their different mixtures.

Keywords: Gellan gum; Structured fruits; Uniaxial Compression; Texture Profile Analysis; Response Surface; FTIR.

RESUMO EXPANDIDO

Introdução

A estruturação de frutas com agentes gelificantes é um processo inovador na área de alimentos com resultados promissores. Considerado de baixo custo por possibilitar o uso de frutas excedentes da produção durante o período de safra e frutas fora da classificação para a comercialização "in natura". Além disso, pode diversificar o consumo de lanches saudáveis e convenientes. Alimento estruturado é definido como aqueles delineados de acordo com um planejamento, geralmente empregando-se matérias-primas de baixo custo, fora de classificação para comercialização "in natura", excedentes de produção durante o período de safra, ou mesmo subprodutos de outras indústrias como, por exemplo, recortes de carnes, frango ou pescado, proteínas animais ou vegetais, com o uso de hidrocolóides que atuarão como agentes de liga, facilitando o corte e retendo umidade. Os estruturados de frutas são comuns em mercados de vários países da Europa e América Latina. A técnica consiste em adicionar a polpa da fruta algum agente texturizante, que pode ser qualquer dos polissacarídeos ou proteínas naturais, com a possibilidade de dispensar a adição de sacarose ou de qualquer outro polímero de baixa massa molar. Vários trabalhos têm relatado o uso de frutas testadas para a elaboração de estruturados e atualmente há uma ampla diversidade de hidrocolóides disponíveis para esse fim. Dos hidrocolóides, a goma gelana de alta (HA) e baixa acilação (LA) e suas misturas têm sido estudadas por apresentarem características, tais como: grande absorção de água, possibilidade de formação de géis com diferentes texturas, estabilidade química, fácil interação com outros sacarídeos e proteínas, rápida gelificação na presença de cátions, serem biodegradáveis e atóxicas. Os dados sobre a goma gelana HA, seu uso como agente texturizante de frutas, ou em concomitância com a goma gelana LA ainda são limitados. Sobre o assunto, os pesquisadores têm apresentado a influência de diferentes proporções das gelanas HA e LA no caráter dos géis, e como agente de estruturação. Um ponto forte a ser explorado é a interação entre as gelanas e os agentes de composição dos frutos. Pois pouco se sabe a respeito.

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver sistemas modelo com hidrogéis contendo GG de alta (HA) e baixa (LA) acilação para prever o comportamento reológico de estruturados mistos de frutas tropicais.

Metodologia

Os géis de goma gelana HA e LA foram preparados e analisados no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI)/Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A elaboração seguiu a um planejamento experimental tipo delineamento do composto central para avaliar as variáveis de entrada (gelanas, Cloreto de cálcio, pH, sacarose e pectina) de forma a investigar a influência sobre as respostas referentes ao teste de compressão unilateral e análise do perfil de textura. As concentrações das variáveis estudadas em porcentagem (g/100g de água) foram: gelanas (75HA/25LA, 50HA/50LA, 25HA/75LA), CaCl_2 (0,0735; 0,1102; 0,1470), sacarose (7,5, 10, 12,5), pectina (0,5, 1, 1,5). O pH dos hidrogéis foi ajustado para os valores entre 3,5 e 4,5 com o uso de tampão citrato. Para a elaboração dos hidrogéis, primeiro o Cloreto de cálcio foi dissolvido em água destilada ($25,0 \pm 2$ °C), seguido da adição das gomas gelanas, sacarose e

pectina, com homogeneização por 2 minutos seguindo-se de aquecimento a $90,0 \pm 2$ °C em micro-ondas doméstico (BRASTEMP, MODELO ATIVE, BRASIL) com potência de 750 W, durante 10 segundos. Após esta ação, o pH da mistura foi ajustado com adição de 5 mL de solução tampão citrato de sódio 0,1 M, homogeneizado e novamente aquecido por 10 segundos a $90,0 \pm 2$ °C. A mistura aquecida foi colocada em moldes cilíndricos de polietileno (diâmetro interno de 16 mm e capacidade volumétrica de 10 ml). Os moldes cilíndricos com os hidrogéis foram mantidos em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) antes de serem acondicionados por 24 horas a temperatura entre 5 e 8,0 (± 2 °C). Para as análises de compressão uniaxial e TPA, os géis foram retirados dos moldes e cortados no tamanho 16 mm x 16 mm. Os testes de compressão uniaxial e análise do perfil de textura foram realizados no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI)/Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com o analisador de textura TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, EUA), utilizando sonda de 50 mm de diâmetro denominada P/50 e célula de carga de 25 kg. Os dados foram tratados com auxílio do Advanced Texture Analysis Software, Stable Micro Systems: Texture Expert Exceed. Version 2.61. Estruturados de polpa de goiaba e manga foram elaborados com as gelanas nas misturas de 75HA/25LA, 50HA/50LA e 25HA/75LA, na concentração de 1g/100 g de polpa, e submetidos a análise do perfil de textura, no Laboratório de Biomassa – EMBRAPA Agroindústria, com o analisador de textura TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, EUA), nas mesmas condições anteriormente citadas. O resultado do APT, atributos dureza e elasticidade, foi usado para confrontar com os valores previstos dos mesmos atributos obtidos pelo modelo preditivo desenvolvido, utilizando os resultados da caracterização físico-química das polpas. As interações entre as gelanas HA e LA, sacarose e pectina foram averiguadas por Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier combinado com refletância total atenuada (FTIR-ATR) em espectrômetro da marca Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA. O pH e o Ca^{2+} de todas as amostras analisadas foi ajustado aos respectivamente valores de 3,5 e 30mM (o equivalente a 0,1102 % (p/p) de CaCl_2 por amostra). As análises ocorreram no modo de reflexão dentro da faixa de números de onda $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, com 10 varreduras por amostra, e resolução de 4 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

Como resultado da análise estatística foram identificados os fatores influentes na textura das amostras; determinado os fatores significativos de acordo com o impacto nas variáveis resposta; descartado condições não significativas do modelo; avaliado como cada variável independente contribuiu para o aumento ou redução das variáveis dependentes, bem como, procedido com a otimização via desejabilidade global. As formulações com menor proporção de gelana HA na mistura (HA25/LA75) obtiveram maiores valores médios para a dureza e módulo de Young, assim consideradas mais resistentes e firmes à compressão. Em contrapartida, os géis elaborados com maior proporção de HA (HA75/LA25) se mostraram mais deformáveis. O Cálcio, o pH e a sacarose influenciaram nas respostas de saída para ambos os métodos estudados, compressão e ATP. Assim, a variação maior ou menor dos valores destes fatores, seguiu-se de maior ou menor variação na dureza, deformação, módulo, firmeza e elasticidade concordando com a literatura. A influência da sacarose e pectina sobre as gelanas foi observada, e confirmada a presença de interações pelo FTIR-ATR. Os valores para dureza e elasticidade calculados pelo modelo preditivo foram confrontados com os resultados do APT dos estruturados das polpas de goiaba e manga. Estes se apresentaram bem superiores aos valores obtidos com os estruturados elaborados com as polpas, bem como, aos valores otimizados via desejabilidade global. Logo, não os confirmando. Tal discrepância pode ter ocorrido devido à complexidade da composição das polpas por possuírem mais integrantes,

além dos estudados. No entanto, este resultado é animador, pois os valores de dureza e elasticidade obtidos com os estruturados se mantiveram dentro dos limites de máximo e mínimo, e próximos aos valores máximos atribuídos na otimização, assim como aos valores calculados pela função de desejabilidade.

Considerações finais

Foi apresentado um estudo sistemático das características físicas de hidrogéis a base goma gelana, com o objetivo de prever o comportamento reológico de sistemas estruturados mistos de frutas tropicais. O objetivo principal não foi confirmado, todavia os demais resultados podem de ser aplicados para a predição do comportamento reológico de estruturados de goiaba e manga, e de outras frutas adicionadas das gelanas HA e LA, e suas diferentes misturas. Sendo assim, a continuidade dos estudos urge e os resultados vindouros melhorarão a compreensão da ocorrência das interações entre os constituintes das frutas e as gomas gelanas, considerando os fatores dentro das faixas de valores ótimo estudadas.

Palavras-chave: Goma gelana; Estruturados de frutas; Compressão uniaxial; Análise do Perfil de Textura; Superfície de resposta, FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química das gelanas	30
Figura 2	Esquema do processo de formação de géis	31
Figura 3	Mecanismo de dissolução/dispersão da goma gelana de baixa acilação em meio aquoso	31
Figura 4	Mecanismo de dissolução/dispersão da goma gelana de alta acilação em meio aquoso	31
Figura 5	Estrutura quaternária resultante entre correlação da gelana LA com outro hidrocolóide	32
Figura 6	Evolução do processo de gelificação, ligações cruzadas de caráter iônico e químico	33
Figura 7	Efeito da Mistura das gelanas HA e LA na tensão e deformação do gel	35
Figura 8	Efeito da adição de sacarose na tensão e deformação do gel de gelana ..	39
Figura 9	Modelo esquemático ilustrando possíveis estruturas binárias dos géis ...	41
Figura 10	Modelo esquemático da pectina	42
Figura 11	Fluxograma básico da elaboração e processamento dos estruturados	47
Figura 12	Géis de gelana HA (KELCOGEL LT-100) e LA (KELCOGEL)	48
Figura 13	Determinação da firmeza (módulo de Young) do gel a partir da fase inicial da relação tensão-deformação de um corpo de prova do gel de gelana, fase linear (elástica)	50
Figura 14	Estruturados de polpa de goiaba e manga	52
Figura 15	Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre a Tensão verdadeira dos géis	54
Figura 16	Superfície de resposta para variação da Tensão verdadeira: em função da sacarose com proporção HA/LA (A); e sacarose com concentração de Cálcio (B)	55
Figura 17	Superfície de resposta para variação da Tensão verdadeira: em função do pH com a concentração de Cálcio	56
Figura 18	Superfície de resposta para variação da Tensão verdadeira: em função da concentração de pectina com o pH (A); e pectina com a proporção HA/LA (B)	56
Figura 19	Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre a	

	Deformação verdadeira dos géis	58
Figura 20	Superfície de resposta para variação da deformação verdadeira: em função da concentração da pectina com o pH, proporção HA/LA e concentração do Cálcio (A), (B) e (D); concentração do Cálcio com a proporção HA/LA (C)	59
Figura 21	Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o módulo de Young dos géis	61
Figura 22	Superfície de resposta para variação do módulo de Young: em função da concentração da pectina com a proporção HA/LA	62
Figura 23	Superfície de resposta para gelana variação do módulo de Young: em função do pH com a concentração do Cálcio (A); e concentração da pectina com o pH (B)	62
Figura 24	Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o atributo Dureza dos géis	64
Figura 25	Superfície de resposta para variação do atributo Dureza: em função da concentração do Cálcio, do pH e concentração da pectina com a proporção HA/LA (A), (B) e (C)	65
Figura 26	Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o atributo Elasticidade dos géis	66
Figura 27	Superfície de resposta para os géis de gelana: (A) variação do Cálcio (X_2), (B) do pH (X_3) e (C) da pectina (X_5) em função da proporção HA/LA (X_1); (D) variação da pectina (X_5) em função da sacarose (X_4) – Elasticidade.....	67
Figura 28	Representações gráficas da função desejabilidade para as respostas Dureza e Elasticidade	69
Figura 29	Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com as gomas gelanas ..	72
Figura 30	Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com pectina, sacarose e misturas	72
Figura 31	Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com a gelana HA, pectina e misturas	73
Figura 32	Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com a gelana LA, pectina e misturas	74
Figura 33	Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com as gelanas, sacarose e mistura	74
Figura 34	Possível estrutura do gel gelana-açúcar	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição média de algumas frutas tropicais	24
Tabela 2	Principais hidrocolóides usados na indústria de alimentos	25
Tabela 3	Estudo da reologia de estruturados de frutas contendo hidrocolóides	27
Tabela 4	Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: Tensão _{verd.} (Pa)	54
Tabela 5	Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: Deformação _{verd.} (%)	57
Tabela 6	Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: módulo de Young (Pa)	60
Tabela 7	Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Dureza (N)	63
Tabela 8	Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Elasticidade (%)	66
Tabela 9	Resultados das análises físico-químicas das polpas de goiaba e manga	70
Tabela 10	Comparação entre os resultados obtidos via desejabilidade, equação modelo e análise dos estruturados de goiaba e manga	71

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	16
DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO	19
1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Frutas tropicais	23
2.2 Hidrocolóides e suas aplicações	24
2.3 Estruturados de frutas adicionados de hidrocolóides	26
2.4 Goma Gelana	29
2.4.1 Fatores que influem a gelificação	32
2.4.2 Efeito da concentração das gelanas – HA x LA	34
2.4.3 Efeito da concentração de íons mono e divalentes	36
2.4.4 Efeito da variação do pH	37
2.4.5 Efeito da concentração de álcoois (açúcares)	38
2.4.6 Efeito da presença de pectina	40
2.4.7 Efeito da presença de sequestrantes	44
2.4.8 Estruturados de frutas e goma gelana	44
2.4.9 Goma gelana: compostos bioativos e bioacessibilidade	46
3. MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1 Elaboração dos géis	47
3.2 Teste de compressão uniaxial	49
3.3 Análise do perfil de textura – APT	50
3.4 Delineamento experimental	51
3.5 Otimização via função desejabilidade	52
3.6 Confirmação do modelo estatístico proposto	52
3.7 Análises físico-químicas	53
3.8 Espectrometria com transformações de Fourier – FTIR	53
4. RESULTADOS	53
4.1 Propriedades mecânicas: teste de compressão uniaxial	53
4.1.1 Tensão verdadeira	53

4.1.2 Deformação verdadeira	57
4.1.3 Módulo de Young	60
4.2 Análise do perfil de textura – APT	62
4.2.1 Dureza	63
4.2.2 Elasticidade	65
4.2.3 Coesividade x Mastigabilidade	68
4.3 Otimização via desejabilidade	68
4.4 Confirmação do modelo estatístico proposto	70
4.5 Espectrometria com transformações de Fourier – FTIR	71
5. DISCUSSÃO	75
5.1 Compressão uniaxial	75
5.1.1 Tensão	75
5.1.2 Deformação	79
5.1.3 Módulo de Young	80
5.2 Análise do perfil de textura	80
5.2.1 Dureza	81
5.2.2 Elasticidade	82
5.3 Otimização via função desejabilidade	83
5.4 Confirmação do modelo estatístico proposto	84
6. CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	88
ANEXOS	100
ANEXO A – Fatores do planejamento experimental tipo delineamento do composto central e codificações de níveis	100
ANEXO B – Lista de experimentos do planejamento do tipo composto central	101
ANEXO C – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade	102
ANEXO D – Delineamento da análise das gelanas por FTIR	103
ANEXO E – Resultados dos ensaios de compressão uniaxial para os diferentes experimentos expressos como Tensão verdadeira (Pa), Deformação verdadeira e Módulo de elasticidade (Pa)	104
ANEXO F – Resultados dos ensaios de compressão uniaxial para os diferentes experimentos expressos como Dureza (<i>N</i>), Coesividade, Elasticidade e Mastigabilidade	105

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

Estudo do comportamento reológico de estruturados de frutas com goma gelana como gelificante

O QUE?

- Estima-se que muitas frutas são desperdiçadas no pós-colheita por não apresentar as características sensoriais, nutricionais e funcionais, e não cumprirem os padrões de qualidade necessária ao consumo. Por esse motivo, é premente criar alternativas de processamento para as mesmas, visando não só a manutenção da qualidade, mas também a redução de perdas pós-colheita resultando em melhor aproveitamento das frutas para serem consumidas como se estivessem “in natura”;
- Estruturados de frutas podem ser uma opção saudável e conveniente para o consumo. No entanto, atualmente não são encontrados comercialmente no Brasil;
- As gomas gelanas podem ser uma opção capaz de estruturar géis sólidos de frutas, porém a sua reologia é dependente da interação química com as diferentes composições das polpas de frutas, que precisam ser investigadas;
- A maioria dos estruturados de frutas usa apenas a goma gelana (GG) de baixa acilação (LA) e/ou ágar, alginato, kappa-carragena, quitosana e pectinas;
- Reduzida existência de trabalhos que avaliam o efeito das GG na presença de íons (Na^+ e Ca^{2+}), sólidos solúveis (sacarose), faixas de pH e pectina;
- Inexistência de sistemas modelo capazes de prever diferentes perfis de textura para os estruturados de frutas com goma gelana de baixa (LA) e alta acilação (HA).

O QUE HÁ SOBRE O ASSUNTO?

- Há poucos trabalhos na literatura sobre estruturados de frutas obtidos com as duas gelanas, de alta e a de baixa acilação;
- Há trabalhos que avaliam o efeito da goma gelana de baixa acilação na presença de íons (Na^+ e Ca^{2+}), sólidos solúveis (sacarose), diferentes faixas de pH e outro hidrocolóide (ágar, alginato, kappa-carragena, quitosana e pectinas).

HIPÓTESES?

- É possível elaborar sistemas modelo para frutas tropicais capazes de prever por superfície de resposta o comportamento reológico de estruturados mistos de frutas com LA e HA;
- Através da correção das quantidades de Ca^{2+} , ajuste do pH, sólidos solúveis (sacarose) e pectina em polpas de frutas ou sucos, é possível obter estruturados com características reológicas previstas pelo modelo gerado pela superfície de resposta.

CONTRIBUIÇÕES

- Com o desenvolvimento desse estudo, foi possível analisar a influência do Cálcio, pH, sacarose e pectina nos hidrocoloides goma gelana de alta acilação (HA) e goma gelana de baixa acilação (LA), e obter modelo otimizado via desejabilidade global que permite prever as características reológicas de estruturados de frutas. Com isso, obteve-se indícios de formulações desejadas pelo mercado consumidor.

1. INTRODUÇÃO

A estruturação de frutas com agentes gelificantes é um processo inovador na área de alimentos com resultados promissores. Considerado de baixo custo por possibilitar o uso de frutas excedentes da produção durante o período de safra e frutas fora da classificação para a comercialização "in natura" (GRIZOTTO *et al.*, 2005; BUAINAIN & BATALHA, 2007; CARVALHO, 2007; CARVALHO *et al.*, 2008). Além disso, pode diversificar o consumo de lanches saudáveis e convenientes.

Segundo definição de FIZMAN (1992), alimento estruturado refere-se àqueles delineados de acordo com um planejamento, geralmente empregando-se matérias-primas de baixo custo, oriundos de frutas que se encontram fora de classificação para comercialização "in natura", ou excedentes de produção durante o período de safra, ou mesmo subprodutos de outras indústrias como, por exemplo, recortes de carnes, frango ou pescado, proteínas animais ou vegetais, com o uso de hidrocolóides, que atuarão como agentes de liga, facilitando o corte e restando umidade, fatores estes que contribuirão para a melhoria da textura do produto final.

Os estruturados de frutas são comuns em mercados de vários países da Europa e América Latina. A técnica consiste em concentrar a polpa da fruta, seguida de adição de algum agente texturizante, que pode ser qualquer dos polissacarídeos naturais devido às suas propriedades físico-químicas (OSMALEK *et al.* 2014), com a possibilidade de dispensar a adição de sacarose ou de qualquer outro polímero de baixa massa molar (FREITAS, 1999).

Vários trabalhos têm relatado o uso de frutas testadas para a elaboração de estruturados e atualmente há uma ampla diversidade de hidrocolóides disponíveis para esse fim (COSTELL *et al.*, 1995; GRIZOTTO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2010; LINS *et al.*, 2010; DANALACHE *et al.*, 2015; LEAL *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2021; LEAL *et al.*, 2021). Dos hidrocolóides, a goma gelana de baixa acilação (LA) e alta acilação (HA) e suas misturas têm sido estudadas por apresentarem características, tais como: grande absorção de água, possibilidade de formação de géis com diferentes texturas, estabilidade química, fácil interação com outros sacarídeos e proteínas, rápida gelificação na presença de cátions, serem biodegradáveis e não apresentarem toxicidade (ANDERSON, BRYDON & EASTWOOD, 1988; MORRIS, NISHINARI & RINAUDO, 2012; LERSCH, 2014; LEVY, 2017).

Os dados ainda são limitados sobre a goma gelana HA, seu uso como agente texturizante de frutas, ou em concomitância com a goma gelana LA. Sobre o assunto, os pesquisadores têm apresentado a influência de diferentes proporções das gelanas HA e LA no caráter dos géis, e como agente de estruturação (EVAGELIOU, *et al.*, 2000; MAO, *et al.*,

2000;BRADBEER, *et al.*, 2014; DANALACHE, *et al.*, 2015; COSTA, *et al.*, 2019; COSTA, *et al.*, 2020; LEAL, *et al.*, 2021; COSTA, *et al.*, 2021). Um ponto forte a ser explorado é a interação entre as gelanas e os agentes de composição dos frutos. Pois pouco se sabe a respeito.

1.1 OBJETIVOS

Desenvolver sistemas modelo com hidrogéis contendo GG de baixa (LA) e alta (HA) acilação para prever o comportamento reológico de estruturados mistos de frutas tropicais.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e compreender o efeito das concentrações da goma gelana (HA e LA), Cálcio em íons Ca^{2+} , pH, sacarose (Brix) e pectina (em fibras) sobre a tensão de fratura e deformação, perfil de textura e microestrutura dos géis;
- Averiguar o valor da Análise do Perfil de Textura-APT para caracterização da textura do gel, em comparação com as informações obtidas nos ensaios clássicos de compressão;
- Propor sistema de modelo preditivo ajustado que descreva o comportamento reológico dos géis de gelana HA e LA;
- Caracterizar a polpa de frutas e/ou mistura de frutas quanto à umidade, atividade de água, íons Ca^{2+} , pH, sólidos solúveis (Brix) e pectina;
- Preparar estruturados de polpa de frutas com goma gelana (HA e LA) e avaliá-los considerando as características reológicas preditas pelo modelo proposto;
- Validar o modelo preditivo proposto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FRUTAS TROPICAIS

Frutas tropicais são aquelas que se desenvolvem em regiões de clima tropical (em temperaturas médias superiores a 22°C). São altamente perecíveis e muitas vezes rejeitadas pelo mercado devido a danos físicos, amadurecimento acelerado, deterioração e perda de sabor, que não permitem processamento posterior. Assim, para superar as perdas pós-colheita, essas frutas tropicais altamente perecíveis podem ser convertidas em produtos mais estáveis, com vida útil prolongada, aumentando assim seu valor econômico (LIM et al., 2021).

As frutas são importantes fontes nutricionais, que em geral têm como constituintes vitaminas, antioxidantes e sais minerais (MAIA *et al.*, 2007). O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo com uma produção total das principais espécies frutícolas, estimada em 43 milhões de toneladas em 2019. Deste total de frutas produzidas, acredita-se que o país desperdiça cerca de 30%. Entre os fatores que influenciam esse número, podem ser citados a ausência de estruturas para armazenamento, falta de logística, desconhecimento do produtor, uso de embalagens inapropriadas, transporte precário, entre muitos outros. Sendo assim, novas tecnologias e novos métodos têm grande potencial, de modo que possam aumentar a eficiência do processo de produção, diminuindo desperdícios e perdas durante a safra proporcionando a oferta dos frutos ou seus derivados por todo o ano de forma a conservar suas características nutricionais, de preferência sem adição de conservantes, aditivos ou corantes (MORORÓ, 2000; AGOSTINI-COSTA, ABREU & ROSSETI, 2003; CHITARRA & CHITARRA, 2005; CARVALHO, 2007; CARVALHO *et al.*, 2019).

A **Tabela 1** apresenta a composição de algumas frutas tropicais.

Tabela 1 – Composição média de algumas frutas tropicais “in natura”.

Composição	SS	pH*		ST	FA	Cálcio	Pectina
	°Brix a 20°C*	g/100g*			g/100g**	mg/100g**	g/100g***
Fruta	Mín. Permitidos	Mín.	Máx.				
Cajá	9	2,2	-	9,5	1,4	9	-
Caju	10	-	4,6	10,5	0,8	1	-
Goiaba	7	3,5	4,2	9	6,2	4	0,8-1,0
Mamão	10	4	-	10,5	1	22	0,7-1,0
Manga	11	3,3	4,5	14	1,1	8	0,2-0,4
Maracujá	11	2,7	3,8	11	0,5	5	0,5
Uva	14	2,9	-	15	0,2	9	-

(SS)-Sólidos solúveis; (ST)-Sólidos totais; (FA)-Fibra alimentar

* Instrução normativa Nº 1 de 7 de janeiro de 2000. Seção 1., p.54-58. Regulamento técnico geral para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta;

** Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO. 2ª ed.-versão 2 . Campinas: São Paulo, 2006;

*** CANTERI *et al.*, 2011.

2.2 HIDROCOLÓIDES E SUAS APLICAÇÕES

Os hidrocolóides podem ser de origem animal, vegetal, terrestre ou marinho, ou pela ação de microrganismos. São definidos como polissacarídeos ou proteínas de alto peso molecular que apresentam características hidrofílicas ou hidrofóbicas e propriedades coloidais com capacidade de produzir géis ao combinarem-se com o solvente apropriado. No processamento dos alimentos, os hidrocolóides são aditivos que exercem diversas funções, tais como: emulsificar, estabilizar, espessar, gelificar, além de servirem como agentes de suspensão, aumentando a capacidade de dispersão de gases em sólidos ou líquidos (FANI, 2021).

Suas funções no alimento dependem da composição química do hidrocolóide e do alimento, da combinação entre diferentes hidrocolóides e de suas concentrações. Os hidrocolóides que apresentam moléculas com pesos moleculares mais elevado e relativamente lineares formam soluções viscosas ou géis rígidos (DOSSIÊ GOMAS, 2015). Dentre os hidrocolóides, o amido e a gelatina são os mais conhecidos e os primeiros a serem utilizados. No entanto, diante das novas tecnologias de processamento, mudanças no estilo de vida moderno e da crescente conscientização da relação entre dieta e saúde, tem ocorrido uma crescente demanda pelo uso de novos hidrocolóides no processamento de refeições prontas e/ou produtos diferenciados, novos alimentos e ao desenvolvimento de alimentos com fibras e

com baixo teor de gordura. Em particular, numerosos ingredientes à base de hidrocolóides foram desenvolvidos especificamente para utilização como substitutos de gordura em produtos alimentícios (IMESON, 1992). Neste sentido, abre-se espaço para novos ingredientes e produtos. Alguns exemplos típicos de hidrocolóides usados em alimentos são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Principais hidrocolóides usados na indústria de alimentos.

(continua)

Tipos	Origem	Estrutura	Efeito	Aplicação
Goma acácia ou arábica	Seiva exsudada seca de galhos e troncos da árvore Acácia, da África subsaariana	Cadeias de galactose, L-ramnose, arabinopiranoose, ácidos glucurônicos e proteína	Estabilizante Emulsificante Espessante Fibra natural solúvel	Confeitos industrializados Encapsulantes de aroma Bebidas
Goma guar	Endosperma de sementes da leguminosa <i>Cyamopsis tetragonolobus</i>	1 galactose, 2 resíduos de manose	Espessante	Sorvetes e correlatos Congelados Molhos e temperos de saladas Rações
Goma de alfarroba	Endosperma de sementes da sempre-viva <i>Ceratonia siliqua</i>	1 galactose, 4 resíduos de manose	Espessante Gelificante (em blends)	Congelados Sorvetes e correlatos Rações Desodorizador de ar
Pectinas	Polpa de maçã ou casca de cítricos	Ácido galactopiranosulfurônico parcialmente esterificado com metanol	Espessante Gelificante	Geleias, doces Produtos lácteos ácidos Proteção de proteínas em produtos lácteos ácidos
Alginatos	Algas pardas (<i>Feofíceas laminaria</i>)	Ácido manurônico Ácido gulurônico	Espessante Gelificante	Sorvetes e congelados Produtos para massas Pasta de dentes, cosméticos
Carragenas	Algas vermelhas (<i>Rodofíceas kappaphycus e Eucheuma</i>)	Resíduos de galactose sulfatada e 3,6-anidrogactose	Espessante Gelificante	Sobremesas lácteas Leites achocolatados Sorvetes Molhos e temperos Sorvetes e congelados Pasta de dente, cosméticos Rações
Goma xantana	Biopolímero produzido pela fermentação industrial de um carboidrato da cultura do microrganismo <i>Xanthomonas campestris</i>	Glucose, ramnose e resíduos de ácido glucurônico	Espessante	Molhos e temperos Pasta de dente Pães Cosméticos Produtos agrícolas Tintas Perfuração de petróleo

Tabela 2 – Principais hidrocolóides usados na indústria de alimentos.

(conclusão)

Tipos	Origem	Estrutura	Efeito	Aplicação
Goma gelana	Biofermentação a partir do microrganismo <i>Sphingomonas elodea</i>	Glucose, ácido glucurônico e ramnose	Espessante Gelificante	Doces, geléias, gelatinas Bebidas Lácteos
Ágar-Ágar	Algas vermelhas (<i>Rhodospirillum rubrum</i> e <i>Gracilaria</i>)	Mistura de agarose e agaropectina	Espessante Gelificante	Doces de massas Geléias Ingredientes para cultivo microbiano

Fonte: adaptado de VARELA & FISZMAN, 2011; LERSCH, 2014; ZIA *et al.*, 2018; <https://www.quimica.com.br/alimentos-conheca-principais-hidrocoloides/>, visitado em 12/01/2021.

2.3 ESTRUTURADOS DE FRUTAS ADICIONADOS DE HIDROCOLÓIDES

A tecnologia adotada para o processo de estruturação das frutas envolve a alteração das propriedades reológicas da polpa de fruta, ou mix de polpas, utilizando hidrocolóides para a formação de um produto com textura modificada, que possui valor nutricional e energético elevados, sabor e textura apreciados, com tendência a apresentar vida útil prolongada. Este processo é conhecido e desenvolvido em vários países. Na Turquia, é conhecido como Pestil; no Irã, como Lavashak; na Índia, como Tandra; e nos EUA, pode ser encontrado em diferentes formatos, como por exemplo “fruit leather”, “designed foods”, “engineered food”, “restructured fruit”, “dried fruit” e “structured fruit” (GRIZOTTO *et al.*, 2005; LINS, 2010; PARN *et al.*, 2015).

No processo de estruturação das frutas é possível obter produtos apresentando diferentes características físico-químicas e propriedades reológicas, as quais serão definidas pelo hidrocoloide utilizado, ou mix de hidrocolóides, assim como, a fruta, ou mix de frutas usadas. Estas diferentes características e propriedades ocorrem em razão de interações existentes entre os hidrocolóides e as substâncias de composição das frutas em solução (FISZMAN & DURAN, 1992; MORITAKA *et al.*, 1999; LIANG *et al.*, 2006; LINS *et al.*, 2010; DANALACHE *et al.*, 2015; WIJAYA *et al.*, 2017). Sendo assim, os produtos estruturados de frutas podem ser apresentados em diferentes formatos, seu consumo pode se dar como apresentado ou pode ser usado como ingrediente para outras formulações.

O efeito do hidrocoloide nas características e propriedades reológicas dos estruturados de frutas tem sido objeto de estudo por pesquisadores, conforme apresentado na

Tabela 3. As características físico-químicas e o comportamento reológico desses géis podem ser medidos por métodos analíticos preestabelecidos (pH, Brix, atividade de água, sólidos solúveis e umidade) e por ensaios instrumentais de textura em equipamento que submete um corpo de prova a uma dada força e deformação (ensaio de compressão uniaxial) e simula a ação da mordida humana (análise do perfil de textura).

Tabela 3 – Estudos da reologia de estruturados de frutas contendo hidrocolóides.
(continua)

Fruta	Hidrocolóide	Caracterização	Resposta	Referência
Pêssego	<i>kappa</i> -carragena, goma de alfarroba e alginato outro constituinte: sacarose	compressão uniaxial	F _{máx} diminuiu com a adição crescente (10,0 – 40,0%) de polpa de pêssego aos géis de <i>kappa</i> -carragena e géis mistos de <i>kappa</i> -carragena e goma de alfarroba, com e sem sacarose. Para os géis de alginato, com a adição da sacarose houve aumento na F _{máx} no início do teste, seguido da redução deste parâmetro à medida que a polpa foi adicionada ao sistema.	FISZMAN & DURÁN(1992)
Abacaxi, manga e mamão	alginato e pectina de baixa metoxilação outros constituintes: glicose e glicerol	compressão uniaxial	Géis de manga se apresentaram mais rígidos que os géis de abacaxi, e o glicerol teve melhor desempenho como supressor de atividade de água. A sacarose adicionada nos géis influenciou na rigidez destes. Maior quantidade de sacarose, menor rigidez nos géis.	GRIZZOTTO <i>et al.</i> (2005)
Açaí, taperebá e mamão	alginato, pectina e gelatina	ensaios físico-químicos	A rigidez dos géis combinados apresentou tendência a aumentar com o aumento da concentração deste independente das combinações entre eles.	CARVALHO (2007)
Cupuaçu	gelatina e pectina de baixa metoxilação	ensaios físico-químicos	Os resultados demonstraram que para todas as combinações de hidrocolóides testadas, os géis apresentaram estrutura firme e sem pegajosidade.	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2010)

Tabela 3 – Estudos da reologia de estruturados de frutas contendo hidrocolóides.
(conclusão)

Fruta	Hidrocolóide	Caracterização	Resposta	Referência
Amora-preta	gelatinas comerciais	ensaios físico-químicos	Os resultados confirmaram que a tecnologia de estruturação possibilita uma maior vida útil para a polpa da fruta.	MARÇAL <i>et al.</i> (2014)
Manga	gelana (HA e LA)	análise do perfil de textura; microscopia eletrônica de criovarroredura	A relação LA/HA gelana influenciou nas propriedades de textura, microestrutura e aceitação sensorial de textura dos géis. Nas relações de LA/HA 75/25 e 50/50 ou somente LA, os géis apresentaram maior dureza e fragilidade; os restantes estudados apresentam uma estrutura mais macia com maiores valores de coesividade e elasticidade (LA/HA de 25/75 e apenas HA gelana). A microestrutura das barras de manga foi consistente com os resultados de textura. Do teste de preferência, a barra de manga mais apreciada em termos de textura foi aquela preparada com relação LA/HA de 25/75.	DANALACHE <i>et al.</i> (2015)
Acerola e seriguela	alginato, pectina e gelatina	ensaios físico-químicos	A A_w ↓ nos estruturados de acerola com maior concentração de pectina e menores concentrações de alginato e gelatina. Para os estruturados de seriguela a maior concentração de pectina não influenciou na A_w dos géis, independentemente das concentrações de alginato e gelatina utilizadas.	SANTOS <i>et al.</i> (2016)
Manga, acerola, cajá e caju	ágar- ágar e gelana (HA e LA)	análise do perfil de textura	Observaram que os hidrocolóides interagem diferentemente na textura das barras de frutas em relação a dureza e elasticidade, com a barra de gelana se destacando por ter apresentado maior dureza.	LEAL <i>et al.</i> (2017)
Banana e maracujá	gelana (HA e LA), κ -carragena e gelatina vegetal	ensaios físico-químicos	A presença dos hidrocolóides influenciou na retenção e bioacessibilidade dos compostos bioativos estudados.	SANTANA <i>et al.</i> (2018)
Goiaba	ágar, gelana (HA e LA)	análise do perfil de textura	A barra de goiaba formulada com ágar apresentou adesividade menor que a obtida por LA100/HA0, e maior que LA75/HA25 e LA50/HA50. Os consumidores preferiram a aparência e a textura das formulações contendo ágar, LA100/HA0 e LA75/HA25.	COSTA <i>et al.</i> (2020)

Fonte: elaborado pelo autor.

Neste contexto, pode-se ver que o processamento dos frutos tropicais por meio da estruturação com os novos hidrocolóides tem se tornado uma boa e promissora opção, já que estas frutas apresentam grande potencial para a produção e consumo dos estruturados devido a

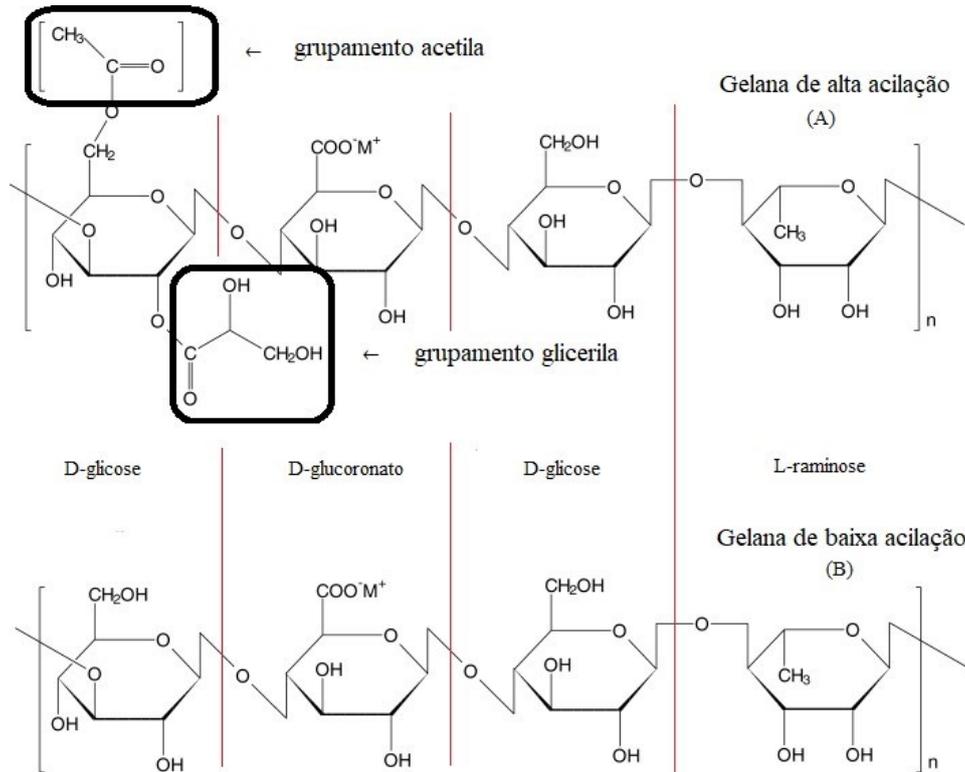
sua diversidade e sabores, quando na maior parte das vezes são consumidas apenas “in natura” ou processadas na forma de polpas e sucos (CARVALHO, 2007; COSTA, 2018).

2.4 GOMA GELANA

A goma gelana é um aditivo gelificante disponível comercialmente para uso em alimentos. Existe em duas formas, gelana HA e LA, e ambas apresentam capacidade de formar géis em concentrações notavelmente pequenas em comparação com outros hidrocoloides, como as carragenas, alginato, pectinas e gelatina. No entanto, a aplicação da goma gelana LA, depende da reatividade com sais contendo cátions. As propriedades da gelana que a tornam um polímero amplamente aplicável na indústria de alimentos e farmacêutica são: biocompatibilidade, atoxicidade, biodegradabilidade, não absorção intacta e sem indícios de fermentação significativa pela microbiota intestinal humana, resistência à elevada temperatura, capacidade de gelificação ionotrópica com formação de géis mecanicamente estáveis, e a capacidade de formar filmes que atuam como barreiras à absorção de óleo, não confere sabor e permite uma boa libertação de sabores (MORRIS *et al.*, 2012; AGGETT *et al.*, 2018; ZIA *et al.*, 2018).

Descoberta e isolada em 1978, a goma gelana é hoje comercialmente fornecida pela CP Kelco nos EUA e no Japão. A goma gelana de alta acilação, inicialmente conhecida como S-60 (PS-60), é obtida pela ação das bactérias *Sphingomonas elodea* (ATCC 31461) durante a fermentação aeróbia, em substrato contendo como fonte de carbono a glicose, nitrogênio e sais inorgânicos (KANG *et al.*, 1982; SWORN, 2000; NAMPOOTHIRI *et al.*, 2003; BAJAJ *et al.*, 2007; MORRIS *et al.*, 2012). Apresenta estrutura linear (**Figura 1**), de caráter aniônico, é um polissacarídeo de alto peso molecular (500.10^3 kDa), extracelular com resíduo de repetição constituído por 1,3- β -D-glicose, 1,4- β -D-ácido glicorônico, 1,4- β -D-glicose e 1,4- α -ramnose, nas frações molares de 1:2:1 (JANSSON & LINDBERG, 1983; MILAS *et al.*, 1990; GIBSON & SANDERSON, 1997).

O polímero de gelana de alta acilação (HA) contém aproximadamente 1,5 substituintes acila (L-gliceril e acetil) conforme cada repetição de tetrassacarídeo, ambos localizados na mesma molécula de glicose, com o primeiro substituinte localizado na posição 6, e o outro localizado na posição 2. Um grupo glicerato por cada unidade tetrassacarídica repetida e um grupo acetato para cada duas unidades repetidas, **Figura 1 (A)** (KUO *et al.*, 1986; CHANDRASEKARAN *et al.*, 1992).

Figura 1 – Estrutura química das gelanas.

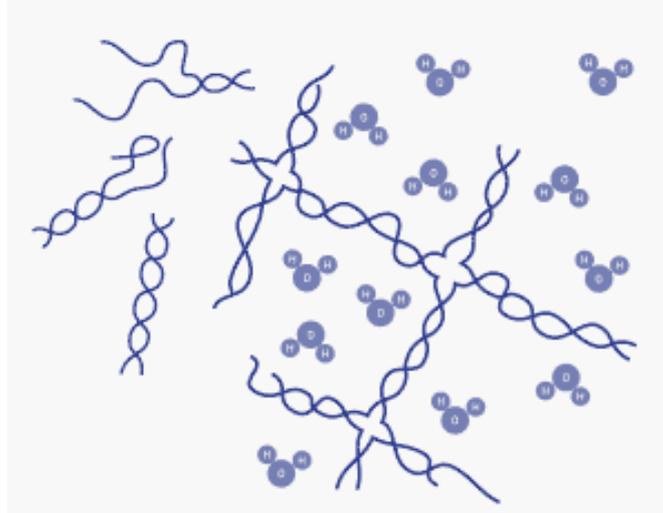
Fonte: Adaptado de HANS GRASDALEN & OLAV SMIDSROD, 1987.

Os substituintes podem ser removidos parcial ou completamente com hidrólise alcalina, originando o produto desacetilado, também chamado de gelana de baixo acetil, gelana baixa acilação (LA) ou Kelcogel® indicada para alimentos, **Figura 1 (B)** (KANG *et al.*, 1982; SANDERSON, 1990; MORRIS *et al.*, 2012; CPKELCO, 2007).

Após o processo de gelificação em água e arrefecimento, o polímero de gelana em sua forma linear e amorfa (estrutura primária) apresenta associações intramoleculares e intermoleculares originadas de pontes de hidrogênio, forças de atração de Van der Waals e ligações iônicas, que resultam na formação de uma estrutura secundária helicoidal (**Figuras 2, 3 e 4**), o que causa a formação do gel (PEREDA, 2005; TAKO *et al.*, 2016).

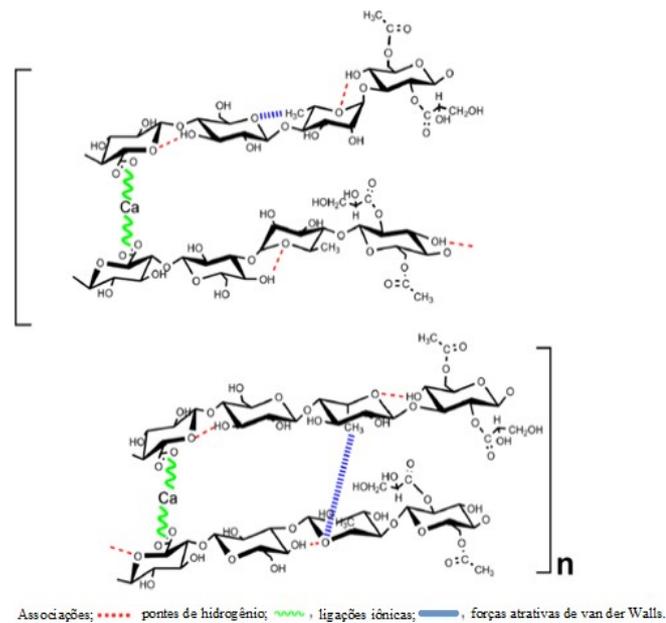
Uma estrutura terciária também pode ser observada. Esta estrutura é resultante de ligações entre duas cadeias de gelana idênticas, dispostas lado a lado originando a conformação de hélices duplas com três dobras no estado sólido, em consequência da redução das interações intramoleculares, e aumento das interações intermoleculares (TAKO *et al.*, 2016).

Figura 2 – Esquema do processo de formação de géis.



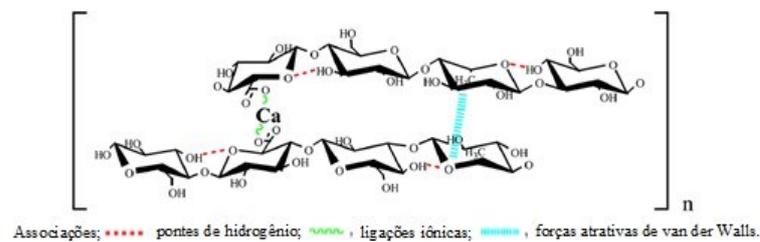
Fonte: PEREDA, 2005.

Figura 3 – Mecanismo de gelificação da goma gelana de alta acilação em meio aquoso.



Fonte: TAKO *et al.*, 2016.

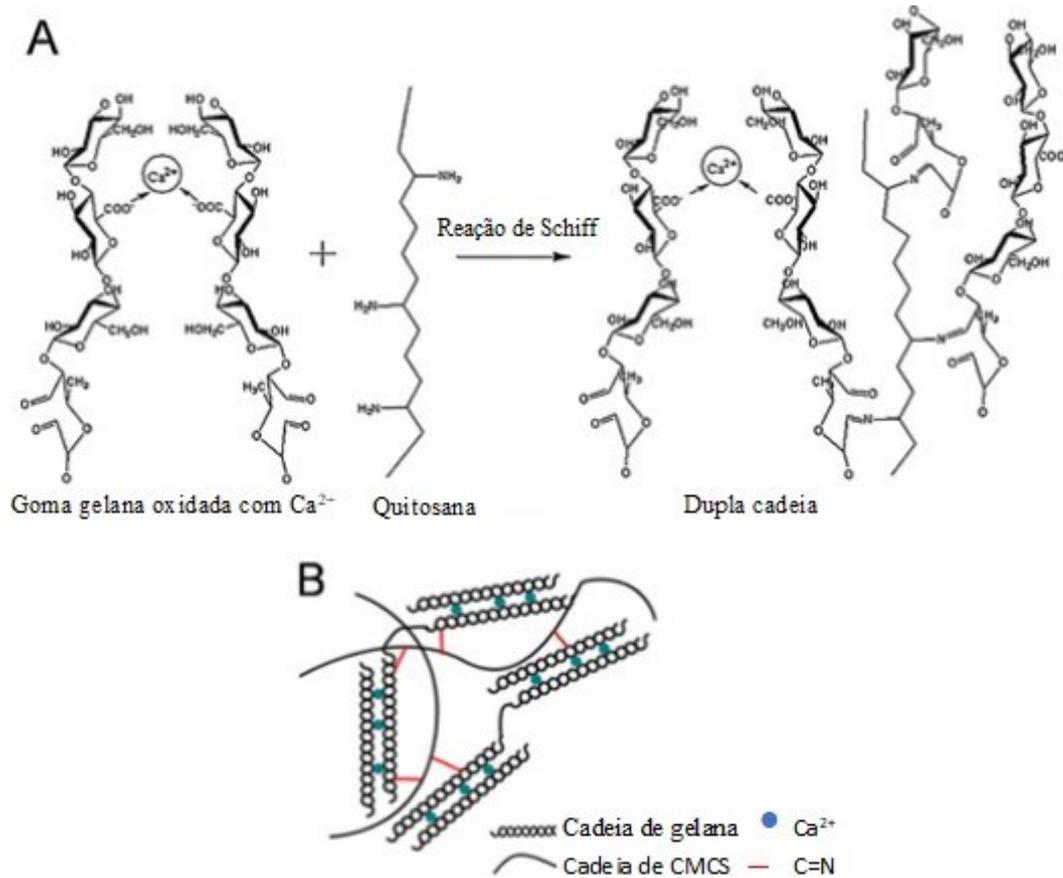
Figura 4 – Mecanismo de gelificação da goma gelana de baixa acilação em meio aquoso.



Fonte: TAKO *et al.*, 2016.

A estrutura quaternária é resultante da correlação entre gelana e outro hidrocolóide, resultando em características de naturezas distintas (TANG *et al.*, 1996; TAKO *et al.*, 2016), **Figura 5**.

Figura 5 – Estrutura quaternária resultante entre correlação da gelana LA com outro hidrocolóide.



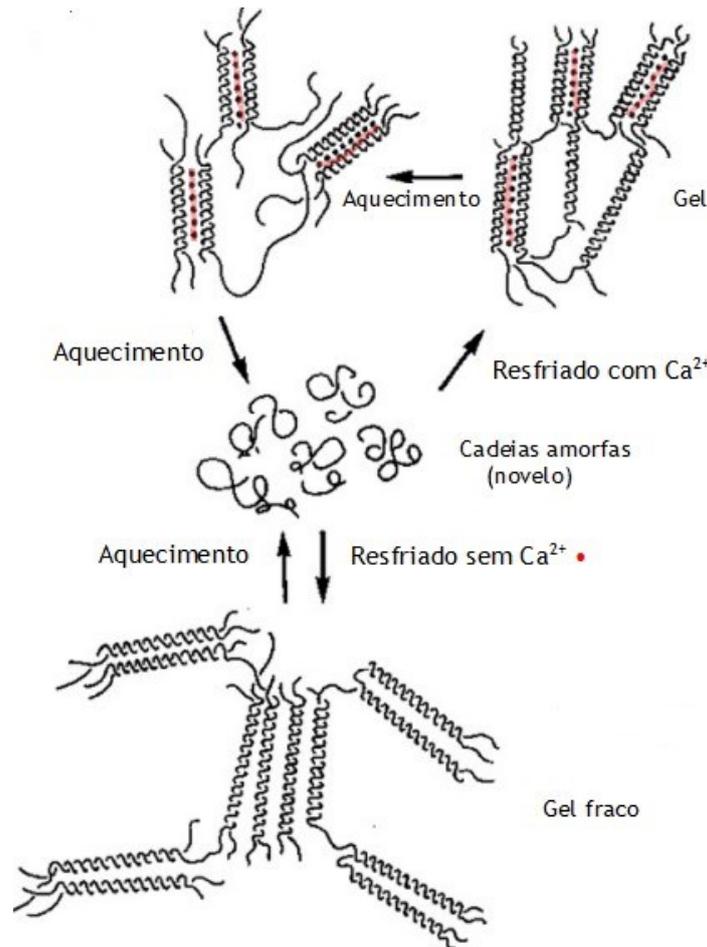
Fonte: adaptado de BACELAR *et al.*, 2016.

2.4.1 Fatores que influenciam a gelificação

À semelhança dos demais géis utilizados na indústria, a goma gelana pode ser prontamente dissolvida em água, aquecida, com a consequente gelificação após o resfriamento da solução, **Figura 6**. O processo de gelificação da goma gelana e suas características básicas têm sido extensivamente estudados e os resultados apresentados por alguns autores (RINAUDO & MILAS, 2000; MORRIS *et al.*, 2012). A gelificação das gelanas de baixa acilação (LA) e alta acilação (HA) está diretamente relacionada ao grau de

esterificação da goma, sendo esta propriedade química a responsável pela diversidade de géis a serem formados, com propriedades texturais que variam de macio e elástico em um extremo, ao duro e frágil no outro (GIBSON & SANDERSON, 1997; MORRIS *et al.*, 2012).

Figura 6 – Evolução do processo de gelificação, ligações cruzadas de caráter iônico e químico.



Fonte: Adaptado de MORRIS *et al.*, 2012.

De todas as propriedades mencionadas, a mudança da textura causada pela gelificação da goma gelana pode ser considerada como um processo crítico que precisa ser cuidadosamente ajustado ao gosto do consumidor, possivelmente com a seleção de hidrocolóides e/ou aditivos (SHARMA & BHATTACHARYA, 2014). Conhecer e compreender como a estrutura da goma gelana interage com os componentes do alimento é importante para definir a textura desejada do produto final. As propriedades texturais específicas da goma gelana são influenciadas pelo grau de acetilação e sua concentração no meio; presença e concentração de metais na forma

deíons mono e bivalentes, em particular o Ca^{2+} ; pela variação do pH; presença e concentração de álcoois, em particular a sacarose; e fibras.

2.4.2 Efeito da concentração das gelanas HA x LA

As propriedades mecânicas dos géis de gelana, como já mencionado, dependem do grau de acilação e da proporção entre as gelanas em uma mistura (HA/LA), afetando radicalmente as propriedades físicas, químicas, nutricionais, funcionais e sensoriais dos géis formados (SANDERSON, 1990; TAPIA *et al.*, 2008; COSTA, 2018).

Na gelana HA a presença de grupos acetil e gliceril evita a proximidade entre as cadeias destes polímeros e conseqüente formação de dupla hélice, dificultando a formação de agregado estrutural. Com a gelana LA, por possuírem os grupos acila em menor quantidade ou não os possuírem, apresentam formação enrolada/globular, assumindo a estrutura de dupla hélice coaxial (SANDERSON & ORTEGA, 1994; MAO *et al.*, 2000; CPKELCO®, 2005; PHILIPS & WILLIAMS, 2009; IMESON, 2010; MORRIS *et al.*, 2012; WUSTENBERG, 2015).

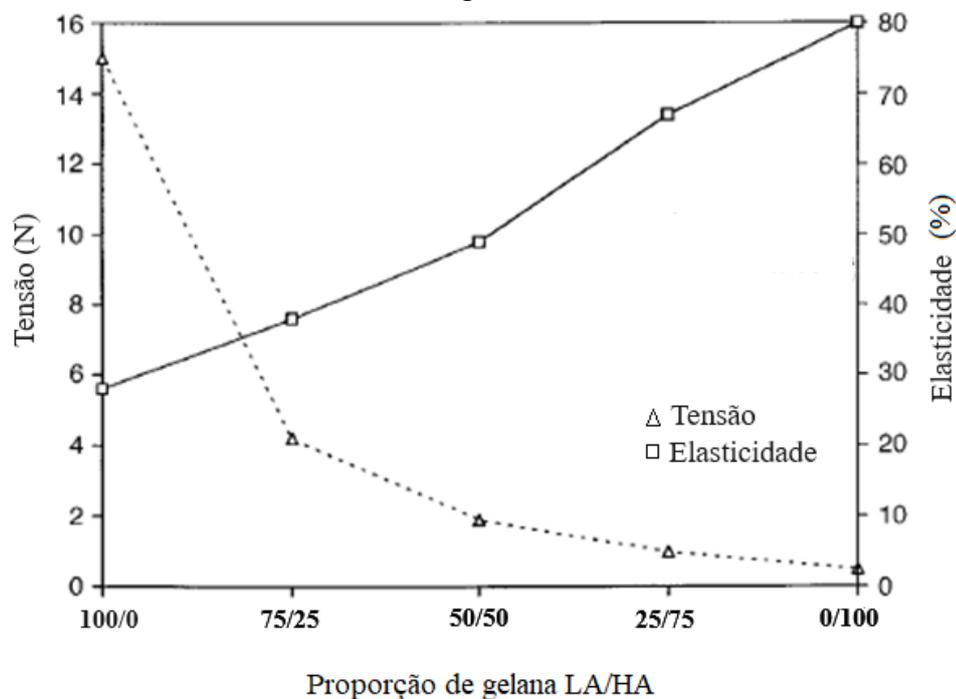
Segundo MORRIS *et al.* (1996) a desacetilação da gelana HA pode ser total, ou parcial com remoção progressiva dos grupos acetil e gliceril. Os géis originados podem apresentar distintas características físico-químicas com transições conformacionais separadas semelhantes às transições das gelanas HA e LA individuais.

Neste sentido, a combinação entre as gelanas HA e LA, ou gelana apresentando diferente grau de desacetilação, pode trazer características únicas para os géis. MAO *et al.* (2000) avaliaram géis de gelana com 1% LA/HA (p/p) em relação à água. Quando a razão LA/HA passou de 50/50 para 25/75, a elasticidade aumentou consideravelmente, demonstrando a influência da maior concentração da HA no gel. Este efeito na elasticidade também foi observado nos resultados obtidos com a relação LA/HA = 50/50 (**Figura 7**). Para a relação LA/HA = 75/25 os resultados obtidos com a tensão de fratura foram maiores. Demonstrando que as características reológicas da gelana LA tende a influenciar na mistura a partir da relação LA/HA de 50/50.

Propriedades texturais de gel de gelana HA (1%, p/p) e géis obtidos com as misturas de gelana, variando na proporção entre LA/HA (1%, p/p) foram estudados utilizando testes de compressão e medidas da capacidade de retenção de água (HUANG *et al.*, 2003). Os resultados demonstraram maior tensão de fratura nos géis mistos apresentando menor

proporção LA/HA (1%, p/p) do que nas amostras dos géis da gelana LA (1%, p/p). Os géis de gelana com maior proporção LA/HA (1%, p/p) apresentaram maior módulo de Young. Com estes resultados, foi observado que a capacidade de retenção de água das misturas foi maior para os géis com predominância da gelana HA (1%, p/p), refletindo tanto na estabilização do gel, quanto nos efeitos de desestabilização de grupos de glicerato posicionados em um dos resíduos de glicose em cada unidade repetida do tetrassacarídeo do gel da gelana HA.

Figura 7 – Efeito da mistura das gelana LA e HA no módulo de elasticidade e fragilidade do gel.



Fonte: Adaptado de SWORN *et al.*, 2000.

MATSUKAWA & WATANABE (2007) estudaram o mecanismo da gelificação e a mudança da rede estrutural durante o resfriamento de uma solução mista de HA e LA, utilizando medidas de viscoelasticidade dinâmica, medidas de absorvância diferencial entre as duas rotações de luz circularmente polarizada (dicroísmo circular-CD) e medições ressonância magnética nuclear - RMN. Segundo os autores, o mecanismo de gelificação e a mudança da estrutura da rede durante o processo de resfriamento da solução mista podem ser elucidados segundo as seguintes afirmativas:

- As cadeias de gelana HA formam hélices e agregados duplos, e estes por sua vez formam rede estrutural à temperatura de 72°C.

- O número de cadeias estruturais de gelana HA crescem gradualmente com o decréscimo da temperatura de 72°C para 25°C.
- As cadeias de gelana LA formam estruturas de alta ordem à temperatura de 25°C.

Em outro estudo, realizado por MAO *et al.* (2000), foi concluído que as cadeias de gelana HA e LA em uma mistura solução (50,0% cada), apresentam mudanças estruturais em suas respectivas temperaturas de transição de 75°C e 25°C. Os autores confirmam através dos resultados, indícios de que o processo de gelificação da gelana HA ocorre preferencialmente na formação cadeias de dupla hélice, predominando inclusive nas soluções mistas nas proporções de 50% para cada uma das gomas.

FUNAMI *et al.* (2008) demonstraram através de ensaios de microscopia de força atômica que durante o processo de gelificação da gelana HA, os grupamentos acil são os responsáveis pela inibição das associações inter-helicoidais. Segundo os autores, a redução da repulsão eletrostática ocorre devido às pontes de hidrogênio formadas que promovem a transição de sol a gel com a redução da temperatura, e estabilização da dupla hélice. Em resumo, os grupos L-gliceril presentes na gelana HA aumentam a estabilidade da dupla hélice por formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias de gelana participantes, que podem ser substituídas com a adição de um cátion e consequente alteração da orientação dos grupos carboxílicos, de fora para dentro da estrutura seguido da redução da força do gel e eliminação de histerese térmica.

Para as misturas de gelanas HA e LA, cada goma forma seu próprio tipo de estrutura tridimensional, não havendo a formação de estruturas intermediárias originadas de interação química entre as cadeias da gelana acilada e não acilada. A ausência de grupamento glicerato em sequências de seis ou mais unidades de repetição não altera o caráter da estrutura de “alta acila”, mas é suficiente para formação estável semelhante ao arranjo da gelana LA (MORRIS *et al.*, 2012).

2.4.3 Efeito da concentração de íons mono e divalentes

O processo de hidratação e gelificação das gelanas HA e LA ocorre de forma distinta. Para a gelana HA, a hidratação e gelificação não dependem da presença de íons cátions. Para a gelana LA este processo é considerado ionotrópico, o que significa que a presença de cátions é necessária para a formação da estrutura de hidrogel estável (LERSON, 2014). Assim, a quantidade e a natureza química dos cátions presente na solução também afeta no processo de

hidratação e gelificação da gelana LA. Por exemplo, cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) resultam numa gelificação mais eficiente do que os cátions monovalentes (Na^+ e K^+). Esse processo é conhecido como “crosslinking” iônico, como mostrado anteriormente nos esquemas das **Figuras 5 e 6** (MORRIS *et al.*, 2012; TAKO *et al.*, 2016).

Na presença dos íons monovalentes, o processo de gelificação ocorre devido principalmente à eliminação da repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos ionizados presentes nas cadeias da gelana LA. No caso dos cátions divalentes, a gelificação é derivada da agregação de gelanas LA que ocorre a partir de ligações químicas entre cátions divalentes e dois distintos grupos carboxílicos pertencentes às diferentes moléculas de ácido glucurônico (TAKO *et al.*, 2016).

EVAGELIOU *et al.* (2010) avaliaram a quantidade e a natureza química dos cátions monovalentes e divalentes K^+ e Ca^{2+} , e o impacto nas características reológicas dos géis de gelana e suas misturas. Concluíram que, menores concentrações de Ca^{2+} foram usados para produzir géis com as mesmas características reológicas quando comparado aos íons de K^+ . E concentrações crescentes de Ca^{2+} resultaram em menor força de fratura dos géis. Os valores de deformação de fratura para os géis formados com íons de K^+ e Ca^{2+} variaram em torno de 0,5 e 0,3 mM, respectivamente. No caso do uso dos dois íons em mistura, a tensão de fratura foi igual àquela obtida para os géis compostos apenas com o íon Ca^{2+} .

Em estudos realizados por MAO *et al.* (2000) foi observado o efeito do Ca^{2+} em sua forma iônica (2,0 a 80,0 mM), para diferentes concentrações totais de goma gelana (0,5, 1,0 e 1,5%), com as proporções entre HA/LA de 25/75, 50/50, 75/25 (p/p). Na proporção 50/50 os géis apresentaram resultados sinérgicos, com propriedades de textura semelhantes a outros géis alimentares (clara de ovo, gelatina, ágar e carragena).

2.4.4 Efeito da variação do pH

As gelanas HA e LA, individuais ou em suas misturas, formam géis entre pH 3,0 e 7,0. O pH ideal para a dissolução das gelanas é cerca de 3,6; ponto isoelétrico. Das gelanas, a gelana LA é mais sensível às mudanças de pH por dependerem de ligações iônicas entre seus grupos carboxílicos e um íon catiônico para a formação de gel. Assim, para pH inferior ao ponto isoelétrico, a quantidade de grupos carboxílicos ionizados se mostrará reduzida com consequente redução das ligações entre ácido glucurônico e íons Ca^{2+} . Em geral, valores de pH inferiores ao ponto isoelétrico resultam na redução da rigidez e até em perda da

capacidade de formação do gel em consequência da agregação molecular entre as diferentes cadeias de gelana LA. À medida que o pH do meio decresce ocorre aumento de protonização devido à presença de diferentes concentrações de H^+ . Para semelhantes situações, a gelificação pode ser beneficiada com o uso de tampão com efeito quelante e pela presença de íons Ca^{2+} , formando géis com reduzida histerese térmica (MAO *et al.*, 1999; PICONE & CUNHA, 2011; LERSCH, 2014; WUSTENBERG, 2015).

Segundo GIBSON & SANDERSON (1997), géis mistos com diferentes concentrações de HA e LA não apresentam variação de gelificação para valores de pH na formação de gel. Os pesquisadores observaram que a redução do pH de 7,5 para 4,0 pela adição de ácido cítrico não promoveu mudanças significativas na textura dos produtos em uma ampla gama de concentração das gomas.

2.4.5 Efeito da concentração de álcoois (açúcares)

Dos álcoois, a sacarose por ser um dos principais ingredientes na composição das sobremesas e produtos de confeitaria, tem sido foco de estudo de diversos autores, a fim de avaliar a alteração da textura dos géis pelo uso das gelanas e sua interação com este açúcar (BAYARRI, COSTELL & DURÁN, 2002; EVAGELIOU_b, *et al.*, 2010).

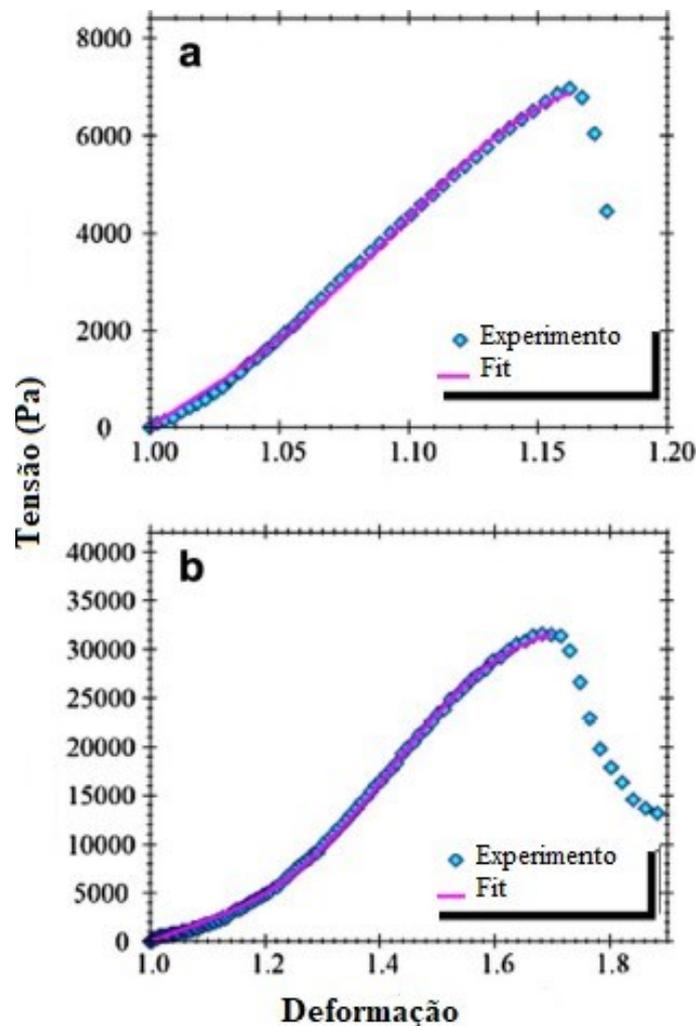
PAPAGEORGIU *et al.* (1994) estudaram o comportamento da gelana LA em soluções contendo sacarose e observaram variações crescentes na temperatura de gelificação e resistência mecânica do gel devido à adição de sacarose para concentrações entre 0 e 50% em solução, seguido de aumento na estabilidade térmica, redução no módulo de cisalhamento, e consequente alteração na textura do gel.

Por outro lado, GIBSON & SANDERSON (1997) reportaram que a textura do gel de gelana LA não variou com adições de até 40% (p/p) de sacarose. Porém, para concentrações de 60%, apesar de o gel se apresentar consistente, se tornou menos rígido, menos frágil e mais elástico (menor módulo de Young). Os autores ainda demonstraram que a substituição parcial da sacarose por qualquer um dos seus monossacarídeos, glicose ou frutose, produz géis mais duros do que aqueles obtidos somente com 60% de sacarose em solução.

Os géis de gelana LA produzem dois principais efeitos quando adicionados de açúcares. No primeiro caso, quando aos géis são adicionados de pelo menos 40% sacarose (p/p), se acredita que os efeitos relacionados à alteração da textura sejam resultado da inibição da formação de agregados de gelana durante o processo de gelificação, decorrente da formação de pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilas equatoriais dos açúcares com as

carboxilas da gelana. O resultado, é um aumento sistemático no módulo de Young (E), tensão (σ_T) e deformação (ϵ_H) de ruptura com o aumento da concentração de sacarose (**Figura 8**). Esse efeito é influenciado pelo tipo de açúcar. A sacarose, neste caso, apresenta efeito inibitório maior que a glicose, a frutose ou o xarope de milho, e a substituição parcial da sacarose pela frutose, ou glicose ou ainda pelo xarope de milho, é uma prática comum realizada quando a intenção é controlar a cristalização da sacarose em suas elevadas concentrações durante a elaboração de produtos de confeitaria (SWORN, 2000; MORRIS *et al.*, 2012).

Figura 8 – Efeito da adição de sacarose na tensão e deformação do gel de gelana.



a - 1,2 % em peso de gel de gelana LA sem adição de sacarose.

b - 0,8 % em peso de gel de gelana 60% de sacarose.

Fonte: Adaptado de MORRIS *et al.*, 2012.

O segundo efeito observado com a adição de açúcares em géis de gelana LA está relacionado ao aumento na concentração dos açúcares, e a possibilidade de se reduzir a

concentração iônica quando necessário para a otimização das propriedades do gel. Para concentrações de 40% (p/p) de açúcar, em relação a solução total, ocorre redução pela metade da necessidade de íons Ca^{2+} no meio para se obter um gel com o mesmo módulo elástico. E quando elevadas concentrações de sacarose são utilizadas (60%; p/p), 10 vezes menos Ca^{2+} pode ser utilizado na obtenção de gel com a mesma força (SWORN, 2000).

Quanto à goma gelana HA, pouco tem se estudado sobre os efeitos específicos dos açúcares com esta goma (HUANG *et al.*, 2004). Não obstante, a adição de açúcares no preparo dos géis de gelana HA com elevada acidez do meio, geralmente resulta em aumento na força necessária para quebrar o gel, pois estes géis apresentam alta elasticidade. As temperaturas de fusão também são afetadas, aumentam com o aumento da concentração de açúcar. Na presença de altos valores de sacarose (70-80%), a gelana HA apresenta viscosidade muito alta, mesmo quando quente, podendo dificultar nas operações de mistura e transporte. Este efeito pode ocorrer quando há pré-gelificação da mistura. Quando as HA são adicionadas em pequenas quantidades às gelanas LA, na formação de géis, o efeito de texturização pode ocorrer nas geleias.

Assim, a manipulação de misturas de açúcares para aperfeiçoar a textura, estabilidade e o custo são práticas padrão na fabricação de produtos com alto teor de sólidos como coberturas, esmaltes alimentícios, recheios e confeitos. Sendo assim, o efeito dos açúcares na mistura de gelanas podem influenciar o desempenho dos agentes gelificantes e devem ser investigados (SWORN, 2000).

2.4.6 Efeito da presença de pectina

Novas características reológicas podem ser conferidas ao gel a partir do uso da mistura de dois ou mais biopolímeros. Este sinergismo é observado para vários sistemas binários, incluindo pectina-alginato, galactomananos com polissacarídeos de conformações rígidas, como xantana, agarose, carragenas e goma de mostarda amarela. Nestas misturas, o sinergismo confere propriedades aprimoradas do gel a uma dada concentração de biopolímero ou gelificação sob condições nas quais os componentes individuais não gelificam, e ao variar as proporções de dois ou mais biopolímeros, é possível criar uma série de estruturas de gel (CUI, 2005).

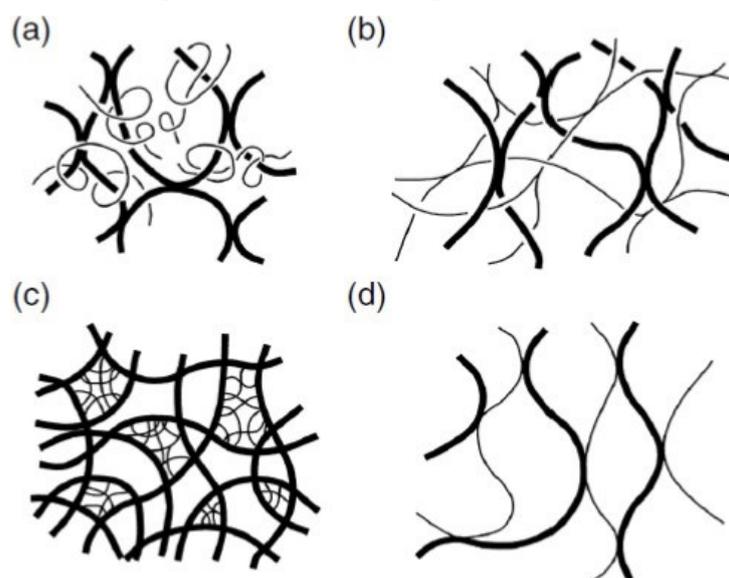
Geralmente, o comportamento de soluções poliméricas mistas é dominado pela entalpia das interações entre as distintas cadeias. Estas interações podem ser classificadas como eletrostáticas sinérgicas associativas, que ocorrem entre polímeros de carga oposta resultando na precipitação de um complexo coacervado, mas em alguns casos pode levar à formação de gel sob interações entre poliânion-polication. Menos comumente, junções associativas podem

ser formadas entre polímeros com a mesma geometria de cadeia, como se acredita ocorrer em misturas de alginato e pectina de baixa metoxilação, para baixo pH (MORRIS, 1990; MORRIS, *et al.*, 2012).

No entanto, na maioria dos outros casos as interações não são favoráveis e podem levar à exclusão mútua de cada componente do domínio polimérico. Estas interações são classificadas como segregativas, e os diferentes polímeros podem formar géis em fase dispersa.

Para uma melhor compreensão didática, as misturas e ou interações segregativas podem ser classificadas em quatro modelos esquemáticos básicos de estruturas de géis binários ou géis formados a partir de misturas binárias, ver **Figura 9**. Assim, a **Figura 9.a** mostra a associação de dois componentes com formação de rede polimérica de apenas um. A **Figura 9.b** representa o caso em que cada biopolímero se associa para formar redes independentes, as chamadas redes interpenetrantes. Para a maioria das misturas (**Figura 9.c**), muitas vezes ocorre alguma forma de mescla, formando géis separados por fases: neste caso, cada biopolímero gelifica independentemente, restringindo-se a fases discretas e espacialmente separadas. E finalmente, se um biopolímero se liga a outro, forma-se um novo tipo de rede acoplada, como mostrado na **Figura 9.d** (MORRIS, 2006; MORRIS, *et al.*, 2012).

Figura 9 – Modelo esquemático ilustrando possíveis estruturas binárias dos géis.



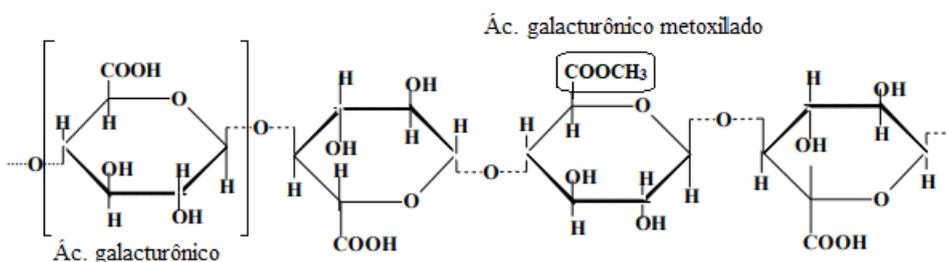
- (a) rede de polímero único contendo um segundo polissacarídeo;
- (b) rede com dois polímeros se interpenetrando e estruturas independentes;
- (c) rede com separação de fases;
- (d) rede com dois polímeros ligados na formação de nova estrutura.

Fonte: Adaptado de MORRIS *et al.*, 2006.

Dos polímeros comumente encontrados na natureza que formam interações desejadas ou não, as pectinas estão presentes como constituintes naturais dos vegetais, ou terem sido adicionadas para modificar a textura, criar estruturas compostas ou controlar a sinérese. As aplicações das pectinas e seu comportamento em combinação com outros biopolímeros são discutidas (CUI, 2005; SILVA & RAO, 2006).

As pectinas são fibras dietéticas aniônicas solúveis em água que possuem variados graus de metoxilação, os quais as classificam. Formam um grupo complexo de heteropolissacarídeos estruturais que contêm principalmente unidades de ácido D-galacturônico, unidos por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4) intercaladas por resíduos de (1 \rightarrow 2)-L-ramnose (**Figura 10**). Os grupos carboxila das unidades de ácido galacturônico são parcialmente esterificados por metanol, cuja extensão depende da origem e modo de extração da pectina (SILVA & RAO, 2006; PHILIPS & WILLIAMS, 2009).

Figura 10 – Modelo esquemático da pectina.



Fonte: adaptado de GAVA *et al.*, 2008.

As mais comuns, são as pectinas com grau de metoxilação (degree of methylation – DE) acima de 50%, chamadas de pectinas de alta metoxilação (ATM), que formam gel após aquecimento em soluções com concentração de açúcar superior a 55% e pH abaixo de 3,5. Nestas condições ocorre a formação de pontes de hidrogênio e forças hidrofóbicas de Van der Waals entre os grupos metoxil das cadeias, formando o gel. São usadas principalmente como agentes gelificantes em produtos à base de frutas, especialmente na fabricação de compotas, preparações de frutas para iogurtes e tortas, geleias, doces resistentes ao calor, estabilização de produtos de leite acidificados, sucos de frutas ou refrigerantes (IMERSON, 2010).

As pectinas que apresentam grau de metoxilação (DE) abaixo de 50% são denominadas de pectina de baixa metoxilação (BTM). Requerem a presença de íons, principalmente bivalentes como o Cálcio para a formação da estrutura de hidrogel estável.

Assim, o processo de gelificação é governado principalmente pela interação entre os íons pectinato e o Ca^{2+} , favorecido pela proporção e disposição dos grupos carboxila na cadeia da pectina e pela quantidade Ca^{2+} disponível, formando dobras entre as cadeias em consequência da incorporação dos cátions com subsequente neutralização das repulsões eletrostáticas existentes entre as carboxilas (ligação da caixa de ovos) (RICHARDSON *et al.*, 1997; IMERSON, 2010).

As pectina de baixa metoxilação (BTM) têm uso recomendado no preparo de géis com reduzido teor de sólidos solúveis e baixo valor calórico. As aplicações na indústria de alimentos são diversificadas, incluindo doces e geleias com baixo teor de açúcar, sobremesas lácteas, onde geralmente não é necessária a adição de Ca^{2+} , géis de frutas para uso em sorvetes, como coberturas de alimentos e como agentes espessantes de xaropes para conservas de frutas e vegetais, entre muitos outros (IMERSON, 2010; DOSSIÊ GOMAS, 2015).

Estudos têm demonstrado que os íons Ca^{2+} podem induzir associações ionotrópicas entre cadeias de alginato, gelana e pectina. Essas associações constituem as zonas de junção responsáveis pela formação do gel, conhecido popularmente como “modelo de caixa de ovos” (RAVANAT & RINAUDO, 1980; SANDERSON & ORTEGA, 1994; MORRIS *et al.*, 2012).

Estes estudos ajudam na compreensão do processo de gelificação entre alginato e pectina, pectina e gelana, no qual a presença de íons Ca^{2+} , ou outro metal bi ou trivalente, localizado entre os pares das cadeias de ambos os polímeros, formam junções diméricas altamente estáveis. Entre o alginato e a pectina, são formadas ligações entre poli-L-glucuronato (alginato) e de poli-D-galacturonato (pectina), em que as cadeias participantes adotam conformação de dupla dobra com os cátions Ca^{2+} ligados entre elas. Conjuntos maiores envolvendo mais cadeias e mais camadas de cátions ligados ao local podem ser construídos da mesma maneira, originando estrutura de dímeros estáveis (BRACCINI & PÉREZ, 2001; CURY *et al.*, 2014).

Tratando-se da interação pectina-gelana, CURY *et al.* (2014) determinaram por análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a presença de ligações ionotrópicas entre a gelana e a pectina. Segundo os autores, o aumento das concentrações de polímero na presença de cátions como agente reticulador promoveu aumento no tamanho do particulado. Segundo os autores, o aumento da quantidade de cátion no meio favoreceu o aumento das reações entre os polímeros, construindo uma estrutura polimérica homogênea, mais ramificada e compacta. Concluíram que apesar de desconhecerem a natureza da interação entre os dois hidrocolóides, esta poderia ser sinérgica. Desta forma, a conclusão foi atribuída a uma associação heterogênea entre grupamentos acil e acetil da gelana

HA com as regiões de éster metílico da pectina ATM ou da BTM. Na gelana LA, os resíduos glicosil podem se associar com as regiões de éster metílico da pectina ATM ou BTM.

Além da natureza das cadeias de gelana e pectina, a força do gel pode ser influenciada por outros fatores, tais como: concentração, razão da concentração de hidrocolóide, íons presentes, concentração de açúcar e pH.

2.4.7 Efeito da presença de sequestrantes

Agentes sequestrantes são compostos químicos que podem se ligar a íons metálicos em uma solução. Nos sistemas com baixo teor de sólidos, os íons de Ca^{2+} precisam ser removidos para permitir a hidratação da gelana na formação do gel. Principalmente quando se trata da gelana LA, que é mais suscetível a dureza da água. Isso é feito facilmente usando um sequestrante, como o citrato de sódio. Ao contrário do Cálcio, baixos níveis de íons sódio do sequestrante não inibem a hidratação. Quando a gelificação ocorre geralmente é provocada pelo resfriamento, às vezes, mas nem sempre é necessário adicionar íons de volta para obter uma gelificação ideal. Para produtos ácidos como compotas, geléias e confeitos, a acidificação da solução quente libera Cálcio que é ligado ao *citrato*³⁺ para aumentar a força do gel. Em resumo, a essência da tecnologia da goma de gel de KELCOGEL® é o controle do íon Ca^{2+} através do uso de sequestrantes (SANDERSON, 1990; MORRIS *et al.*, 2012; WUSTENBERG, 2015).

2.4.8 Estruturados de frutas com goma gelana

Uma das finalidades destinadas para a goma gelana tem sido como agente texturizante. Seu uso tem possibilitado à indústria alimentícia obter diversos novos produtos com uma diversidade de novas texturas, dentre estes, os estruturados de frutas. Estes produtos apresentam-se como alimento de conveniência, com suas características sensoriais se aproximando das frutas "in natura", e atributos texturais pertinentes de serem delineados à preferência dos consumidores.

SAHA & BHATTACHARYA (2010) elaboraram géis à base de suco de abacaxi usando gelana LA como agente gelificante. Diferentes concentrações da goma (0,5 a 3,0%), açúcar e/ou suco de abacaxi resultaram em diferentes forças de compressão para os géis, a qual aumentou com o aumento da concentração de gelana. A adição de açúcar influenciou na textura dos géis, tornando-os mais rígidos e quebradiços nas concentrações acima de 2,0% de goma

gelana. As amostras adicionadas de açúcar apresentaram características de relaxamento menores em comparação com as amostras elaboradas sem açúcar.

BANERJEE *et al.* (2013) investigaram géis à base de suco de cenoura usando a gelana LA e ágar, com e sem adição de sacarose. Géis de gelana apresentaram maior resistência à compressão que os géis de ágar, para as mesmas concentrações (1,0%, p/p), confirmando o melhor efeito gelificante da gelana em relação ao ágar. Concluíram que, diferentes texturas e atributos sensoriais de géis ricos em β -caroteno podem ser obtidos com suco de cenoura, gelana LA, com variação na quantidade de sacarose.

DANALACHE *et al.* (2015) avaliaram a textura, microestrutura e preferência dos consumidores em barras estruturadas elaboradas com 1 g de gelana/100 g de polpa de manga, variando a proporção de LA e HA. Os resultados obtidos permitiram separar as barras em dois grupos: barras apresentando maior dureza e fragilidade (100/0, 75/25 e 50/50 LA/HA), e barras que apresentam estrutura mais macia com maiores valores de coesão e elasticidade (25/75 e 0/100 LA/HA). A barra de manga composta com 25/75 (LA/HA) foi a preferida no teste sensorial.

TIWARI & BHATTACHARYA (2016) também desenvolveram estruturados à base de polpa de manga (0,0 - 40,0%) e gelana LA (1,0 - 2,0%, p/p). Os géis foram adicionados de açúcar (0,0 - 20,0%), sulfato ferroso (0,0 - 0,10%), pó de linhaça (0,0 - 10,0%) e concentrado proteico de soro de leite (0,0 - 5,0%). Das substâncias usadas na composição dos géis, somente a polpa de manga, açúcar e o sulfato ferroso afetaram as características reológicas dos géis.

Estruturados à base de goiaba foram formulados com ágar e gomas gelanas (LA/HA) por COSTA *et al.* (2020). Os autores identificaram a ocorrência de sinergismo entre as gelanas LA e HA na formação do gel. Géis formados com concentrações de 1:1 das gelanas apresentaram maior interação da polpa com as gomas na formação do estruturado, resultando em um produto mais firme. Identificaram também diferentes microestruturas nas barras de goiaba estruturadas com gelana LA e/ou gelana HA e ágar. O gel de gelana LA apresentou uma rede mais densa, compacta e forte, resultando em maior retenção de aromas. Enquanto, os géis das gelanas LA/HA apresentaram redes mais soltas e fracas, facilitando a perda dos voláteis. O gel de ágar apresentou comportamento intermediário entre os géis da gelana LA e aqueles com diferentes proporções entre as gelanas LA/HA, apresentando rede interconectada, mantida por ligações fracas, possuindo maior capacidade de liberação de compostos voláteis que os géis da goma gelana LA.

2.4.9 Goma gelana: compostos bioativos e bioacessibilidade

Estudos realizados têm mostrado outras potencialidades da goma gelana, como por exemplo, material de parede de encapsulante de bioativos. Desta forma, a gelana pode ser usada em várias formulações de medicamentos ou de suplementos alimentares, para liberação contínua de compostos (YILDIZ & KARATAS, 2018; PALUMBO *et al.*, 2020).

COSTA *et al.* (2019) analisaram a capacidade antioxidante, o teor de vitamina C e a bioacessibilidade “*in vitro*” de três formulações de pasta saborizante com percentuais diferenciados de polpa de frutas tropicais (cajá, murici com manga e pitanga), mel orgânico e goma gelana de baixa acilação (LA). Em todas as formulações os teores de vitamina C foram preservados, além de apresentarem ação antioxidante e bioacessibilidade. As amostras submetidas a análise sensorial apresentaram alta aceitabilidade quanto à impressão geral. As formulações elaboradas com polpa de murici, polpa de manga e mel (50:50:00) e polpa de pitanga e mel (90:10 e 0,6% de gelana) apresentaram baixa aceitabilidade quanto à impressão global.

Em outro estudo, COSTA *et al.* (2021) investigaram a potencialidade do estruturado de polpa goiaba quanto a bioacessibilidade “*in vitro*” da vitamina C, a atividade antioxidante total (TAA) e os polifenóis extraíveis totais (TEP). Utilizaram como agentes gelificantes o ágar e a goma gelana. Os resultados ilustraram uma rede de reticulação entre o ágar e a gelana de LA usadas no estruturado de polpa de goiaba. A análise da vitamina C da polpa e do estruturado revelou que esse composto permaneceu praticamente inalterado após a digestão gastrointestinal “*in vitro*” com maior percentual de bioacessibilidade. Os valores médios de TAA e TEP dos produtos estruturados foram próximos aos da polpa de goiaba, sem a interferência dos hidrocolóides usados, ágar e goma gelana.

NOOSHKAM & VARIDI (2021) avaliaram os efeitos das propriedades físico-químicas e digestibilidade de emulsões aquosa encapsulada com proteína isolada de soro de leite e goma gelana de baixa acilação contendo β -caroteno. Os hidrocolóides como encapsulantes, tornaram a emulsão contendo β -caroteno mais estáveis ao armazenamento, às mudanças de pH, força iônica, ciclos de congelamento-descongelamento e tratamento térmico, bem como, aumentaram a estabilidade da emulsão durante a digestão “*in vitro*”. Conforme os autores, a bioacessibilidade do β -caroteno foi significativamente afetada pelo processo de encapsulamento das emulsões, provavelmente em razão da espessa camada interfacial, alta viscosidade e carga negativa das emulsões correspondentes, com potencial poder de inibir a digestão das gotículas e a formação de micelas mistas.

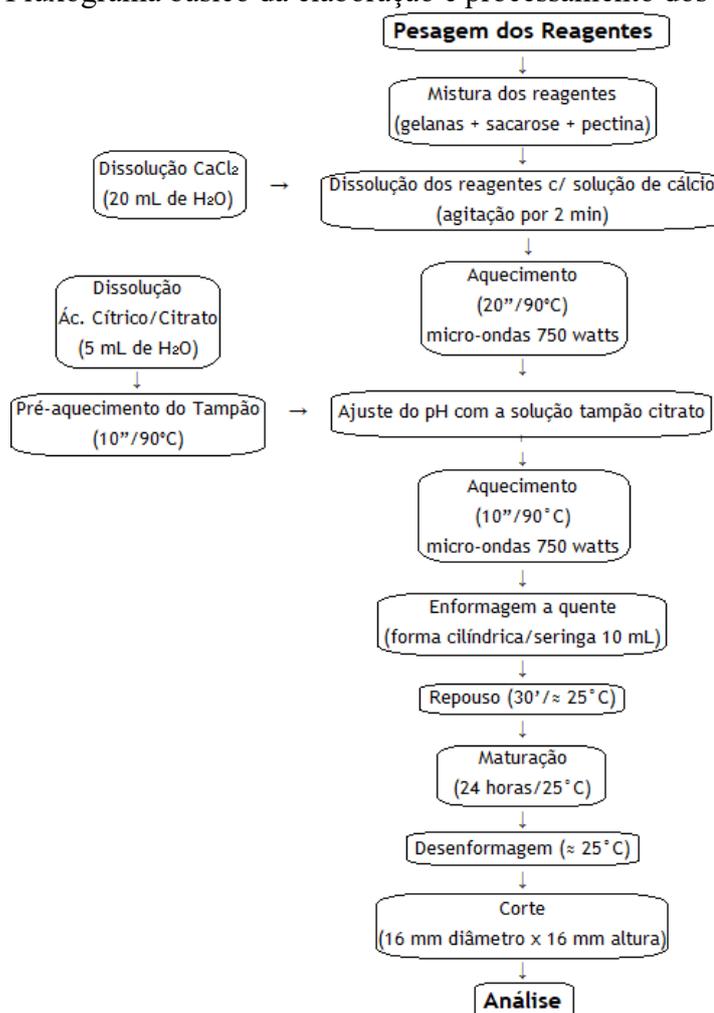
3. MATERIAL E MÉTODOS

Nas seções a seguir serão apresentadas as metodologias detalhadas que foram utilizadas para a concepção deste estudo e obtenção dos resultados que serão apresentados. Para melhor entendimento será apresentado um fluxograma prévio com as principais etapas de preparo das amostras.

3.1 ELABORAÇÃO DOS GÉIS

Os géis de goma gelana HA (KELCOGEL LT-100) e LA (KELCOGEL) foram preparados e analisados no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI)/Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), conforme apresentado no Fluxograma (**Figura 11**).

Figura 11 – Fluxograma básico da elaboração e processamento dos estruturados.



Obs.: ver concentrações dos reagentes na ANEXO A.

Fonte: elaborado pelo autor.

As concentrações de gelanas, sacarose, pectina e CaCl_2 seguiram o delineamento experimental apresentado no ANEXO A. O Cloreto de cálcio foi dissolvido em 20 ml de água destilada ($25,0 \pm 2^\circ\text{C}$) e à essa solução foram adicionadas as gomas gelanas, sacarose e pectina. Essa mistura foi dissolvida com bastão de vidro por 2 minutos. Após esta etapa, a mistura foi aquecida até $90,0 \pm 2^\circ\text{C}$ em micro-ondas doméstico (BRASTEMP, MODELO ATIVE, BRASIL) com potência de 750 W, durante 10 segundos, dissolvida com bastão de vidro e o processo em micro-ondas foi repetido. As temperaturas foram aferidas com termômetro a laser digital doméstico forno-freezer com capacidade de registrar temperaturas de -32°C a 390°C , e precisão de $1,5^\circ\text{C}$.

Figura 12 - Géis de goma gelana HA (KELCOGEL LT-100) e LA (KELCOGEL).



Fonte: elaborado pelo autor.

O pH da mistura foi ajustado, conforme o planejamento experimental, com solução tampão citrato de sódio 0,1 M aquecida previamente. O ácido cítrico e citrato de sódio, após pesados, foram dissolvidos em 5 ml de água destilada ($25,0 \pm 2^\circ\text{C}$), aquecida a $90,0 \pm 2^\circ\text{C}$ em micro-ondas durante 10 segundos e adicionada aos 20 ml restantes perfazendo um volume total de 25,0 ml. A mistura aquecida foi colocada em moldes cilíndricos de polietileno (diâmetro interno de 16 mm e capacidade volumétrica de 10 ml), deixada em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Após este período, foram armazenadas por 24 horas à temperatura de refrigeração (entre $2,0$ e $8,0 \pm 2^\circ\text{C}$), tempo necessário para o equilíbrio das reações responsáveis pela gelificação dos géis (**Figura 12**).

Após as 24 horas de maturação, os géis formados foram retirados dos moldes cilíndricos e cortados na dimensão de 16 x 16 mm, formando assim corpos-de-prova com dimensões definidas. Cada corpo-de-prova teve o pH averiguado antes da realização dos testes de compressão uniaxial e TPA, conforme metodologias descritas a seguir.

3.2 TESTE DE COMPRESSÃO UNIAXIAL

O teste de compressão uniaxial foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI)/Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com o analisador de textura TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, EUA), utilizando uma sonda de 50 mm de diâmetro denominada P/50 e célula de carga de 25 kg. O equipamento foi calibrado para 80% de deformação do corpo-de-prova com velocidade de 3 mm/s de compressão até colapso (MAO, TANG, & SWANSON, 2000; BAYARRI *et al.*, 2002). Os testes foram realizados em quintuplicatas à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Os dados tratados com auxílio do Advanced Texture Analysis Software, Stable Micro Systems: Texture Expert Exceed. Version 2.61. Os valores de tensão/deformação obtidos no analisador de textura foram corrigidos em tensão (σ_T) e deformação (ε_H) verdadeira, segundo as **Equações (1), (2), (3) e (4)**. A conversão objetiva serem consideradas as diferenças entre a área do corpo de prova no momento inicial do teste com a variação da área no decorrer e até o final do teste, já que o fator área muda conforme o andamento do teste, e assim, o comportamento do corpo de prova durante o ensaio será melhor descrito (TANG, TUNG & ZENG, 1996; MORESI & BRUNO, 2007; CALLISTER & RETHWISCH, 2012).

$$\varepsilon_E = \frac{H_0 - h}{H_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon_H = \ln(1 + \varepsilon_E) \quad (2)$$

$$\sigma_E = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

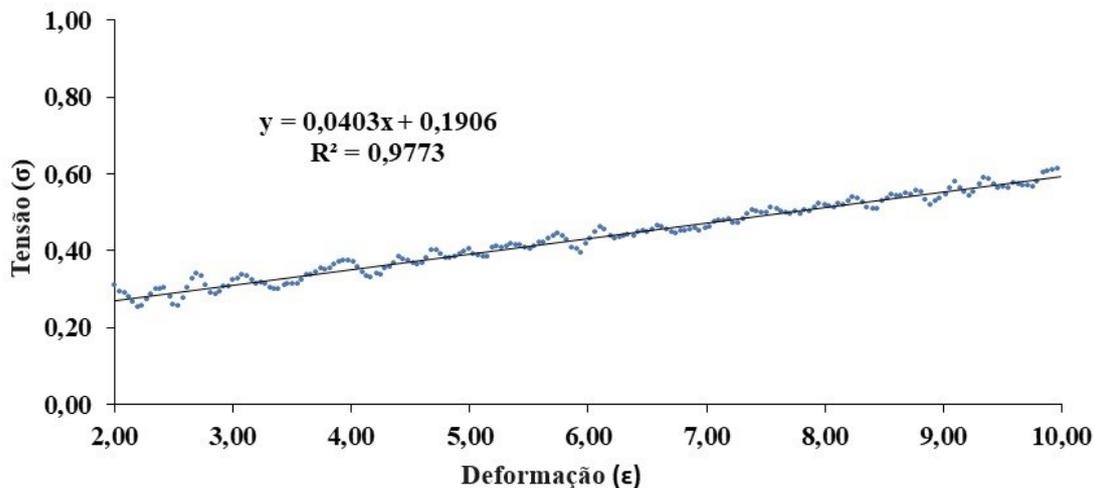
$$\sigma_T = \sigma_E(1 + \varepsilon_E) \quad (4)$$

Onde ε_E e ε_H são tensões de engenharia e reais; σ_E e σ_H são engenharia e deformação verdadeira;

H_0 e A_0 são o comprimento e a área de contato com a sonda, inicial;
 F e h → força compressiva aplicada e comprimento de cada amostra.

A Firmeza do gel foi caracterizada pelo Módulo de Young retirado da parte linear (linha de regressão) progressivamente mais longa da curva de tensão (σ_T) e deformação verdadeira (ϵ_H) para valores de deformação superior a 0,05%, e tensão inferior a 6,0% (SMIDSRØD, HAUG & LIAN, 1972; MAO, TANG & SWANSON, 2000), conforme **Figura 13**.

Figura 13 – Determinação da firmeza (módulo de Young) do gel a partir da fase inicial da relação tensão-deformação de um corpo-de-prova do gel de goma gelana, fase linear (elástica).



Onde: y = Tensão verdadeira; x = Deformação; R^2 = coeficiente linear
 Obs.: quanto mais próximo de zero for o coeficiente linear, maior a veracidade da Lei de Hooke
 Fonte: CALLISTER & RETHWISCH, 2012.

3.3 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA

A Análise do Perfil de Textura foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI)/Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com Analisador de Textura modelo TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, EUA) utilizando sonda de 50 mm de diâmetro denominada P/50 e célula de carga de 25 kg, dupla compressão de 80% da deformação da altura e 3 segundos entre as duas compressões (BAYARRI *et al.*, 2002). Os dados foram tratados pelo Advanced Texture Analysis Software, Stable Micro Systems: Texture Expert Exceed. Version 2.61. Os testes foram realizados em sextuplicatas em temperatura ambiente ($25 \pm$

2°C). Os parâmetros obtidos nesta análise foram: dureza (N), coesividade (adimensional), elasticidade (adimensional) e mastigabilidade (dureza x elasticidade x coesividade) (N).

3.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado um planejamento experimental tipo delineamento do composto central para avaliar as variáveis de entrada (gelanas, Cloreto de cálcio, pH, sacarose e pectina) de forma a investigar a maior influência sobre as respostas referentes ao teste de compressão unilateral e análise do perfil de textura. Os experimentos foram realizados em quintuplicata para cada amostra, e o método de preparação não foi alterado durante o desenvolvimento experimental.

Para a composição do planejamento experimental, consideram-se os fatores e a codificação dos níveis, conforme **ANEXOS A e B**.

A variável independente X_1 representa a proporção entre as gomas gelanas de alta (HA) e baixa acilação (LA). Os géis foram preparados alterando a concentração de hidrocolóide em cada mistura de goma gelana nas frações A(75:25) e B(25:75), de modo que o somatório das duas gomas foi sempre igual a 1% (m/m), em relação a 100g de água, para cada experimento (KOHYAMA *et al.*, 2021; PINHEIRO *et al.*, 2022). Os valores referentes aos demais fatores tiveram como base as concentrações médias encontradas nas frutas (BRASIL, 2000; TACO, 2006; CANTERI *et al.*, 2011).

A análise estatística permitiu identificar quais fatores influenciaram na textura das amostras; determinar os fatores significativos de acordo com o impacto nas variáveis resposta; descartar condições não significativas do modelo; e avaliar como cada variável independente contribuiu para o aumento ou redução das variáveis dependentes (MORRIS *et al.*, 2012). A relação entre cada uma das variáveis dependentes frente aos fatores foi aproximada pelo polinômio quadrático geral apresentado pela equação descrita no **ANEXO B**.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi aplicada às respostas de tensão verdadeira (σ_T), deformação verdadeira (ε_H), módulo de Young, dureza, coesividade, elasticidade e mastigabilidade (dureza x elasticidade x coesividade), com o auxílio do software *Statistica*® 10.0 (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

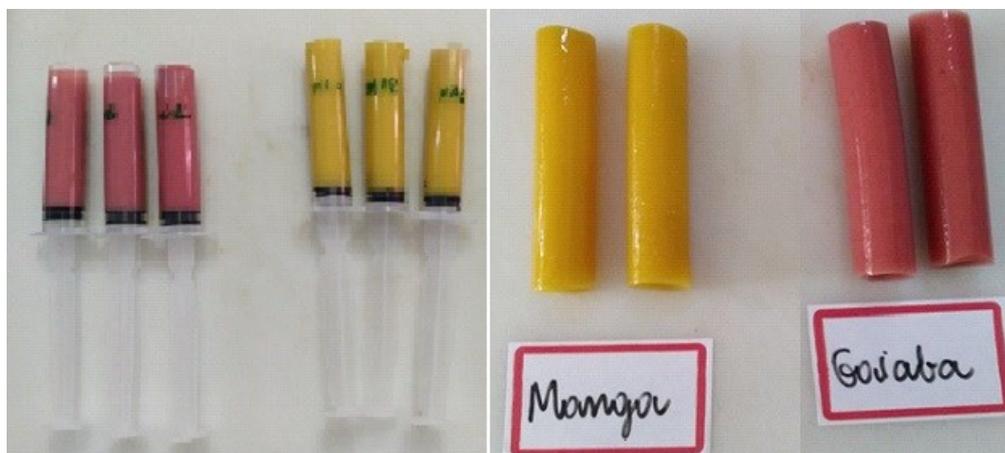
3.5 OTIMIZAÇÃO VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

Para a análise de desejabilidade global foi utilizado o software *Statistica*® 10.0, utilizando uma grade de 40 pontos para cada uma das 5 variáveis independentes, com os valores das respostas calculadas nas possíveis combinações de níveis (40^5) para cada um dos fatores. A análise foi realizada somente para os valores máximos de dureza e elasticidade obtidos nos experimentos, e estes fixados em d_i igual a 1, e os demais considerados inaceitáveis ($d_i=0$). Os expoentes s e t foram igualados a 1. No ANEXO C pode ser visto as atribuições dos valores na otimização realizada.

3.6 CONFIRMAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO PROPOSTO

Para avaliar os modelos estatísticos ajustados determinados foi utilizado somente os atributos para dureza e elasticidade realizados com estruturados de polpa de goiaba e manga elaborados com as gelanas nas misturas de 75HA/25LA, 50HA/50LA e 25HA/75LA, na concentração de 1g/100 g de polpa (**Figura 14**). As análises de APT foram realizadas no Laboratório de Biomassa – EMBRAPA Agroindústria, com o analisador de textura TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, EUA), nas mesmas condições anteriormente citadas. Os resultados para as variáveis de saída foram confrontados com valores previstos pelo modelo, nos quais utilizou os valores obtidos das análises físico-químicas das polpas, para Cálcio, pH, Brix e pectina.

Figura 14 – Estruturados de polpa de goiaba e manga.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As polpas de goiaba e manga foram caracterizadas quanto os valores de pH e sacarose (graus Brix) conforme o Instituto Adolfo Lutz (2008).

O Cálcio foi determinado segundo o Manual de Métodos Analíticos Oficiais (MAPA, 2017), e a quantificação dos teores de pectina seguiu a metodologia adotada por MUNHOZ *et al.* (2010), adaptadas.

3.8 ESPECTROMETRIA COM TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER (FTIR)

As interações entre as gelanas HA e LA, sacarose e pectina foram averiguadas no Laboratório de Tecnologia Química/IFCE-Campus de Fortaleza usando um Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier combinado com refletância total atenuada (FTIR-ATR) em espectrômetro da marca Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA. O pH e o Cálcio de todas as amostras analisadas foi ajustado aos respectivamente valores de 3,5 e 30mM (equivalente a 0,1102 % de CaCl₂ por amostra). As análises ocorreram no modo de reflexão dentro da faixa de 4000 – 600 cm⁻¹, com 10 varreduras por amostra, e resolução de 4 cm⁻¹ (CASSANELLI *et al.*, 2018). O procedimento de preparo das amostras acompanhou as etapas descritas pelo fluxograma conforme **ANEXO D**.

4 RESULTADOS

4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS: TESTE DE COMPRESSÃO UNIAXIAL

No **ANEXO E** estão apresentados os resultados obtidos com o teste de compressão.

4.1.1 TENSÃO VERDADEIRA

Na **Tabela 4** e **Equação (5)** estão apresentados os coeficientes do modelo estatístico ajustado contendo os termos e interações para tensão verdadeira (σ_v), considerando apenas os coeficientes de regressão significativos.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: Tensão_{verd.} (Pa).

Fator	Cód.	Coefficiente	Erro	Limites (±)
Média		20,964	0,499	1,587
Gelanas (g) Q	X ₁ ²	3,141	0,324	1,031
Cálcio (g) Q	X ₂ ²	-1,322	0,324	1,031
Sacarose L	X ₄	-1,185	0,353	1,122
Interações				
Cálcio e pH	X ₂ X ₃	2,773	0,432	1,375
pH e Pectina	X ₃ X ₅	-1,397	0,432	1,375

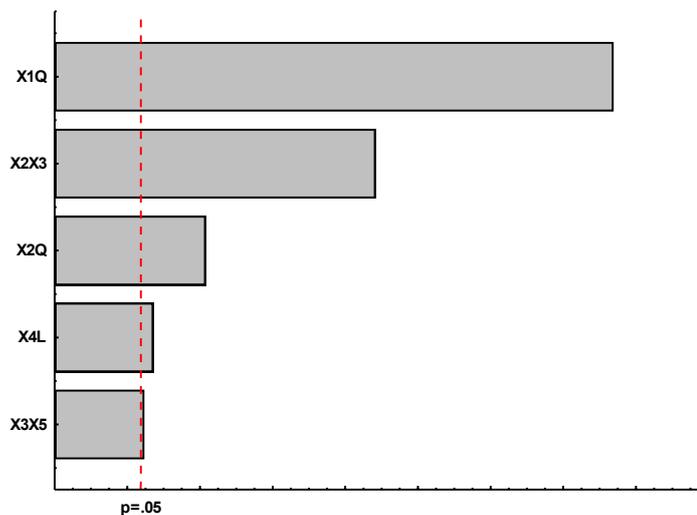
L e Q, linear e quadrático respectivamente; Var.: Tensão Verdadeira (Pa);
 $R^2 = 0,6561$; Adj: 0,5845; MS Puro Erro =2,9857
 Fonte: elaborado pelo autor.

$$\text{Tensão} = 20.964 + 3.41.X_1^2 - 1.322.X_2^2 - 1.185.X_4 + 2.773.X_2X_3 - 1.397.X_3X_5$$

(5)

De acordo com os resultados obtidos, o modelo explica 65,61% da variância (R^2) em torno da média dos resultados, demonstrando como os termos X_1^2 , X_2^2 , X_4 e as interações X_2X_3 e X_3X_5 influenciam na tensão dos géis, apresentado pelo gráfico de Pareto (**Figura 15**), sendo que os valores mínimos e máximos para esta variável são 11,393 e 36,240 Pa (conforme **ANEXO E**).

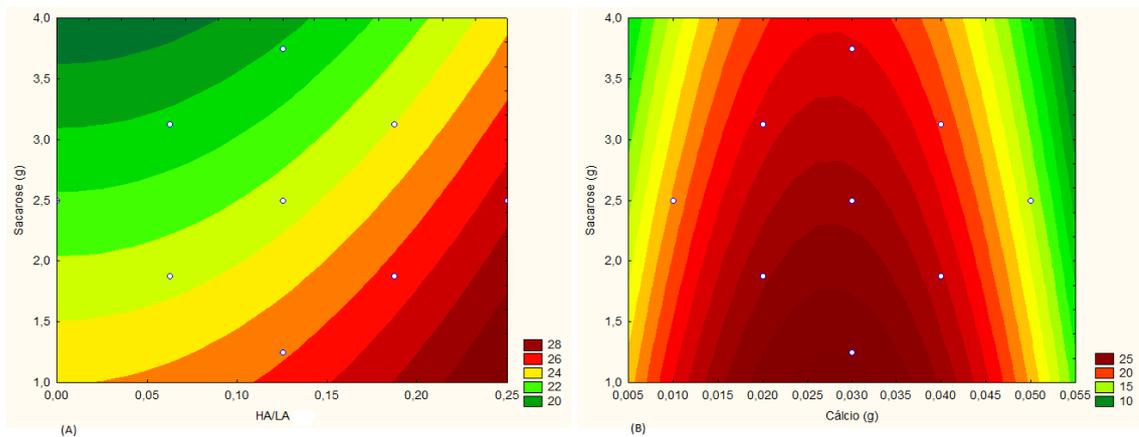
Figura 15 – Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre a Tensão verdadeira dos géis.



Fonte: elaborado pelo autor.

A sacarose (X_4) se mostrou mais importante (coeficiente linear) que os demais fatores estudados, e qualquer aumento em sua concentração contribui para reduzir o valor da tensão do gel. As linhas de contorno da **Figura 16 (A)** mostram que os pontos de máximo se encontram na combinação de baixa proporção HA/LA e baixas concentrações de sacarose.

Figura 16 – Superfície de resposta para variação da tensão verdadeira: em função da sacarose com proporção HA/LA **(A)**; e sacarose com concentração de Cálcio **(B)**.



a - a quantidade de gelana LA, em gramas, aumenta da esquerda para a direita, na proporção que a gelana HA diminui;

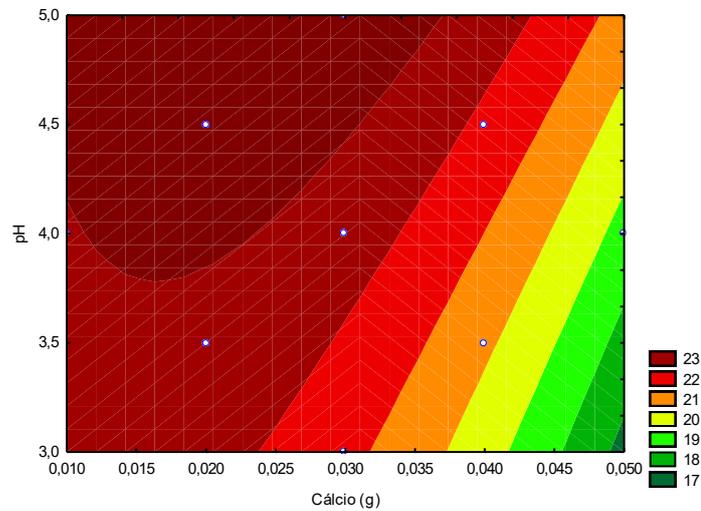
b - os valores das gelanas, pH e pectina estão fixos no ponto central segundo o delineamento usado.

Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao Cálcio, as linhas de contorno da superfície de resposta da **Figura 16 (B)** mostram que a concentração ótima correspondente aos pontos de máximo para a proporção HA50/LA50, está em torno de 0,030g/peso de amostra, a reduzidas concentrações de sacarose, e qualquer variação na concentração do Cálcio resulta na redução da tensão dos géis.

Na **Figura 17** pode ser observado que os pontos de máximo para tensão estão na combinação de baixos pH e baixas concentrações de Cálcio, e os menores resultados estão em altos pH e baixas concentrações de Cálcio e, altas concentrações de Cálcio com baixo pH. A interação X_2X_3 confirma a importância destes dois fatores no controle da tensão verdadeira dos géis.

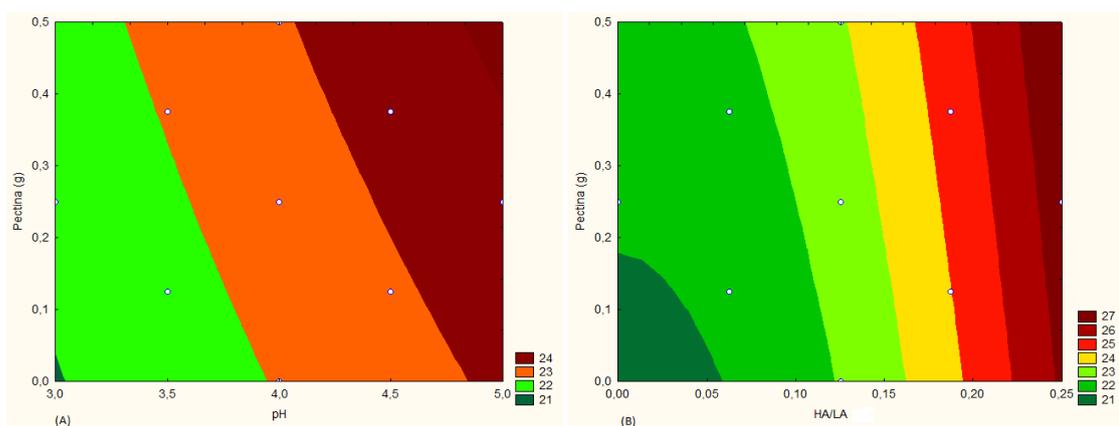
Figura 17 – Superfície de resposta para variação da Tensão verdadeira: em função do pH com a concentração de Cálcio.



Obs.: os valores das gelanas, sacarose e pectina estão fixos no ponto central segundo o delineamento usado.
Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Figura 18 (A)** as linhas de contorno demonstram pontos de máximo para tensão a elevados valores de pectina (X_5) com o pH (X_3) acima de 4,0; na **Figura 18 (B)** pontos de máximo podem ser observados a baixas proporções das gelanas HA/LA (X_1) com elevados valores de pectina (X_5).

Figura 18 – Superfície de resposta para variação da Tensão verdadeira: em função da concentração de pectina com o pH (A); e pectina com a proporção HA/LA (B).



a - os valores das gelanas, Cálcio e sacarose estão fixos no ponto central segundo o delineamento usado;
b - a pH 4,0

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao comparar os resultados dos experimentos D25 e D26 (géis sem e com pectina, respectivamente), observa-se que os géis contendo pectina apresentaram menor resistência a compressão (D26 -22,45 Pa) do que os géis sem pectina (D25 - 28,94 Pa).

4.1.2 DEFORMAÇÃO VERDADEIRA

Na **Tabela 5** são apresentados os coeficientes do modelo ajustados para deformação verdadeira (ε_v) contendo os termos e interações significativas.

Tabela 5 – Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: Deformação_{verd.} (%)

Fator	Cód.	Coefficiente	Erro	Limites (\pm)
Média		57,150	0,595	1,892
Gelanas (g) L	X_1	-21,696	0,251	0,800
Gelanas (g) Q	X_1^2	-1,900	0,238	0,759
Cálcio (g) L	X_2	-4,100	0,251	0,800
Cálcio (g) Q	X_2^2	1,824	0,238	0,759
pH L	X_3	4,750	0,251	0,800
pH Q	X_3^2	3,793	0,238	0,759
Sacarose (g) Q	X_4^2	1,488	0,238	0,759
Pectina (g) L	X_5	-2,521	0,251	0,800
Pectina (g) Q	X_5^2	4,402	0,238	0,759
Interações				
Gelanas e Cálcio	X_1X_2	3,351	0,308	0,979
Gelanas e pH	X_1X_3	-5,893	0,308	0,979
Gelanas e Sacarose	X_1X_4	-3,775	0,308	0,979
Gelanas e Pectina	X_1X_5	-5,784	0,308	0,979
Cálcio e pH	X_2X_3	-2,499	0,308	0,979
Cálcio e Pectina	X_2X_5	1,249	0,308	0,979
pH e Sacarose	X_3X_4	4,090	0,308	0,979
pH e Pectina	X_3X_5	5,317	0,308	0,979
Sacarose e Pectina	X_4X_5	5,132	0,308	0,979

L e Q, linear e quadrático respectivamente; Var.: Deformação Verdadeira (%);

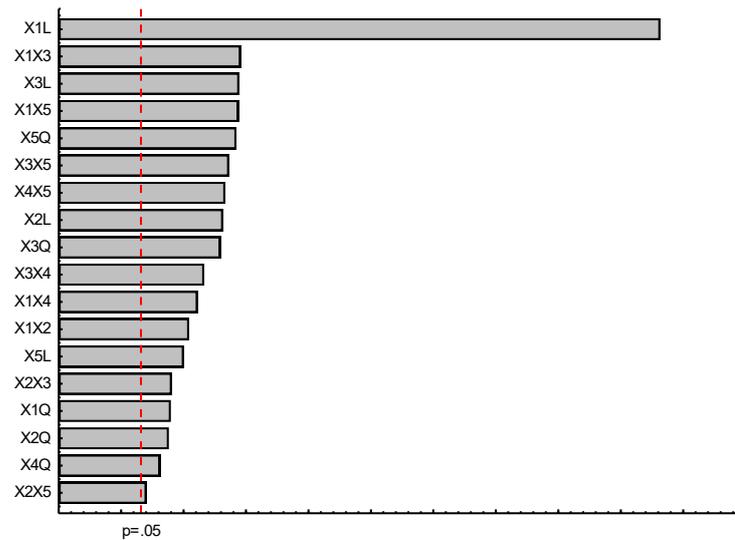
R² = 0,9344; Adj: 0,8272; MS Puro Erro = 1,5151

Fonte: elaborado pelo autor.

A **Equação (6)** representa o modelo estatístico ajustado determinado para deformação verdadeira (ε_v), considerando apenas os coeficientes de regressão significativos podem ser vistos no gráfico de Pareto (**Figura 19**).

$$\begin{aligned}
 \text{Deformação} = & 57.150 - 21.696.X_1 - 1.900.X_1^2 - 4.100.X_2 + 1.824.X_2^2 - 4.750.X_3 + 3.793.X_3^2 \\
 & + 1.488.X_4^2 - 2.521.X_5 + 4.402.X_5^2 + 3.351.X_1X_2 - 5.893.X_1X_3 - 3.775.X_1X_4 - 5.784.X_1X_5 - \\
 & 2.499.X_2X_3 + 1.249.X_2X_5 + 4.090.X_3X_4 + 5.317.X_3X_5 + 5.132.X_4X_5
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Figura 19 – Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre a deformação verdadeira dos géis



Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados obtidos, os valores para esta variável de saída se encontram entre 18,8% e 136,6%. O modelo quadrático explica 93,4% da variância (R^2) em torno da média. Os fatores X_1 , X_2 , X_3 e X_5 contribuíram aumentando ou diminuindo a capacidade dos géis em resistir à compressão sem colapsar. A exceção foi a sacarose X_4 , e sua interação com o Cálcio (X_2X_4), que não apresentaram efeitos significativos considerando o nível de confiança da análise.

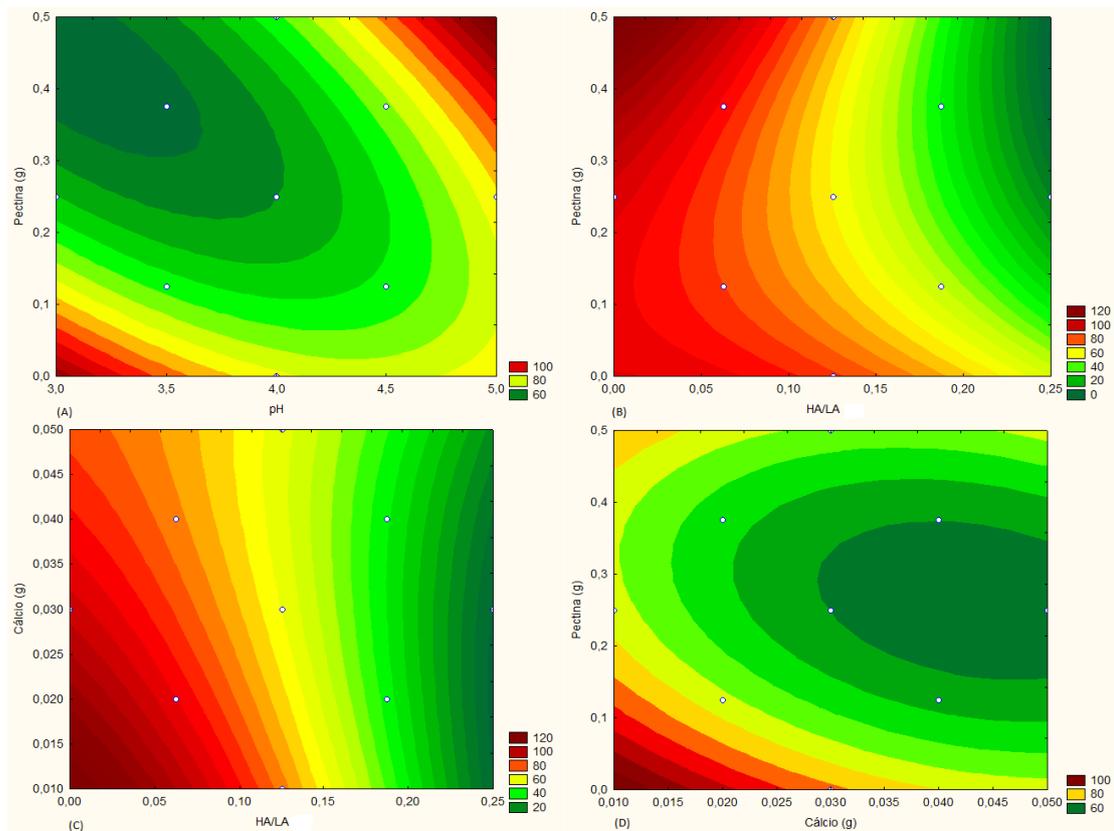
A proporção entre as gelanas HA/LA (X_1) foi a variável que mais influenciou nos resultados de deformação verdadeira, com coeficiente de -21,696, seguido do pH (X_3), Cálcio (X_2) e pectina (X_5), com seus respectivos coeficientes 4,75, -4,10 e -2,52.

No teste de compressão uniaxial, a deformação verdadeira é calculada considerando a redução do comprimento instantâneo devido à compressão durante o teste, obtido pela subtração do comprimento inicial pelo comprimento final do corpo de prova, e então dividido novamente pelo comprimento inicial. Qualquer redução nesta medida implica no aumento

desta característica. Isso significa que géis mais deformáveis e menos quebradiços são formados quando seus níveis e interações resultam em maiores valores.

As **Figuras 20 (A), (B), (C) e (D)** nos mostram a relação entre HA/LA (X_1), Cálcio (X_2), pH (X_3) e pectina (X_5) sobre a deformação verdadeira.

Figura 20 – Superfície de resposta para variação da deformação verdadeira: em função da concentração da pectina com o pH, proporção HA/LA e concentração do Cálcio (A), (B) e (D); concentração do Cálcio com a proporção HA/LA (C).



(A) e (D) - proporção gelanas HA50/LA50;
 (B) e (C) - a quantidade de gelana LA, em gramas, aumenta da esquerda para a direita,
 na proporção que a gelana HA diminui.
 Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Figura 20 (A)**, é possível observar duas zonas de máximo. Uma primeira na combinação de baixos quantidades de pectina (X_5) e pH (X_3), e a segunda com elevados valores destes fatores. Nas **Figuras 20 (B) e (C)**, pode ser observado zonas de máximo nas combinações altas proporções HA/LA (X_1) com elevadas quantidades de pectina (X_5) e baixas concentrações de Cálcio (X_2); e a **Figura 20 (D)** demonstra zona de máximo na combinação de baixas concentrações de Cálcio (X_2) e pectina (X_5).

4.1.3 MÓDULO DE YOUNG

Na **Tabela 6** estão apresentados os coeficientes do modelo ajustado para módulo de Young contendo os termos e interações significativas.

Tabela 6 – Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: módulo de Young (Pa).

Fator	Cód.	Coefficiente	Erro	Limites (\pm)
Média		0,315	0,010	0,033
Gelanas (g) L	X_1	0,456	0,004	0,014
Gelanas (g) Q	X_1^2	0,305	0,004	0,013
Cálcio (g) L	X_2	-0,026	0,004	0,014
Cálcio (g) Q	X_2^2	-0,051	0,004	0,013
pH L	X_3	-0,047	0,004	0,014
pH Q	X_3^2	-0,051	0,004	0,013
Sacarose (g) Q	X_4^2	-0,042	0,004	0,013
Pectina (g) L	X_5	0,064	0,004	0,014
Pectina (g) Q	X_5^2	-0,051	0,004	0,013
Interações				
Gelanas e Cálcio	X_1X_2	-0,045	0,005	0,017
Gelanas e pH	X_1X_3	-0,048	0,005	0,017
Gelanas e Pectina	X_1X_5	0,083	0,005	0,017
Cálcio e pH	X_1X_3	0,068	0,005	0,017
Cálcio e Sacarose	X_2X_4	-0,050	0,005	0,017
pH e Pectina	X_3X_5	-0,053	0,005	0,017
Sacarose e Pectina	X_4X_5	0,065	0,005	0,017

L e Q, linear e quadrático respectivamente; Var.: Módulo de Young (Pa.);

$R^2 = 0,8458$; Adj: 0,6559; MS Pure Error = 0,0005

Fonte: elaborado pelo autor.

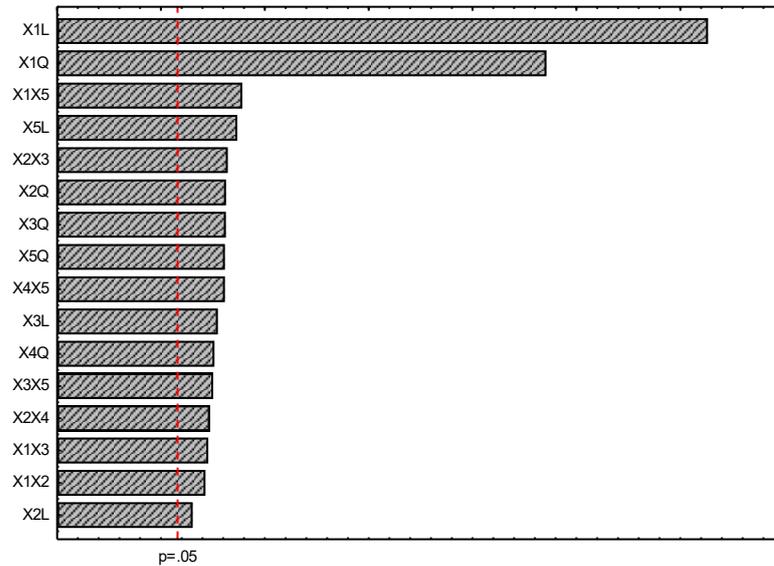
A **Equação (7)** representa o modelo estatístico ajustado determinado para módulo de Young, considerando apenas os coeficientes de regressão significativos, ver gráfico de Pareto (**Figura 21**).

$$\begin{aligned} \text{Módulo de Young} = & 0.315 + 0.456.X_1 + 0.305.X_1^2 - 0.026.X_2 - 0.051.X_2^2 - 0.047.X_3 - \\ & 0.051.X_3^2 - 0.042.X_4^2 + 0.064.X_5 - 0.051.X_5^2 - 0.045.X_1X_2 - 0.048.X_1X_3 + 0.083.X_1X_5 + \\ & 0.068.X_2X_3 - 0.050.X_2X_4 - 0.053.X_3X_5 + 0.065.X_4X_5 \end{aligned}$$

(7)

O módulo de Young foi obtido dentro do limite elástico linear, através da inclinação da reta do gráfico de tensão verdadeira *versus* deformação verdadeira, e os valores mínimo e máximo encontrados foram 0,063 e 3,232 Pa. O módulo de Young representa a rigidez do gel.

Figura 21 – Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o módulo de Young dos géis.

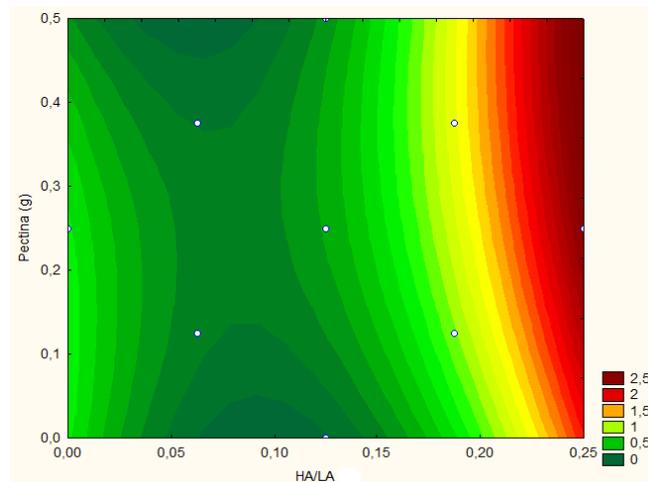


Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados, o modelo quadrático não apresentou evidências de falta de ajuste no nível de 95% de confiança, e explica 84,6% da variância (R^2) em torno da média. A variável sacarose, representado por X_4 e as suas interações com gelana (X_1X_4) e pH (X_3X_4), além das interações entre Cálcio e pectina (X_2X_5), não influenciam nos resultados para esta variável de saída.

Analisando as **Figuras 22, 23 (A) e (B)** é possível observar aumento para o módulo nas seguintes combinações: redução da proporção HA/LA (X_1), redução na concentração do Cálcio (X_2) e do pH (X_3) com aumento da concentração de pectina (X_5), e as zonas de máximo são obtidas em 0,5 g de pectina, como demonstrado nas **Figuras 22 e 23 (B)**.

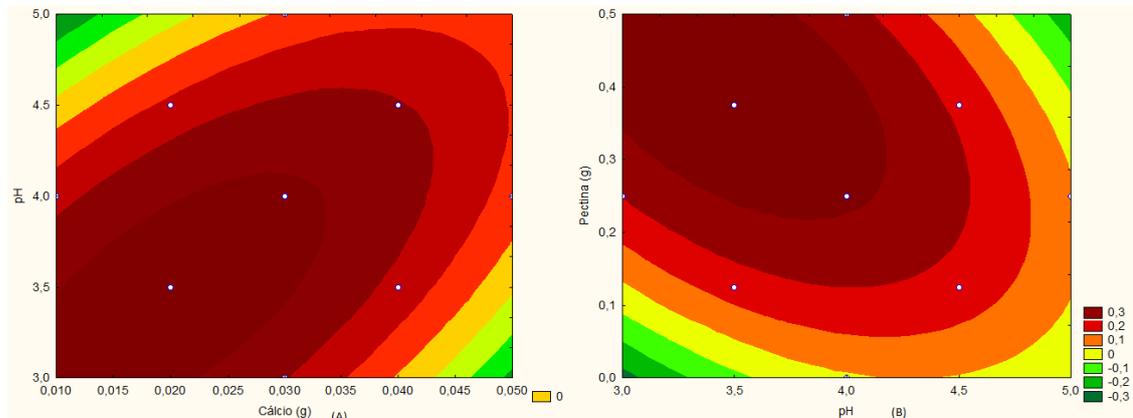
Figura 22 – Superfície de resposta para variação do módulo de Young: em função da concentração da pectina com a proporção HA/LA.



Obs.: a quantidade de gelena LA, em gramas, aumenta da esquerda para a direita, na proporção que a gelena HA diminui.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23 – Superfície de resposta para gelena variação do módulo de Young: em função do pH com a concentração do Cálcio (A); e concentração da pectina com o pH (B).



(A) e (B) - proporção gelenas HA50/LA50.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 ANÁLISE DO PERFIL DA TEXTURA

No ANEXO F estão apresentados os resultados obtidos com o teste de APT de acordo com o modelo estatístico escolhido.

4.2.1 DUREZA

Na **Tabela 7** são apresentados os coeficientes do modelo preditivo ajustado para dureza contendo os termos e interações significativas.

Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) para função resposta Dureza (*N*)

Fator	Cód.	Coeficiente	Erro	Limites (±)
Média		3,637	0,046	0,145
Gelanas (g) L	X ₁	1,831	0,023	0,073
Gelanas (g) Q	X ₁ ²	0,103	0,021	0,068
Cálcio (g) L	X ₂	-0,457	0,023	0,073
Cálcio (g) Q	X ₂ ²	-0,131	0,021	0,068
pH L	X ₃	-0,526	0,023	0,073
pH Q	X ₃ ²	-0,116	0,021	0,068
Pectina (g) L	X ₅	0,489	0,023	0,073
Pectina (g) Q	X ₅ ²	-0,144	0,021	0,068
Interações				
Gelanas e Cálcio	X ₁ X ₂	-0,879	0,028	0,089
Gelanas e pH	X ₁ X ₃	-0,672	0,028	0,089
Gelanas e Pectina	X ₁ X ₅	0,465	0,028	0,089
Cálcio e pH	X ₂ X ₃	0,285	0,028	0,089
Cálcio e Sacarose	X ₂ X ₄	0,376	0,028	0,089
Cálcio e Pectina	X ₂ X ₅	0,527	0,028	0,089
pH e Sacarose	X ₃ X ₄	0,417	0,028	0,089
pH e Pectina	X ₃ X ₅	0,252	0,028	0,089
Sacarose e Pectina	X ₄ X ₅	0,252	0,028	0,089

L e Q, linear e quadrático respectivamente;

Var.: Dureza (N); R² = 0,9365; Adj: 0,8465; MS Pure Error = 0,1253

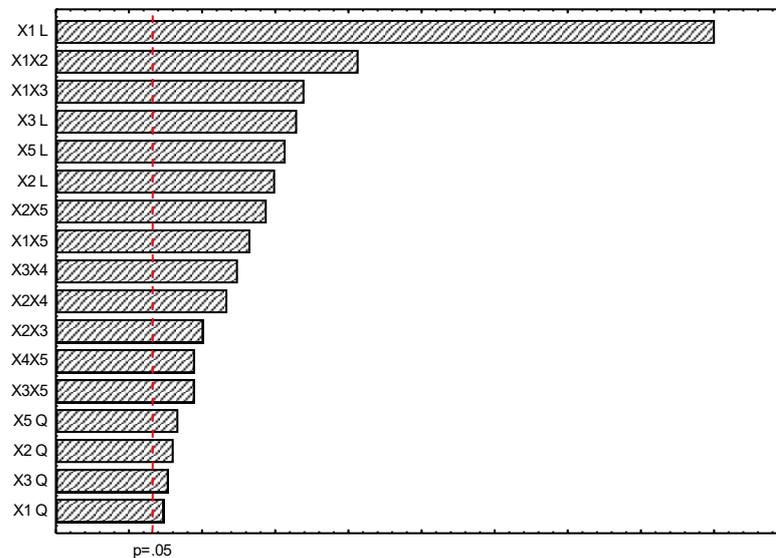
Fonte: elaborado pelo autor.

A **Equação (8)** representa o modelo estatístico ajustado determinado para dureza (*N*), considerando apenas os coeficientes de regressão significativos, ver gráfico de Pareto (**Figura 24**).

$$\begin{aligned} \text{Dureza} = & 3,637 + 1,831.X_1 + 0,103.X_1^2 - 0,457.X_2 - 0,131.X_2^2 - 0,526.X_3 - 0,116.X_3^2 + \\ & 0,489.X_5 - 0,144.X_5^2 - 0,879.X_1X_2 - 0,672.X_1X_3 + 0,465.X_1X_5 + 0,285.X_2X_3 + 0,376.X_2X_4 + \\ & 0,527.X_2X_5 + 0,417.X_3X_4 + 0,252.X_3X_5 + 0,252.X_4X_5 \end{aligned}$$

(8)

Figura 24 – Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o atributo dureza dos géis.



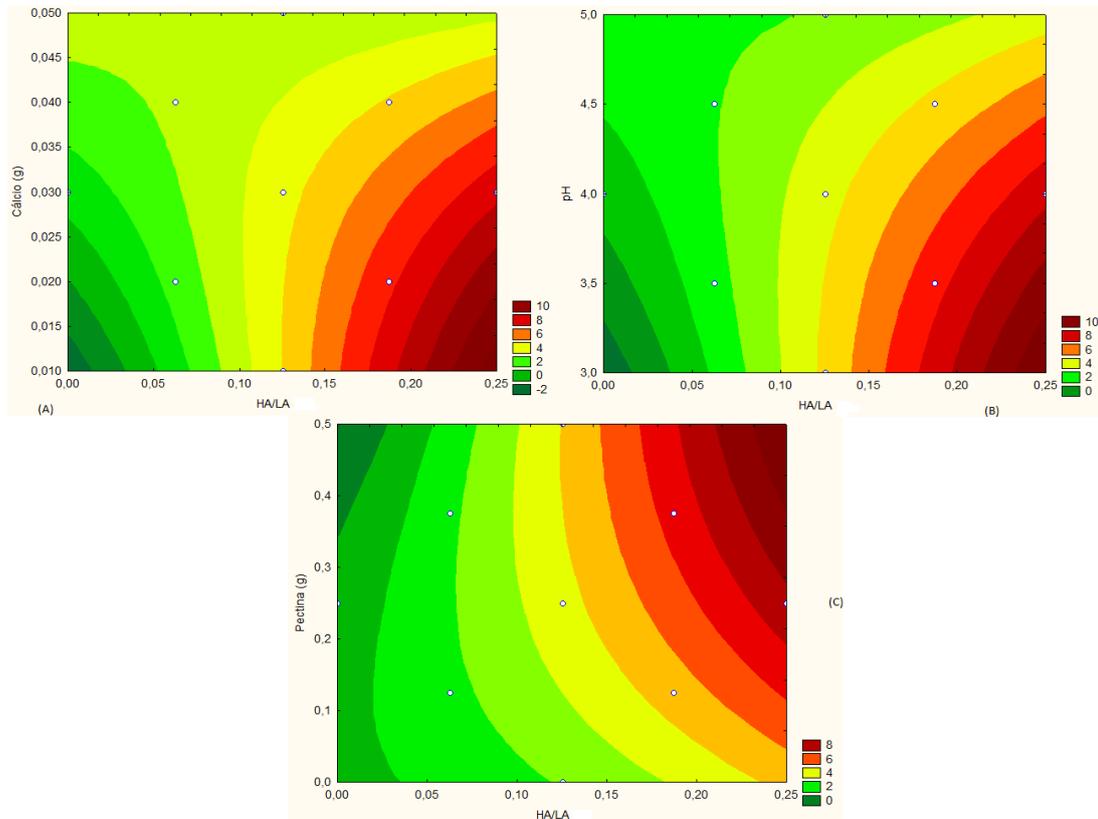
Fonte: elaborado pelo autor.

O modelo quadrático explica 93,65% da variância (R^2) em torno da média, e apenas ao variável sacarose (X_4) e sua interação com as gelanas (X_1X_4) não se apresentaram determinantes para a dureza dos géis. Os valores obtidos se encontram entre 0,03 e 9,13 N (ANEXO F). A redução na dureza ocorre quando os valores dos fatores e interações resultam em valores menores, implicando em géis com menor resistência à deformação permanente quando pressionado.

O fator proporção das HA/LA (X_1) se apresentou mais importante. Géis com menor razão proporção entre estes hidrocolóides apresentaram os maiores resultados para esta variável. Quanto ao pH e Cálcio, qualquer aumento nos valores destas variáveis contribuirá para a redução na dureza dos géis. E de forma oposta, o aumento na concentração de pectina obtém-se géis mais rígidos, ver gráfico de Pareto (**Figura 24**).

As linhas de contorno para a resposta do atributo dureza demonstram um aumento no perfil desta variável com o aumento da proporção da gelana de baixa acilação (LA) em combinação com redução na concentração do Cálcio (X_2), redução do pH (X_3) e aumento na concentração de pectina (X_5), **Figuras 25 (A), (B) e (C)**.

Figura 25 – Superfície de resposta para variação do atributo Dureza: em função da concentração do Cálcio, do pH e concentração da pectina com a proporção HA/LA (A), (B) e (C).



(A), (B) e (C) - a quantidade de gelana LA, em gramas, aumenta da esquerda para a direita, na proporção que a gelana HA diminui.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.2 ELASTICIDADE

Na **Tabela 8** são apresentados os coeficientes do modelo preditivo ajustado para elasticidade contendo os coeficientes e interações significativas.

A **Equação (9)** representa o modelo estatístico ajustado determinado para elasticidade (%), considerando apenas os coeficientes de regressão significativos, ver gráfico de Pareto (**Figura 26**).

$$\begin{aligned} \text{Elasticidade} = & 0,865 - 0,010.X_1 + 0,003.X_1^2 - 0,010.X_2 + 0,003.X_2^2 + 0,006.X_3 + 0,003.X_3^2 - \\ & 0,002.X_4 + 0,003.X_4^2 + 0,002.X_5 + 0,003.X_5^2 + 0,015.X_1X_2 - 0,009.X_1X_3 + 0,003.X_1X_4 - \\ & 0,003.X_1X_5 - 0,008.X_2X_3 + 0,003.X_2X_4 - 0,003.X_2X_5 + 0,003.X_3X_4 - 0,003.X_3X_5 + \\ & 0,008.X_4X_5 \end{aligned}$$

(9)

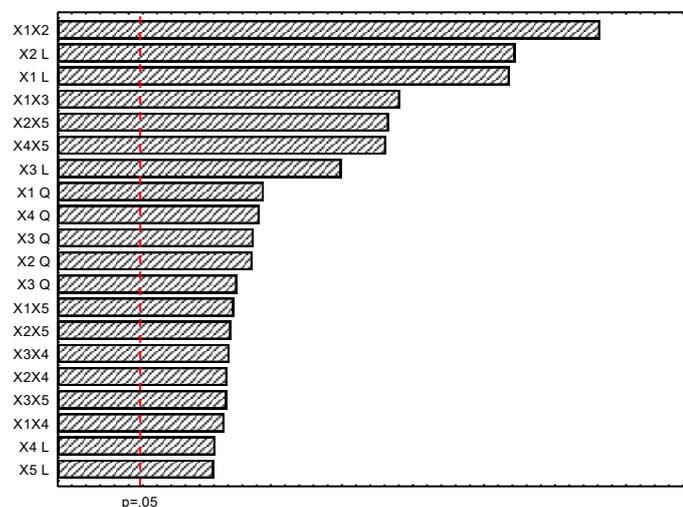
O modelo quadrático explica 78,4% da variância (R^2) em torno da média. Todos os coeficientes e interações influenciam nos resultados da variável elasticidade, e os valores obtidos para esta variável se encontram entre 86,92 e 96,51%, sendo que, quanto maior a proximidade de 100%, maior a capacidade do gel retornar a sua forma inicial após a primeira compressão.

Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para função de resposta. Variável dependente: Elasticidade (%).

Fator	Cód.	Coefficiente	Erro	Limites (\pm)
Média		0,865	0,0002	0,0007
Gelanas (g) L	X_1	-0,01	0,0001	0,0003
Gelanas (g) Q	X_1^2	0,003	0,0001	0,0003
Cálcio (g) L	X_2	-0,01	0,0001	0,0003
Cálcio (g) Q	X_2^2	0,003	0,0001	0,0003
pH L	X_3	0,006	0,0001	0,0003
pH Q	X_3^2	0,003	0,0001	0,0003
Sacarose (g) L	X_4	-0,002	0,0001	0,0003
Sacarose (g) Q	X_4^2	0,003	0,0001	0,0003
Pectina (g) L	X_5	0,002	0,0001	0,0003
Pectina (g) Q	X_5^2	0,003	0,0001	0,0003
Interações				
Gelanas e Cálcio	X_1X_2	0,015	0,0001	0,0004
Gelanas e pH	X_1X_3	-0,009	0,0001	0,0004
Gelanas e Sacarose	X_1X_4	0,003	0,0001	0,0004
Gelanas e Pectina	X_1X_5	-0,003	0,0001	0,0004
Cálcio e pH	X_2X_3	-0,008	0,0001	0,0004
Cálcio e Sacarose	X_2X_4	0,003	0,0001	0,0004
Cálcio e Pectina	X_2X_5	-0,003	0,0001	0,0004
pH e Sacarose	X_3X_4	0,003	0,0001	0,0004
pH e Pectina	X_3X_5	-0,003	0,0001	0,0004
Sacarose e Pectina	X_4X_5	0,008	0,0001	0,0004

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 26 – Gráfico de Pareto para comparação da atuação dos fatores sobre o atributo elasticidade dos géis.



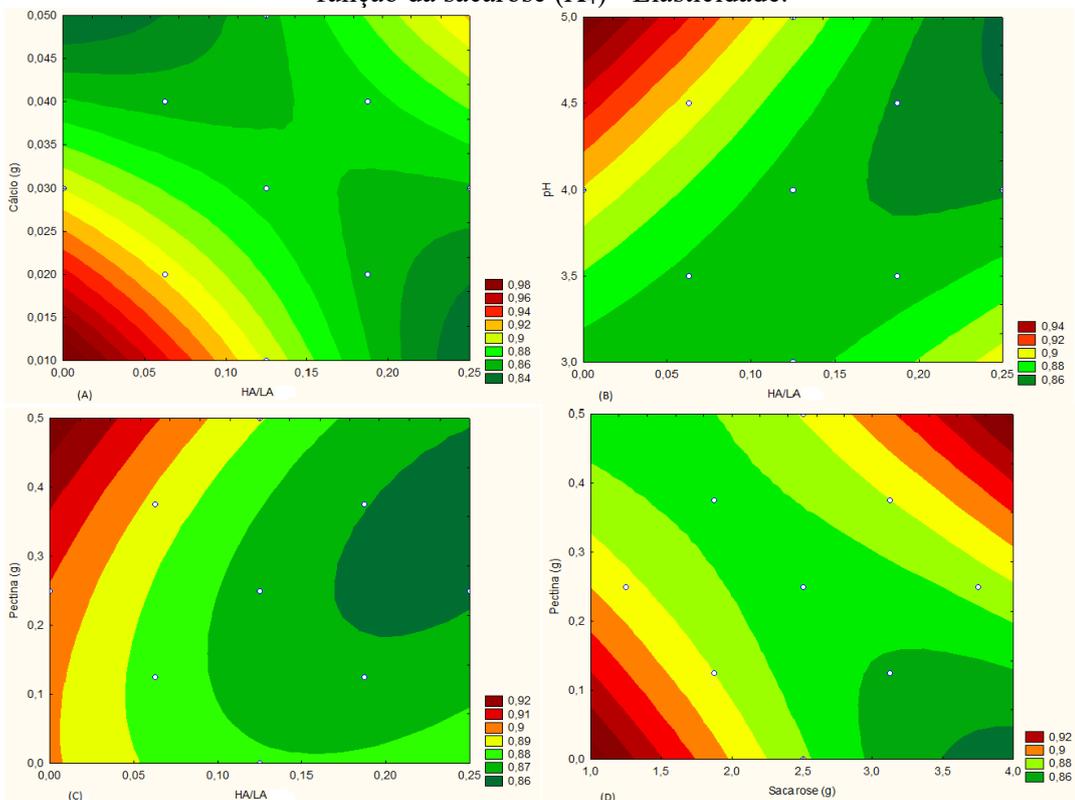
Fonte: elaborado pelo autor.

O modelo quadrático explica 78,4% da variância (R^2) em torno da média. Todos os coeficientes e interações influenciam nos resultados da variável elasticidade, e os valores obtidos para esta variável se encontram entre 86,92 e 96,51%, sendo que, quanto maior a proximidade de 100%, maior a capacidade do gel retornar a sua forma inicial após a primeira compressão.

Os géis elaborados com maior proporção da gelana HA (X_1) com menor concentração de Cálcio (X_2), experimentos (1A), (2A), (3A) e (4A), apresentaram maiores valores para elasticidade, independente da variação na concentração dos demais fatores, e a interação destes dois fatores apresentou-se como mais relevante dentro do intervalo de confiança ($p < 0,05$). Os valores apresentados no gráfico de Pareto são referentes ao valor de t -Student. Géis elásticos são obtidos aumentando a quantidade de HA na razão HA/LA, com redução na concentração de Cálcio.

As curvas de nível demonstram aumento no perfil da elasticidade com o aumento da proporção entre as HA/LA (X_1), aumento na concentração de pectina (X_5) em combinação com redução da concentração do Cálcio (X_2) e aumento do pH (X_3), **Figuras 27 (A), (B) e (C)**.

Figura 27 – Superfície de resposta para os géis de gelana: **(A)** variação do Cálcio (X_2), **(B)** do pH (X_3) e **(C)** da pectina (X_5) em função da proporção HA/LA (X_1); **(D)** variação da pectina (X_5) em função da sacarose (X_4) - Elasticidade.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Figura 27 (D)**, com a proporção HA50/LA50, as curvas de nível apresentaram efeitos diferentes para concentração de pectina (X_5) em função da concentração de sacarose (X_4). Este comportamento observado está associado ao aumento da concentração da gelatina HA nas amostras, somando-se a uma possível interação com a pectina, uma vez que seu aumento no meio contribui para com o aumento da elasticidade nas amostras.

4.2.3 COESIVIDADE E MASTIGABILIDADE

Para as respostas de coesividade e mastigabilidade, apenas a variável gelatinas HA/LA (X_1) foi estatisticamente significativa a 95%. A análise de variância (ANOVA) indicou um percentual de variação explicado pelos modelos de 75,1% (coesividade) e 23,8% (mastigabilidade). Para modelos estatísticos simples, com apenas uma variável significativa, pode haver imprecisões na previsão dos dados experimentais. Por esta razão, os modelos estatístico para as respostas de coesividade e mastigabilidade não foram considerados.

Apesar dos valores destas variáveis não terem apresentado significância estatística, vale uma rápida discussão sobre a coesividade. Esta variável de saída está relacionada ao quanto a estrutura interna de um material suporta a compressão mantendo-se sem falhas. Amostras que são muito coesas apresentaram elevados valores e maior resistência para quebrar (SANDERSON, 1990).

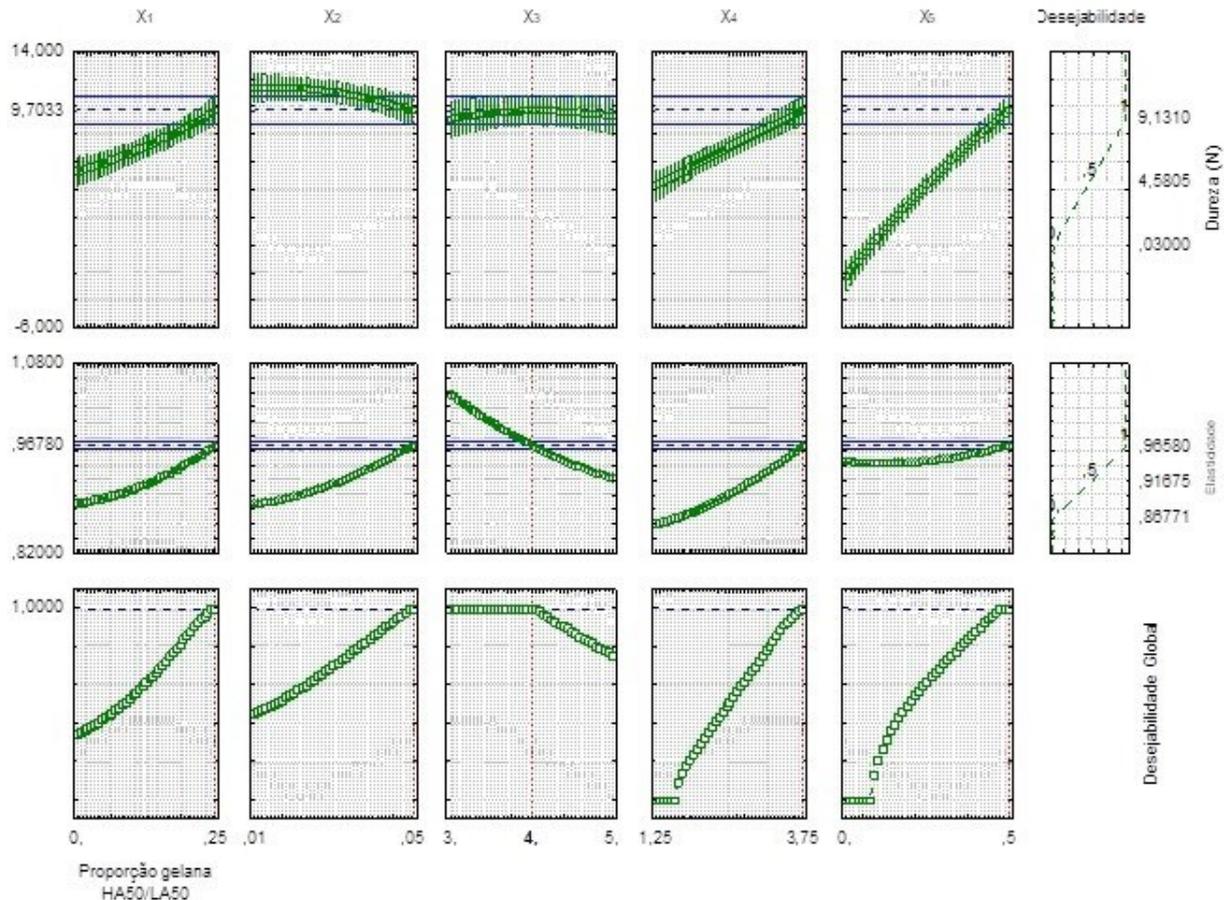
Os valores obtidos para coesividade se encontram entre 0,8379 na proporção 75HA/25LA para o experimento (A5), e 0,1787 na proporção 0HA/100LA, experimento (C18). Este resultado pode estar relacionado à fratura observada nas amostras na primeira compressão, mais pronunciada nas amostras mais firmes, e nos experimentos com maior quantidade de LA. As amostras contendo maior concentração de HA, resistiram à primeira compressão com menos alterações em sua estrutura interna por ser mais macia, resultando em maiores valores de coesividade. Confrontando os valores da coesividade com a dureza, se observa uma redução da coesividade com o aumento da dureza das amostras.

4.3 OTIMIZAÇÃO VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

A **Figura 28** mostra os resultados do algoritmo de otimização. Foram usados uma grade com 40 pontos em cada um dos cinco fatores, o que significa que os valores das respostas e suas correspondentes desejabilidades foram calculados em 40^5 combinações de níveis dos fatores. Foram

usados somente os resultados dos atributos para a dureza e elasticidade, ajustados com modelos quadráticos completos.

Figura 28 – Representações gráficas da função desejabilidade para as respostas dureza e elasticidade.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dois gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das duas respostas, definidos de acordo com os valores máximos e mínimos escolhidos para dureza e elasticidade obtidos nos testes de APT (ver ANEXO F). Note que as condições de forma a maximizar a desejabilidade global das duas variáveis de saída se encontram nos máximos escolhidos para os limites. Ou seja, os máximos dos fatores obtidos para os dois atributos, com exceção do pH. O que pode ser comprovado pelos gráficos da última linha, com a desejabilidade global (D) igual a 1,0, obtida com a proporção gelatinas (X_1) de 0,25g/ 25g de água (experimento com maior proporção de LA), adicionados de: 0,046 g de Cloreto de cálcio (X_2); pH 4,0 (X_3); 3,75 g de sacarose (X_4) com 0,5 g de pectina (X_5).

A partir desses resultados pode ser constatado que os ótimos individuais correspondentes a cada resposta estão próximos entre si, e que pode haver uma condição experimental que os satisfaçam simultaneamente.

4.4 APLICAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO PROPOSTO USANDO POLPA DE FRUTA

Para avaliar os modelos estatísticos ajustados determinados para dureza e elasticidade foram realizados experimentos com estruturados de polpa de goiaba e manga. Os resultados para as variáveis de saída foram confrontados com valores previstos pelo modelo, nos quais utilizou os valores obtidos das análises físico-químicas das polpas, para Cálcio, pH, Brix (sacarose) e pectina. Nos experimentos foram usadas as proporções peso gelana: 75HA/25LA, 50HA/50LA e 25HA/75LA.

As análises físico-químicas foram realizadas com três amostras de polpa de goiaba e três de manga coletadas em diferentes dias na rede de supermercado da cidade de Fortaleza. Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 9 – Resultados das análises físico-químicas das polpas de goiaba e manga.

Fruta	Amostra	Cálcio mg/100g	pH	°Brix	Pectina g/100g
Goiaba	1	4,0	3,7	6,8	0,87
	2	4,0	4,0	6,3	0,95
	3	4,0	4,0	10,0	1,21
Manga	1	8,0	4,2	13,7	0,18
	2	8,0	4,4	11,0	0,25
	3	8,0	4,2	11,0	0,37

Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Tabela 10** estão apresentados os resultados obtidos com a comparação entre os valores previstos pelo modelo, resultados otimizados pela função desejabilidade para dureza e elasticidade, e os resultados obtidos via APT dos estruturados das polpas. Analisando os valores, pode ser constatado que:

- Para estruturado de goiaba, a dureza máxima obtida foi de 6,5840 N, e o previsto pela função modelo quadrático foi de 48,9122 N;
- Para estruturado de manga, a dureza máxima obtida foi de 7,7760 N, e o previsto pela função modelo quadrático foi de 38,4580 N;

- Para a elasticidade, os valores máximos obtidos com os estruturados foram de 0,9511 (goiaba) e 0,9980 (manga), e os valores previstos pela função modelo quadrático foram de 5,1697 e 1,8986, respectivamente;
- 9,7033 N e 0,9678 foram os resultados otimizados pela função desejabilidade para dureza e elasticidade dos hidrogéis.

Tabela 10 – Comparação entre os resultados obtidos via desejabilidade, equação modelo e análise dos estruturados de goiaba e manga.

Polpa	APT	Previsto	Desejabilidade	Experimental
Goiaba	Dureza (N)	48,9122	9,7033	6,5840
Manga		38,4580		7,7760
Goiaba	Elasticidade (%)	5,1697	0,9678	0,9511
Manga		1,8986		0,9980

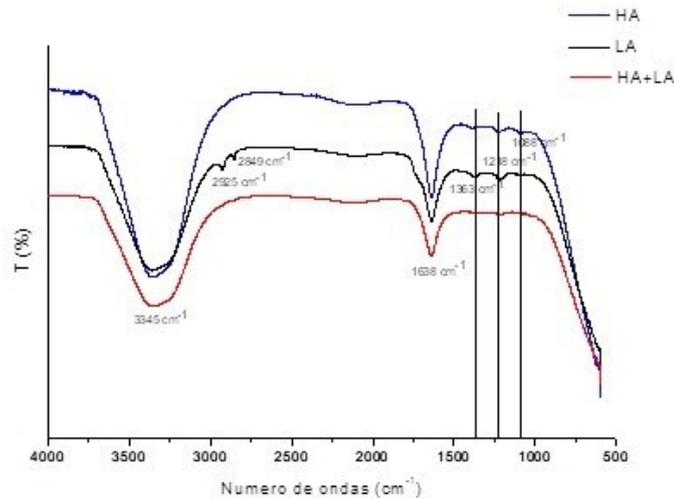
Fonte: elaborado pelo autor.

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

No presente trabalho, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier atenuada (FTIR-ATR) foi utilizada para identificar e confirmar interações intermoleculares ocorridas nas misturas compostas pelas gelanas HA e LA, sacarose e pectina, através da ausência ou aparecimento de bandas ou picos, que confirmam a presença ou ausência de interação entre os hidrocoloides a sacarose e/ou pectina, caso o espectro das misturas se apresentem diferente do espectro dos hidrocoloides da sacarose e/ou pectina puros (SUDHAMANI *et al.* 2003; XU *et al.*, 2007; EVANGELISTA *et al.*, 2014; CASSANELLI *et al.*, 2018).

Os espectros das gelanas (**Figura 29**) apresentaram uma banda larga identificada em 3345 cm^{-1} atribuída a grupos hidroxila presentes no anel glicopiranosose, bandas em 1638 cm^{-1} devido à presença de ânions carboxilato (COO) e bandas na região entre 1500 e 1200 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao alongamento de HCO de éter e CO hidroxilado. A gelana LA apresentou bandas em 2925 e 2849 cm^{-1} devido à vibração de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH (HINENO, 1977; XU *et al.*, 2007; EVANGELISTA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2021).

Figura 29 – Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com as gomas gelanas.

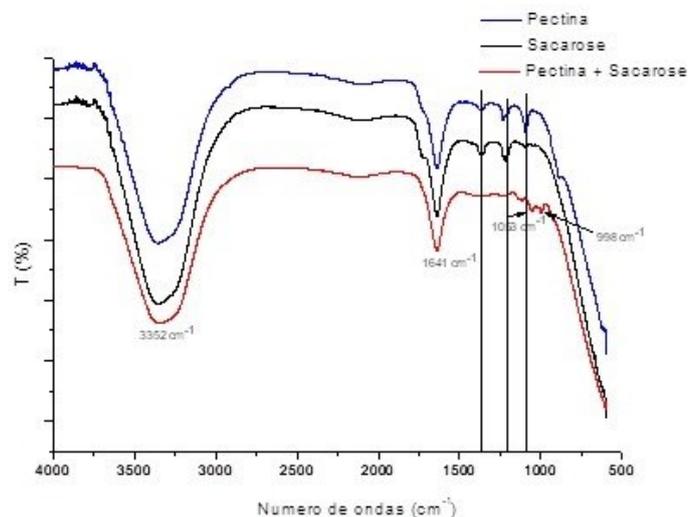


Obs.: concentração da solução = 1,0% m/v.

Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro da pectina (**Figura 30**) exibiu uma banda larga em 3345 cm^{-1} devido à vibração de estiramento de hidroxila, que pode formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (GNANASAMBANDAM & PROCTOR, 2000). Bandas em 1638 cm^{-1} devido à presença de ânions carboxilato (COO), bandas na região entre 1500 e 1200 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao alongamento de HCO de éter e CO hidroxilado e bandas de deformação COH e flexão na posição C-6 (CCH e COH) nos números de ondas 1094 e 874 cm^{-1} (PEREIRA *et al.*, 2016).

Figura 30 – Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com pectina, sacarose e mistura.



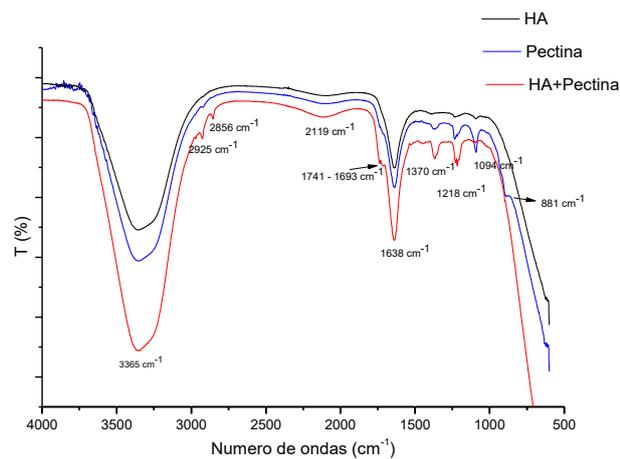
Obs.: concentração da solução = 1,0% m/v.

Fonte: elaborado pelo autor.

Já o espectro da sacarose (**Figura 30**), exibiu bandas em comum aos espectros das gelanas e pectinas não apresentando nenhuma banda na região entre 1160 e 920 cm^{-1} considerada característica da sacarose (CASSANELLI *et al.*, 2018), possivelmente devido a interferências causadas pela presença da solução tampão citrato utilizada para ajustar o pH do meio.

Comparando os espectros da gelana HA e pectina com o espectro da mistura dos dois hidrocoloides (**Figura 31**), foi observado o aparecimento de dois picos em 2925 e 2856 cm^{-1} , uma discreta banda em 2119 cm^{-1} e o desaparecimento de picos apresentado pelo espectro da pectina pura em 1094 e 881 cm^{-1} , confirmando pelo FTIR-ATR a interação molecular entre gelana HA e pectina.

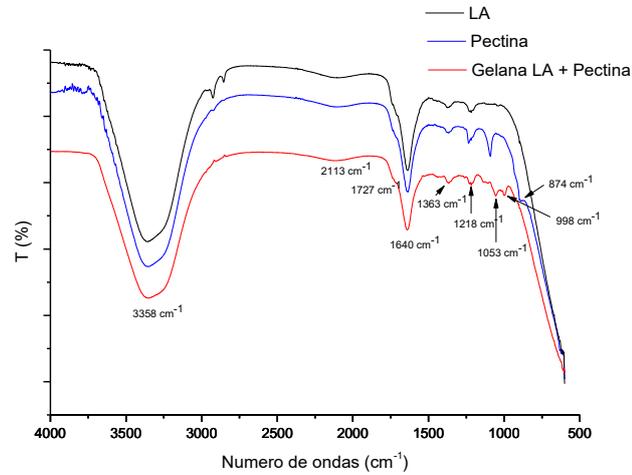
Figura 31 – Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com a gelana HA, pectina e misturas.



Obs.: concentração da solução = 1,0% m/v.
Fonte: elaborado pelo autor.

A confirmação da existência de interação molecular entre gelana LA e pectina também pode ser observada nos espectros da **Figura 32**. Houve o desaparecimento dos picos em 2925 , 2849 , 1094 e 881 cm^{-1} apresentados nos espectros da gelana LA e pectina puras, com o aparecimento de novos picos em 1053 e 998 cm^{-1} .

Figura 32 – Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com a gelana LA, pectina e mistura.

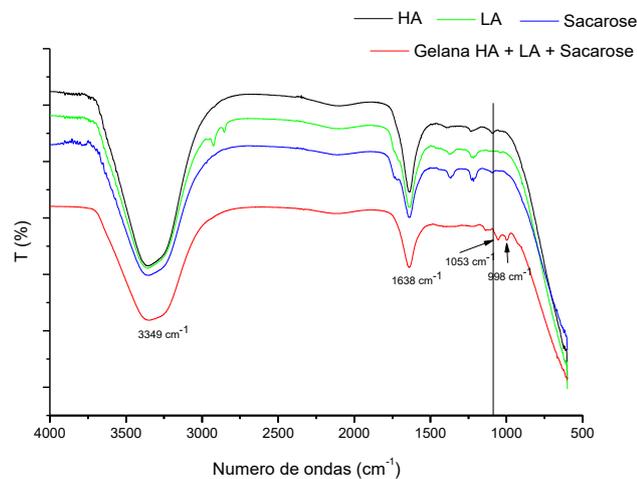


Obs.: concentração da solução = 1,0% m/v.

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados do FTIR-ATR confirmam também a existência de interações entre a molécula da sacarose com as gelanas HA e LA. De fato, os espectros das misturas gelana HA-sacarose e gelana LA-sacarose apresentaram novos picos em 1053 e 998 cm^{-1} , o desaparecimento dos picos em 2925 e 2849 cm^{-1} anteriormente apresentado pelas substâncias puras, e do deslocamento de um pico localizado anteriormente em 1226 cm^{-1} para 1260 cm^{-1} , apresentado pela sacarose pura, se somando a formação de novo complexo detectado nas regiões entre 1019 e 729 cm^{-1} (**Figura 33**).

Figura 33 – Espectros de FTIR dos hidrogéis preparados com as gelanas, sacarose e mistura.



Obs.: concentração da solução = 1,0% m/v.

Fonte: elaborado pelo autor.

Com base nos resultados de FTIR-ATR, pode-se deduzir que na mistura entre as gomas gelanas HA e LA, pectina e sacarose houve interações intermoleculares.

5. DISCUSSÃO

5.1 COMPRESSÃO UNIAXIAL

5.1.1 TENSÃO

Os resultados do teste de compressão usado para caracterizar as amostras nos mostra que a maior parte das respostas obtidas para as variáveis de saída estudadas estão de acordo com as características das misturas de gelana descrita na literatura. Autores relatam (MAO *et al.*, 2000; MORRIS *et al.*, 2012; BRADBEER *et al.*, 2014) que amostras com maior proporção de gelana LA originaram géis pouco deformáveis (tensão_v), quebradiços (deformação_v) e rígidos (módulo de Young).

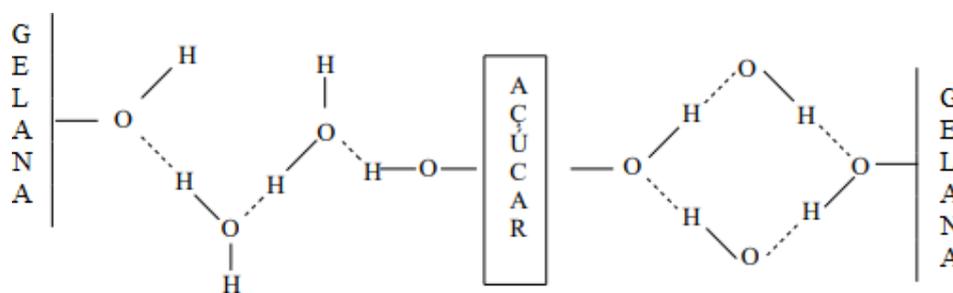
No modelo estatístico ajustado contendo os termos e interações para tensão verdadeira tem-se que para o modelo linear, a sacarose (X_4) teve um efeito negativo, e as interações entre Cálcio-pH (X_2X_3) e pH-pectina (X_3X_5) apresentaram, respectivamente, efeito positivo e negativo na tensão dos géis. Este resultado nos mostra a importância destes fatores quando se pretende compreender e/ou prever o comportamento reológico dos hidrogéis.

Sobre a sacarose, o efeito demonstra que qualquer aumento em sua concentração contribui para aumento na tensão do gel. Com o oposto sendo correspondido. Este resultado está em concordância com os estudos realizados por SWORN & KASAPIS (1998), BAYARRI *et al.* (2002) e MORRIS *et al.* (2012). Eles observaram que a variação na concentração de sacarose influencia fortemente na hidratação e gelificação da gelana LA, e que baixas concentrações (inferior a 40% em peso) não influencia no processo de gelificação da gelana HA. Informam que os co-solutos formam pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals com a gelana LA.

Assim como ocorre entre pectina-açúcar-água, os açúcares promovem a agregação da cadeia da goma gelana e reduz a atividade de água, diminuindo a disponibilidade de água livre para solvatar o polissacarídeo, substituindo o solvente (DESROSIER, 1964; BRAGANTE, 2009). A sacarose penetra nas partes intersticiais da rede de gel, lubrificando-a, e onde havia somente gelana e água passa a coexistir gelana-açúcar-água originando a formação

de um emaranhado semelhante a uma rede mediante pontes de hidrogênio em um sistema tridimensional. E desta forma, a intensidade e a densidade da rede formada são influenciadas pela concentração da gelana e sacarose, assim, quanto maior a concentração de gelana LA e menor a concentração de açúcar mais densas serão essas fibras e mais água na estrutura (**Figura 34**). Esta modificação no gel de gelana é confirmada pelos espectros obtidos do FTIR-ATR, antes e após a adição do co-soluto à mistura, com o aparecimento de bandas na faixa de número de ondas que compreende 1040 e 780 cm^{-1} , apresentadas na **Figura 33**.

Figura 34 – Possível estrutura do gel gelana-açúcar.



Fonte: adaptado de DESROSIER, 1964.

No entanto, a extensão na lubrificação da rede de gel de gelana depende de outras causas ademais das ligações de hidrogênio e de Van der Waals que passam a existir entre gelana-açúcar-água. Parâmetros como concentração, solubilidade, polaridade, constante dielétrica e pH do meio são influenciadores neste processo de agregação (MORRIS *et al.*, 2012; CASSANELLI *et al.*, 2018).

Quanto ao pH, sua importância está relacionada ao ponto isoelétrico destes hidrocolóides. Tanto as gomas gelanas quanto as pectinas são polieletrólitos aniônicos, apresentando ambos o pKa em torno de 3,5. Com as gelanas apresentando a mesma densidade de carga negativa, e nas pectinas, com a densidade de carga mudando de acordo com o grau de desesterificação da molécula (CHAICOUSKI *et al.*, 2016; BULDO *et al.*, 2016; MORRIS *et al.* 2012; WATERHOUSE *et al.*, 2014). As moléculas de ambos os hidrocolóides formam dupla estrutura helicoidal sob apropriado ambiente aquoso, com diferentes respostas às mudanças de pH (De JONG & De VELDE, 2007; NARKAR *et al.* 2010; EVANGELISTA *et al.*, 2014).

Sobre a influência do Cálcio na formação dos géis, os resultados se mostraram concordantes aos estudos realizados por MAO *et al.* (2000). A concentração ótima de Cálcio correspondente aos pontos de máximo para relação HA50/LA50 foi em torno de 0,030g/peso

de amostra, a reduzidas concentrações de sacarose, assim como, o aumento da concentração de sacarose no meio pode reduzir a tensão verdadeira das amostras (MORRIS *et al.*, 2012).

A gelana LA forma géis na presença de cátions, principalmente os íons Ca^{2+} , todavia, as gelanas HA são menos sensíveis às mudanças na concentração de íons no meio. A goma gelana contém cátions divalentes originados de seu processo de fabricação suficientes para formar géis no grau ótimo de reticulação ou próximo, e a adição a mais deste íon ao meio, poderá causar agregação excessiva da cadeia, e assim, a associação adicional em resposta à presença de açúcar poderá enfraquecer a rede ao invés de fortalecê-la (MAO *et al.*, 2000; HUANG *et al.* 2003; MORRIS *et al.*, 2012).

SWORN & KASAPIS (1998) exploraram o efeito de pequenas adições de CaCl_2 na tensão e módulo de elasticidade (E) de géis formados por 0,5% em peso de gelana LA, na ausência e na presença de sacarose, glicose ou frutose nas concentrações de 20, 40 ou 60% em peso. Observaram que a adição progressiva de co-soluto na formulação das amostras promove aumento da deformação dos géis e redução do módulo de elasticidade. Este resultado enfatiza a natureza díspar dos pequenos e grandes processos de deformação.

O efeito dos fatores Cálcio e pH como controladores da tensão dos géis, é confirmado pela interação Cálcio-pH (X_2X_3) significativa apresentada pelos resultados. Segundo MORRIS *et al.* (2012), é recomendável o ajuste adequado da concentração dos dois para se obter uma tensão desejada no gel. Desta forma, as características viscoelásticas das gelanas em solução aquosa, principalmente a gelana LA, podem ser controladas com variações do pH do meio na presença de cátions mono e divalentes, influenciando as interações intermoleculares entre os íons do ácido glucurônico (GRASDALEN & SMIDSRØD, 1987; KELCOGEL – Gellan, 2005). Logo, qualquer variação do pH contribuirá para mudar o estado de ionização do ácido glucurônico no meio que, em consequência, altera as interações intermoleculares entre as moléculas de gelana com variação na força do gel. O que explica o aumento da tensão de 17,73 para 24,10 Pa, com a redução do pH do meio de 5,0 para 3,0 (experimentos D22 e D21, **ANEXO E**).

Um outro efeito observado, foi a possibilidade de variar a tensão com a fixação do pH seguido de variação da concentração do Cálcio, mostrado na **Figura 17**. Este comportamento pode ser explicado pela quantidade de grupos carboxílicos ionizados da gelana presentes em um determinado pH, assim como, a quantidade de Cálcio presente em solução a influenciar na gelificação. Estudos mostram que a quantidade de Cálcio em solução está relacionado à quantidade de grupos carboxílicos ionizados, não devendo ultrapassar o ponto crítico (entre 10 e 40 mM), para géis de gelana misturados com 1,0% de concentração

total de polímeros, em meio com o pH variando de 3,5 a 5,0 (MAO *et al.*, 1999; MAO *et al.*, 2000). Condição em que o ácido glucurônico se encontra desprotonado (De SOUZA *et al.*, 2021).

As linhas de contorno na **Figura 18 (A) e (B)** demonstram o efeito da presença da pectina na tensão dos géis. Estes resultados, mais uma vez, são condizentes com a literatura quando mencionam que elevadas tensões são obtidas com baixa proporção de HA/LA, na ausência de pectina, e se contrapõem quando os pontos de máximo, para esta característica, podem ser obtidos com a presença de pectina na formulação dos géis. Ressalta-se que a pectina ATM isolada, igualmente à gelana HA, forma géis muito deformáveis. Sendo assim, esperava-se um sinergismo na mistura pectina ATM/gelana HA, mediante interação com aumento dos seus efeitos e/ou características reológicas contribuindo com o aumento dos máximos na resistência à compressão, e conseqüente redução dos máximos em módulo (IMESON, 1992; MAO *et al.*, 2000; EVAGELIOU *et al.*, 2000). O que não se sucedeu.

As pectinas ATM, assim como as gelanas HA, não dependem de íons para gelificar. No entanto, a presença de co-soluto (normalmente a sacarose) favorece a gelificação das pectinas (EVAGELIOU *et al.*, 2000; BARCK & BUTLER, 2005; WATERHOUSE *et al.*, 2014; BERA *et al.*, 2018). E assim, como as gelanas formam complexos com outros polímeros (ZIA *et al.*, 2018), com as pectinas também é possível que ocorram interações com outros hidrocolóides, desde que em condições adequadas (MENEZES *et al.*, 2019). O meio aparentemente se mostrou oportuno a formação do complexo entre gelana LA e pectina.

Sistemas mistos de gel contendo alginatos e pectinas são relatados por MANCINI & McHUGH (2000). Segundo os autores, as misturas dos dois polímeros geram géis firmes e cortáveis em pH baixo, sem a adição de Cálcio necessário à gelificação do alginato, e sem as altas concentrações de sacarose necessárias à gelificação da pectina ATM. Este é o resultado do agrupamento entre o poli-D-galacturonato esterificado (com baixa densidade de carga) com outra cadeia na formação de matriz cristalina paralela, que neste caso é a poli-L-glucuronato de formação do alginato. Desta forma, e à semelhança da interação entre alginato e pectina ATM, foi observado a ocorrência de interação entre gelana LA e pectina, demonstrado pelo FTIR-ATR. Este resultado se destacou repercutindo com a presença de pontos de máximo nas linhas de contorno dos resultados para tensão verdadeira. Esta interação pode ser classificada como sendo de natureza associativa heterogênea genuína entre as sequências de cadeias dos dois hidrocolóides, originada de possível agrupamento entre poli-D-glucuronato da gelana com poli-D-galacturonato esterificado da pectina. A justificativa acima é reforçada

pelos resultados obtidos para tensão nos experimentos (C17) e (C18) (razões HA100/LA0 ou HA0/LA100), pois não apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

5.1.2 DEFORMAÇÃO

Avaliando os fatores e interações que foram identificados como estatisticamente significativas ($p < 0,05$) para a variável dependente deformação verdadeira, tem-se que para o modelo linear a proporção entre as gelanas (X_1) apresentou efeito negativo, indicando que os valores máximos para a deformação podem ser obtidos com aumento da concentração de gelana HA na composição dos géis, de acordo com a proporção entre HA/LA trabalhada no delineamento experimental. O pH (X_3) apresentou efeito positivo na deformação dos géis. Logo, o aumento deste fator contribui com o aumento na deformação dos géis.

Das interações de maior relevância, gelana-pH (X_1X_3) e gelana-pectina (X_1X_5) apresentaram efeito negativo. Estas interações influenciaram aumentando ou diminuindo na deformação dos géis, conforme apresentado na **Figura 19**. Sabe-se que a capacidade de hidratação da pectina e da gelana HA é fortemente influenciado pelo pH do meio, e que ambos os hidrocolóides não necessitam da presença de Cálcio para o processo de gelificação (PICONE & CUNHA, 2011; WATERHOUSE *et al.*, 2014). Por consequência, com pH adequado é possível ocorrer interação entre pectina e gelana HA, assim como foi discutido sobre as interações entre pectina e gelana LA, também confirmado pelo FTIR-ATR realizado.

A pectina ATM e as gelanas, em suas proporções, permanecem na forma protonada quando o pH está abaixo do pKa, e desprotonada quando o pH se encontra acima. Na forma desprotonada (ionizada) ocorre expansão das redes de cadeias devido à repulsão eletrostática, aumentando a hidrofiliabilidade e favorecendo a penetração do líquido no sistema, no que resulta em aumento na deformabilidade dos géis (MORRIS *et al.*, 2012; CURY *et al.*, 2014). Por conseguinte, com a redução do pH, há formação das zonas de junção e aumento na agregação molecular, com aumento da rigidez e elasticidade do gel (PICONE & CUNHA, 2011; WATERHOUSE *et al.*, 2014), o que justifica os resultados para deformação obtidos.

Esta propriedade apresentada pela mistura pectina e gelanas não é influenciada pela proporção dos polímeros, demonstrando que o processo de reticulação é capaz de restringir a hidrofiliabilidade dos sistemas, mesmo quando um dos polímeros envolvido na mistura se encontra em maior quantidade (CURY *et al.*, 2014).

5.1.3 MÓDULO DE YOUNG

Analisando os resultados para módulo de Young, é observado o aumento desta variável com aumento da proporção de gelana LA no fator HA/LA (X_1), redução da concentração do Cálcio (X_2) e do pH (X_3), e aumento da concentração da pectina (X_5). Estes resultados estão em concordância com a literatura, pois de acordo com MAO *et al.* (2000) maiores valores para módulo são obtidos em experimentos na presença de maior proporção de LA na mistura HA/LA com 1,0% de concentração total de polímero.

E como a presença da pectina nos géis influenciou nos resultados para tensão e deformação, a presença deste hidrocolóide na mistura também incutiu nos resultados para o módulo dos géis. Uma possível explicação para este efeito se encontra no arranjo estrutural das pectinas e gelanas. Como já mencionado, o arranjo destes polímeros confere-lhes características de carga negativa possibilitando o desenvolvimento de ligações químicas com outros arranjos estruturais semelhantes. E a depender do pH e da presença de íons Ca^{2+} no meio, de um lado estas ligações podem ser de caráter iônico mediante envolvimento de cátion, ou outra molécula apresentando caráter catiônico, originando ligações paralelas entre os resíduos estruturais das distintas cadeias (modelo caixa de ovos), justificando mais uma vez, a interação entre gelana LA e pectina. Por outro, distintas cadeias de polímeros individuais podem ser mantidas juntas por pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals pelas zonas de junção. Possível justificativa para a interação entre a gelana HA e pectina (MANCINI & McHUGH, 2000; YAMAMOTO & CUNHA, 2007; PICONE & CUNHA, 2011; MORRIS *et al.*, 2012; CURY *et al.*, 2014; De SOUZA *et al.*, 2021).

5.2 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA

No presente trabalho, foram obtidos os seguintes atributos de textura: dureza (força máxima na primeira compressão, N), coesividade (razão entre a força da segunda compressão pela força da primeira compressão até forças máximas, %), índice de elasticidade (habilidade do estruturado se recuperar após a primeira compressão, %) e mastigabilidade (força requerida para mastigar um alimento sólido, N).

Como as respostas da análise estatística do efeito dos fatores sobre os atributos e mastigabilidade realizadas no presente trabalho mostraram que apenas a proporção entre as gelanas (X_1) foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$). Segundo NETO *et al.* (2001), o recomendado é não tecer discussão em situações nas quais apenas uma das variáveis

estudadas apresentou resultado significativo. Pois um estudo com apenas uma variável significativa pode apresentar imprecisões de resposta para a previsão de dados no modelo estatístico.

Todavia, com aumento ou redução na proporção de gelana HA na mistura HA/LA (X_1), foi observado aumento ou redução nos atributos para mastigabilidade e coesividade. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por DANALACHE *et al.* (2015), LEAL *et al.* (2017) e COSTA *et al.* (2020). Segundo MORRIS *et al.* (2012), a gelana HA origina géis com menor dureza e módulo de elasticidade do que aqueles formados pela gelana LA. No entanto, a deformabilidade (deformação na ruptura) é muito maior, apresentando valores tipicamente em torno de 65%, em comparação com uns 30% apresentados pela gelana LA. Em contraste com a facilidade com que os géis de gelana LA liberam fluido, os géis formados pela gelana HA não apresentam sinérese.

5.2.1 DUREZA

Os resultados obtidos para o atributo dureza demonstraram aumento para este perfil com o aumento da proporção da gelana LA na mistura HA/LA (X_1) em combinação com redução na concentração do Cálcio (X_2), redução do pH (X_3) e aumento na concentração de pectina (X_5) na mistura dos géis, de acordo com os obtidos por DANALACHE *et al.* (2015), LEAL *et al.* (2017) e COSTA *et al.* (2020).

Os autores avaliaram a textura de géis variando a proporção das gelanas HA e LA na mistura, adicionando-as em polpa de frutas. Observaram que a dureza das amostras diminuiu para elevadas proporções de HA, assim como, aumento deste atributo em consequência do aumento da gelana LA em solução. Relatam também sobre o sinergismo entre as gelanas HA e LA, e da possibilidade de haver interações sinérgicas entre gelanas e a pectina encontrada nas frutas, confirmadas aqui com os resultados de FTIR-ATR realizados com as gelanas, pectina, e suas misturas.

No presente estudo, é percebido zonas de máximo para a dureza com o aumentada proporção de gelana LA e pectina no meio. Como critério de justificativa para este efeito, os dois hidrocolóides formam interações, assim como ocorre entre pectina ATM e alginato alto teor de ácido glucurônico-(ATG). De acordo com IMESON (1994) e MANCINI & McHUGH (2000) o alginato ATG requer a presença de íons Cálcio para gelificar quando isolado, e as pectinas ATM, baixo pH e altos níveis de co-solutos para gelificar. Entretanto, quando juntos,

gelificam na ausência de Cálcio, em baixo teor de sólidos e a uma faixa de pH mais ampla, resultando em géis com elevada dureza.

Desta forma, e à semelhança do que ocorre entre alginato e pectina, a gelana LA interage com a pectina ATM na formação de gel em meio com baixo teor de sólidos. Esta interação em pH entre 3,0 e 4,0 pode ser ocasionada pelo envolvimento de pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals, além da possibilidade da ocorrência de ligações iônicas com uma pequena quantidade de grupos éster metílicos não dissociados (protonadas) presentes na cadeia da pectina ATM (termodinamicamente mais favoráveis) com os grupos do ácido glucurônico ativos da gelana LA na presença de íons Cálcio (EVAGELIOU *et al.*, 2000; GAVA *et al.*, 2008; WATERHOUSE *et al.*, 2014).

Por outro lado, considera-se também a possibilidade da interação entre gelana LA-sacarose-água devido à formação de pontes de hidrogênio entre os dois polissacarídeos e consequente supressão da água, tornando o meio favorável à gelificação da pectina ATM (WATERHOUSE *et al.*, 2014).

5.2.2 ELASTICIDADE

Para elasticidade, as curvas de nível demonstram aumento no perfil deste atributo com o aumento da proporção de gelana HA (X_1) e concentração da pectina (X_5) na mistura, em combinação com redução da concentração do Cálcio (X_2) e aumento do pH (X_3). O comportamento observado nos resultados está associado ao incremento da gelana HA formulação das amostras, somando-se a interação com a pectina ATM, uma vez que seu aumento no meio contribui para com o aumento da elasticidade tornando os corpos de prova mais elásticos (MORRIS *et al.*, 2012).

Os resultados obtidos para este atributo nos géis estão de acordo com estudos realizados por DANALACHE *et al.* (2015). Os autores compararam por APT a elasticidade de estruturados de manga (*Mangifera indica* L.) variando a proporção entre as gelanas HA e LA na composição da mistura. Observaram comportamento semelhante, no qual a elasticidade dos estruturados aumentou com o aumento da concentração de gelana HA, e redução do valor de dureza nas amostras. Como conclusão, agruparam os estruturados de manga em dois diferentes perfis de textura:

- No primeiro perfil, firmaram os estruturados apresentando maior dureza (LA100, LA75/HA25 e LA50/HA50);

- E no segundo perfil, os estruturados com tamanho mais suave e estrutura mais coesa com maior recuperação elástica (LA0/HA100 e LA25/HA75).

DANALACHE *et al.* (2015) e COSTA (2018) em seus trabalhos, também constataram aumento no atributo para elasticidade das amostras com aumento da proporção de gelana HA na mistura HA/LA. Segundo os autores, em seus estudos o aumento da gelana HA na mistura resultou em redução na formação das redes que interligam os géis tornando as estruturas menos densas e menos compactas. Nas condições ao qual os trabalhos foram realizados, foi sugerido a existência de interações entre gelana HA e pectina contida nas polpas de frutas utilizadas. Interações através de pontes de hidrogênio e atrações de Van der Waals com formação de estrutura de interpenetração de cadeias mais frouxas, originando géis macios e elástico.

Como mencionado anteriormente, a suspeita da interação entre gelana HA e pectina foi confirmada através das análises de FTIR-ATR. Todavia, os resultados obtidos no presente trabalho também demonstraram que elevados teores de sacarose (X₄) e pectina (X₅) favorecem o aumento dos valores para elasticidade. O pH 4,0 e os sólidos totais (gelanas e sacarose), somando-se às interações entre gelana LA e sacarose, podem estar favorecendo interações secundárias entre cadeias de pectina-pectina.

É sabido que a gelana LA e a sacarose interagem produzindo baixa disponibilidade de água no meio. Esta baixa atividade de água gerada pela interação gelana LA-sacarose é seguida de baixa interação solvente-pectina que por consequência, podem criar uma dominância de interações pectina-pectina onde atrações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio são induzidas, originando géis elásticos (SWORN & KASAPIS, 1998; BAYARRI *et al.*, 2002; PHILIPS & WILLIAMS, 2009; MORRIS *et al.*, 2012).

5.3 OTIMIZAÇÃO VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

As curvas dos gráficos de desejabilidade mostram como as respostas variam com cada fator, mantendo fixo os níveis dos demais fatores para os valores especificados. Analisando as curvas pode ser percebido que:

- nos gráficos correspondentes ao fator pH (primeiro e segundo da terceira coluna), o atributo para a dureza praticamente não é afetado com a variação desta variável, assim como, a elasticidade pode aumentar ou diminuir com a variação do pH acima ou abaixo do ponto isoelétrico das gomas;

- o fator pectina (X_5) apresenta grande importância na determinação do ponto ótimo para a dureza, por ter apresentado a inclinação mais pronunciada. Já para a elasticidade, as alterações na concentração deste fator não influem nos resultados.
- na desejabilidade global, o gráfico mostra que o pH pode apresentar valores inferiores a 4,0 sem prejudicar o valor de D, e para os demais fatores, o aumento contribui no aumento da dureza e elasticidade dos géis.

Este resultado fornece uma ideia sobre como o pH e a quantidade de pectina podem interferir na dureza e elasticidade dos géis. E caso a intenção não seja a de maximizar a desejabilidade global, o pH da maioria das polpas não necessitará de ajuste, pois quase todas as frutas apresentam o pH próximo ao ponto isoelétrico das gelanas e pectina, e desta forma, os resultados não serão afetados.

5.4 CONFIRMAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO PROPOSTO

Comparando os valores das variáveis dureza e elasticidade otimizadas via função desejabilidade, com os valores previstos pela equação modelo, e valores dos estruturados de polpa de goiaba e manga, é observado que os valores das variáveis dependentes estão dentro dos limites de máximo e mínimo atribuídos na otimização, e próximos aos valores máximos atribuídos pela função desejabilidade. Resultado semelhante foi obtido por POLIDORO (2016) quando estabeleceu uma modelagem matemática polinomial, desenvolveu e otimizou modelo preditivo para o rendimento de torrefação de café em função dos parâmetros utilizados na pirólise das respectivas biomassas estudadas. O autor observa que, com os resultados obtidos é possível avaliar as possíveis interações entre as variáveis independentes e como estas afetam o rendimento de um processo.

Para a confirmação do modelo matemático proposto, os valores das variáveis independentes foram substituídos com os resultados de Cálcio, pH, Brix e pectina obtidos nas análises físico-química das polpas de goiaba e manga. Os estruturados apresentaram valores para dureza e elasticidade menores que a prevista pelo modelo. E assim, com estes resultados não é possível confirmar o modelo matemático, se recomendando este somente ao uso de previsões experimentais sob as mesmas condições. Tal discrepância pode ter ocorrido devido à complexidade das matrizes das frutas.

Em estudo realizado, GRIZOTTO *et al.* (2005) também não conseguiram confirmar o modelo matemático preditivo desenvolvido. E assim, o resultado obtido demonstra a

possibilidade para possível continuidade de investigações com demais fatores influentes na dureza e elasticidade dos estruturados.

6. CONCLUSÃO

Foi apresentado um estudo sistemático das características físicas de hidrogéis com as gomas gelanas HA e LA. Análises de compressão, APT e FTIR-ATR foram úteis para revelar mais informações sobre a influência do Cálcio, pH, sacarose e pectina nas gomas e em suas misturas.

Para a análise de compressão, os resultados obtidos com os hidrogéis formulados com maior concentração da gelana de baixa acilação (HA25/LA75) produziram hidrogéis mais firmes e, conseqüentemente, mais quebradiços. E os hidrogéis elaborados com maior concentração da gelana de alta acilação (HA75/LA25) se mostraram mais deformáveis. Para a análise do perfil de textura, os resultados obtidos mais ou menos repetiram os resultados para compressão, apesar do objetivo para com os métodos analíticos serem distintos. Com este método, os hidrogéis não apresentaram adesividade nos ensaios.

O Cálcio, o pH e a sacarose influenciaram nas respostas de saída para ambos os métodos estudados, compressão e ATP. Assim, a variação maior ou menor dos valores destes fatores, seguiu-se de maior ou menor variação na dureza, deformação, módulo, firmeza e elasticidade concordando com a literatura.

Foram observadas a presença de interações entre as gomas gelanas, sacarose e pectina, detectadas e confirmadas por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier combinado com refletância total atenuada (FTIR-ATR).

Com estes resultados obtidos, foi possível montar modelos preditivos. No entanto, os valores para dureza e elasticidade obtidos usando os modelos preditivos se apresentaram bem superiores aos valores obtidos com os estruturados elaborados com as polpas de goiaba e manga, bem como, aos valores otimizados via desejabilidade global. Logo, não confirmando os modelos matemáticos preditivos para dureza e elasticidade.

Tal discrepância pode ter ocorrido devido à complexidade da composição das polpas por possuírem mais constituintes, além dos estudados. No entanto, os demais resultados são animadores, pois os valores de dureza e elasticidade obtidos com os estruturados se mantiveram dentro dos limites de máximo e mínimo, e próximos aos valores máximos atribuídos na otimização, assim como aos valores calculados pela função de desejabilidade. O que faz possível de serem utilizados para a predição do comportamento reológico de estruturados de goiaba e manga, de outras frutas adicionadas das gelanas HA e LA, e suas diferentes misturas. Sendo assim, faz-se necessário a continuidade dos estudos com o intuito de melhorar a

compreensão de como ocorrem as interações entre os constituintes das frutas e as gomas gelanas, considerando os fatores dentro das faixas de valores ótimos estudadas.

7. REFERENCIAS

- AGGETT, P. et al. Re-evaluation of gellan gum (E 418) as food additive. *European Food Safety Authority Journal*. V. 16, n. 6, p. 5296, 2018.
- AGOSTINI-COSTA, T. S.; ABREU, L. N.; ROSSETTI, A. G. Efeito do congelamento e do tempo de estocagem da polpa de acerola sobre o teor de carotenóides. *Revista Brasileira de Fruticultura*. Jaboticabal, v. 25, n. 1, p. 56-58, 2003.
- ANDERSON, D.M.; BRYDON, W.G.; EASTWOOD, M.A. The dietary effects of gellan gum in humans. *Food Additives & Contaminants*. V. 5(3), p. 237-249, 1988.
- AOAC. *Official Methods of Analysis*, 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, USA. 1996.
- AYÓN, M. A. G.; ROCHA, R. V.; PERALES, M. V. Pectins: From the gelling properties to the biological activity. In: *Pectin: Chemical properties, uses and health benefits*. P.203-224, 2014.
- AZEREDO, H. M. C. *et al.* Effect of drying and storage time on the physico-chemical properties of mango leathers. *International Journal of Food Science and Technology*. V.41, p. 635-638, 2006.
- AZEVEDO, A. C. S. Estudo das enzimas oxidativas e presença de compostos bioativos em mangas (*Mangifera indica* L.) produzidas no Brasil. 2006. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- BACELAR, A. H.; CORREIA, J. S.; OLIVEIRA, J. M.; REISAB, R. L. Recent progress in gellan gum hydrogels provided by functionalization strategies. *Journal of Materials Chemistry B*. v. 4, p. 6164-6174, 2016.
- BAJAJ, I.B. *et al.* Gellan Gum – Review, *Food Technology Biotechnology*. V. 45, n. 4, p. 341–354, 2007.
- BANERJEE, S. & BHATTACHARYA, S. Food Gels: Gelling Process and New Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 52, p. 334–346, 2012.
- BANERJEE, S.; RAVI, R.; BHATTACHARYA, S. Textural characterization of gellan and agar based fabricated gels with carrot juice. *Food Science and Technology*. V. 53, p. 255-261, 2013.
- BARCK, K. & BUTLER, M. F. Comparison of Morphology and Properties of Polyelectrolyte Complex Particles Formed from Chitosan and Polyanionic Biopolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, p. 1581–1593, 2005.
- BAYARRI, S.; COSTELL, E.; DURÁN, L. Influence of low sucrose concentration on the compression resistance of gellan gum gels. V. 16, p.593-597, 2002.
- BERA, H.; KUMAR, S.; MAITI, S. Facile synthesis, and characterization of tailor-made pectin-gellan gum-bio nanofiller composites as intragastric drug delivery shuttles. *International Journal of Biological Macromolecules*. V. 118, p. 149–159, 2018.

BOURNE, M. C. Texture Profile of ripening pears. *Journal of Food Science*. V. 33, p. 223-226, 1968.

BRACCINI, I. & PÉREZ, S. Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*. V. 2, n. 4, p. 1089-1096, 2001.

BRADBEER, J.F.; HANCOCKS, R.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I.T. Self-structuring foods based on acid-sensitive low and high acyl mixed gellan systems to impact satiety. *Food Hydrocolloids*. v. 35, p. 522-530, 2014.

BRAGANTE A. G. Processo de Gelificação em Alimentos. In: <http://abgtecalim.yolasite.com/>, 2009.

BRASIL, Leis, Decretos etc. Instrução normativa Nº 1 de 7 de janeiro de 2000. Seção 1., p.54-58. Regulamento técnico geral para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta.

BRASIL. RDC nº 45, de 03 de novembro de 2010. Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). *Diário Oficial da União*, Brasília, 05 de Nov. 2010.

BROWN, M. B. & JONES, S. A. Hyaluronic acid: unique topical vehicle for the localized delivery of drugs to the skin. *European Academy of Dermatology and Venereology JEADV*, v. 19, p. 308-318, 2005.

BRUNINI, M.A.; DURIGAN, J.F.; OLIVEIRA, A.L. Avaliação das alterações empolpa de manga “Tommy-Atkins” congeladas. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v.24, n. 3, p. 651-653, 2002.

BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O. Cadeia produtiva de frutas. Brasília: MA PA/SPA, 2007.

BULDO, P. *et al.* Interactions of milk proteins with low and high acyl gellan: Effect on microstructure and textural properties of acidified milk. *Food Hydrocolloids*. v. 60, p. 225 – 231, 2016.

CALLISTER, W.D. & RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8ª Edição. Tradução. Editora LTC. 2012.

CANTERI, M.H.G.; WOSIACKI, G.; MORENO, L.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. *Polímeros*. V.22, n.2. São Carlos. 2012.

CARVALHO, A. V. *et al.* Avaliação do efeito da combinação de pectina, gelatina e alginato de sódio sobre as características de gel de fruta estruturada a partir de “mix” de polpa decajá e mamão, por meio da metodologia de superfície de resposta. *ACTA Amazônica*, v. 41, n. 2, p. 267-274, 2011.

CARVALHO, A. V. *et al.* Fruta estruturada mista de umbu e maracujá-do-mato. Comunicado técnico 248. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2014.

CARVALHO, A. V. Otimização dos parâmetros tecnológicos para a produção de estruturados de frutas funcionais a partir de polpa de açaí e mix de taperebá com mamão. Documentos 306. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2007.

CARVALHO, A. V.; MATTIETTO, R. A.; VASCONCELOS, M. A. M. Aproveitamento da casca do bacuri para fabricação de um novo produto. Comunicado técnico 209. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2008.

CARVALHO, C. *et al.* Anuário brasileiro de Horti Fruti 2020. Editora Gazeta. Santa Cruz. p. 96. 2019.

CASSANELLI, M. *et al.* Interaction of Mannitol and Sucrose with Gellan Gum in Freeze Dried Gel Systems. Food Biophysics. v. 13, p. 304–315, 2018.

CAVALCANTI, D. T. B. Desenvolvimento de fruta estruturada simples e mista com ciriguela e acerola. 2012. 168 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Ciências Domésticas, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

CHAIKOUSKI, A. *et al.* Estudo da atividade da enzima pectinametilesterase obtida a partir do albedo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), fresco e liofilizado, em diferentes graus de maturação. R. Bras. Tecnol. Agroindustr., Ponta Grossa, v. 10, n. 1, p. 2026-2038, jan./jun. 2016.

CHANDRASEKARAN, R.; PUIGJANER, L. C.; JOYCE, K. L.; ARNOTT, S. Cation interactions in gellan: An X-ray study of the potassium salt. Carbohydrate Research. V. 181, p. 23-40, 1988.

CHANDRASEKARAN, R.; RADHA, A.; GIACOMETTI, A. Molecular modeling of substituted polysaccharides. Carbohydrate Polymers. V. 28, p. 49-59, 1995.

CHANDRASEKARAN, R.; RADHA, A.; THAILAMBAL, V. G. Roles of potassium ions, acetyl, and L-glyceryl groups in native gellan double helix: an X-ray study. Carbohydrate Research. V. 224, p. 1-17, 1992.

CHEN, L. & OPARA, U.L. Texture measurement approaches in fresh and processed foods — A review. Food Research International. V. 51, p. 823–835, 2013.

CHITARRA, M. I. F. & CHITARRA, A. B. Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL/FAEPE. P. 735, 2005.

COSTA, E. A.; SOUSA, P. H. M.; SIQUEIRA, A. C. P.; FIGUEIREDO, E. A. T.; GOUVEIA, S. T.; FIGUEIREDO, R. W.; MAIA, C. S. C.; GOMES, D. S. Fruit pastes with organic honey texturized with gellan gum: bioaccessibility of antioxidant activity and sensory analysis fruit pastes with gellan and organic honey. Food Science and Technology. V. 39(3), p. 667-676, July-Sept. 2019.

COSTA, J. N. Desenvolvimento e caracterização de estruturados de goiaba (*Psidium guajava* L.) utilizando hidrocolóides ágar e goma gelana. 2018. 213 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, 2018.

COSTA, J. N.; NASCIMENTO, L. G. L.; LEAL, A. R.; DANALACHE, F.; LEITE, B. S. M.; FIGUEIREDO, R. W.; MATA, P.; ALVES, V. D.; SOUSA, P. H. M. Effect of agar and gellan gum on structured guava (*Psidium guajava* L.): rheological behavior and gastrointestinal digestion in vitro. *Food Bioscience*. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101165>, 2021.

COSTA, J.N.; LEAL, A.R.; NASCIMENTO, L.G.L.; RODRIGUES, D.C.; MUNIZ, C.R.; FIGUEIREDO, R.W.; MATA, P.; NORONHA, J. P.; SOUSA, P. H. M. Texture, microstructure, and volatile profile of structured guava using agar and gellan gum. *International Journal of Gastronomy and Food Science*. V. 20, p. 100207, 2020.

COSTELL, E. *et al.* Texture of sweet orange gels by free-choice profiling. *Journal of Sensory Studies*, v.10, p. 163-179, 1995. CPKELCO. KELCOGEL® Gellan Gum Book. 5th Edition. Disponível em: <https://www.cpkelco.com>, 2015.

CUI, S. W. (Ed.). *Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications*. Boca Raton, United States: CRC Press, 2005.

CURY, B.S.F.; MENEGUIN, A.B.; CARDOSO, V.M.O. Oral drug release systems based on pectin. In: *Pectin: Chemical properties, uses and health benefits*. Chapter 5, p. 81-97, 2014.

DANALACHE, F.; MATA, P.; MOLDÃO-MARTINS, M.; ALVES, V. D. Novel mango bars using gellan gum as gelling agent: Rheological and microstructural studies. *Food Science and Technology*. V. 62, p. 576-583, 2015.

DESROSIER, N.W. *Conservación de alimentos*. México: Continental, p. 468p, 1964.

DIAS, N. G. Estudo do perfil de textura instrumental e sensorial em géis de pectina de baixo teor de esterificação, alginato e gelatina. 1999. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

DOSSIÊ GOMAS. In: *FOOD INGREDIENTS BRASIL*. Disponível em: <http://www.revista.fi.com>, Nº 32, 2015.

EMBRAPA. *Perspectivas 2017: Adoção de novas tecnologias de produção e pós-colheita serão destaques da fruticultura*. Brasil: 2017.

EVAGELIOU_a, V.; KARANTONI, M.; MANDALA, I.; KOMAITIS, M. Compression of gellan gels. Part I: Effect of salts. *International Journal of Food Science and Technology*. V. 45, p. 1076–1080, 2010.

EVAGELIOU_b, V.; MAZIOTI, M.; MANDALA, I.; KOMAITIS, M. Compression of gellan gels. Part II: Effect of sugars. *Food Hydrocolloids*. v. 24, p. 392–397, 2010.

EVAGELIOU, V.; RICHARDSON, R. K; MORRIS, E. R. Effect of pH, sugar type and thermal annealing on high-methoxy pectin gels. *Carbohydrate Polymers*. v. 42, p. 245–259, 2000.

FANI, M. Hidrocolóides: funções e aplicabilidades. In: *Revista Aditivos Ingredientes*. Disponível em: <https://aditivosingredientes.com.br>, Acesso em: 16/06/2021.

FERREIRA, A.O.F. *et al.* pH Tampões. In: Guia Prático da Farmácia Magistral. 2nd ed. Pharmabooks. São Paulo, 2002. Disponível em :< https://www.doccity.com/pt/ph_tampoes/4869329/>. Acesso em: 20/05/2019.

FISZMAN, S.M. Características de los alimentos estructurado y reestructurado, usode los hydrocolloides in las formulaciones para calentamiento com microondas. In: Ferreira, V.L.P.; Soler, M.P. (coord.). Curso sobre as Propriedades de Hidrocolóides e Aplicações. Campinas: ITAL, p. 1-3, 1992.

FISZMAN, S.M. & DURÁN, L. Effects of fruit pulp and sucrose on the compression response of different polysaccharides gel systems. *Carbohydrate Polymers*. v. 17, p. 11-17,1992.

FONSECA, A.V.V. Perfil sensorial, aceitação e caracterização em compostos bioativos de néctares mistos de frutas tropicais. 2014. 155 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Global food losses and food waste: Extent, causes and prevention. Rome, Italy: FAO, 2011.

FREITAS, S. M. L. Utilização de alginato de sódio em texturizados de suco mistode laranja e cenoura de valor energético reduzido. 1999. 127 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual deCampinas, Campinas, 1999.

FRIEDMAN, H. H.; WHITNEY, J. E. SZCZESNIAK, A. S. The texturometer: a new instrument for objective texture measurement. *Journal of Food Science*. V. 28, p. 390-396, 1963.

FUNAMI, T.; NODA, S.; MAKOTO NAKAUMA, M.; ASAI, I.; TAKAHASHI, R.; AL-ASSAF, S.; IKEDA, S., NISHINARI, K.; PHILLIPS, G. O. Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems in the presence or absence of various cations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 56, P. 8609–8618, 2008.

GAVA, A.J.; SILVA, C.A.B.; FRIAS, J.B.G. Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações. São Paulo: Nobel, 2008, 511p.

GIBSON, W & SANDERSON, G. R. Gellan gum. Imeson, A. (Ed.). Thickening and gelling agents for food. (2nd ed.), Blackie, London, p. 119-143, 1997.

GIBSON, W. G. Gellan gum. In: Thickening and Gelling Agents for Food. Oxford: Blackie Academic Professional. P. 119-143, 1992.

GRASDALEN, H. & SMIDSRØD, O. Gelation of gellan gum. *Carbohydrate Polymers*. V. 7, p. 371 -393, 1987.

GRIZOTTO_a *et al.* Frutas estruturadas de umidade intermediária obtidas de polpas concentradas de abacaxi. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 25, n. 4, p. 691-697, out/dez. 2005.

GRIZOTTO, *et al.* Otimização via metodologia de superfície de respostas dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 25, n. 1, p. 158-164, jan./mar. 2005.

GRIZOTTO, R. K. *et al.* Technological aspects for restructuring concentrated pineapple pulp. *LWT – Food Science and Technology*, v. 40, n. 5, p.759-765, 2007.

HENÁNDEZ, M. J; DURÁN, L.; COSTELL, E. Influence of composition on mechanical properties of strawberry gels. Compression test and texture profile analysis. *Food Science Technology International*. V. 5, p. 79-87, 1999.

HUANG, Y.; SINGH, P. P.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Gelling temperatures of high acyl gellan as affected by monovalent and divalent cations with dynamic rheological analysis. *Carbohydrate Polymers*. V. 56, p. 27–33, 2004.

HUANG, Y.; TANG, J.; SWANSON, B. G.; RASCO, B. A. Effect of calcium concentration on textural properties of high and low acyl mixed gellan gels. *Carbohydrate Polymers*. V. 54, p. 517–522, 2003.

IMESON, A. *Food stabilizers, thickeners, and gelling agents*. Oxford, England: Wiley-Blackwell, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4^a ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JANSSON, P. E.; LINDBERG, B.; SANDFORD, P. A. *Carbohydrate Research*. V. 124, p. 135-139, 1983.

JONG, S. & VELDE, F. Charge density of polysaccharide controls microstructure and large deformation properties of mixed gels. *Food Hydrocolloids*. v. 21, p. 1172–1187, 2007.

KANG, K. S., VEEDER, G. T., MIRRASOUL, P. T., KANEKO, T., COTTRELL, I. W. Agar-like polysaccharide produced by a *Pseudomonas* species: production and basic properties. *Applied Environmental Microbiology*. V. 43, n. 5, p. 1086–1091, 1982.

KELCO CP. *Kelcogel gellan gum*, 5th Edition. World's Leading Hydrocolloid Solutions Provider, p.30, 2007.

KIANI, H.; MOUSAVI, M.E.; RAZAVI, H.; MORRIS, E.R. Effect of gellan, alone and in combination with high-methoxy pectin, on the structure and stability of dough, a yogurt based Iranian drink. *Food Hydrocolloids*. v. 24, p. 744-754, 2010.

KILARA, A. Interactions of ingredients in food systems: an introduction. In: Gaonkar AG, McPherson A (eds). *Ingredient interactions: effects on food quality*. 2nd ed. CRC Taylor and Francis, Boca Raton, p. 2–20, 2005.

KOHYAMA, K., ISHIHARA, S., NAKAUMA, M., FUNAMI, T. Fracture phenomena of soft gellan gum gels during compression with artificial tongues. *Food Hydrocolloids*. v.112, p. 106283, 2021.

- KUO, M. S.; MOW, A. J.; DELL, A. Identification, and location of 1-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum. *Carbohydrate Research*. V. 156, p. 173-187, 1986.
- KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar atividade antioxidante em polpa de frutos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.
- LEAL, A. R. *et al.* Influência de hidrocolóides na textura de estruturados mistos de frutas tropicais. *57º Congresso Brasileiro de Química*. 2017.
- LERSCH, M. *Texture – A hydrocolloid recipe collection*. V. 3, Ed. By Martin Lersch. 2014.
- LEVY, J. Gellan gum: is this vegan-friendly food additive a safer thickening agent? *Food Medicine Journal*. April 2, 2017.
- LIANG, C.; HU, X.; NI, Y.; WU, J.; CHEN, F.; LIAO, X. Effect of hydrocolloids on pulp sediment, white sediment, turbidity, and viscosity of reconstituted carrot juice. *Food Hydrocolloids*. v. 20, p. 1190–1197, 2006.
- LIM, S. J.; CHANG, L. S.; FAZRY, S.; MUSTAPHA, W. A. W.; BABJI, A. S. Functional food & ingredients from seaweed, edible bird's nest, and tropical fruits: A translational research. *LWT – Food Science and Technology*. V. 151, p. 112164, 2021.
- LINS, A. C. A. Desenvolvimento de fruta estruturada com umidade intermediária obtida de polpas concentradas de três genótipos de cajazeira (*Spondias mombin L.*). 2010.f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Ciências Domésticas, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.
- MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S. *Processamento de sucos de frutas tropicais*. Fortaleza; Editora UFC. P. 320, 2007.
- MANCINI, F. & McHUGH, T.H. Fruit-alginate interactions in novel restructured products. *Nahrung-Food*, v. 44, n. 3, p. 152-157, 2000.
- MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B.G. Effect of pH buffers on mechanical properties of gellan gels. *Journal of Texture Studies*. V. 30, p. 151-166, 1999.
- MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B.G. Texture properties of high and low acylated gellan gels. *Carbohydrate Polymers*. v. 41, p. 331–338, 2000.
- MARÇAL, I. M. *et al.* Produção de estruturados a partir de polpa de amora obtida no Planalto Norte de Santa Catarina. 4º Seminário de Pesquisa, Extensão e Inovação do IFSC. ISSN 2357-836X. 2014.
- MATSUKAWA, S. & WATANABE, T. Gelation mechanism and network structure of mixed solution of low- and high-acyl gellan studied by dynamic viscoelasticity, CD and NMR measurements. *Food Hydrocolloids*. v. 21, p. 1355–1361, 2007.
- MENEZES, M. F. S. C. *et al.* Improvement of the viability of probiotics (*Lactobacillus acidophilus*) by multilayer encapsulation. *Ciência Rural*, v. 49, n. 9, 2019.

MILAS, M.; SHI, X.; RINAUDO, M. On the physicochemical properties of gellan gum. *Biopolymers*. V. 30, p. 451–464, 1990.

MISSAGIA, S. V. & REZENDE, D. C. A alimentação saudável sob a ótica do consumidor: identificando segmentos de mercado. In: ENCONTRO DA ANPAD, 35, 2011, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ANPAD. P. 1-17, 2011.

MORESI, M. & BRUNO, M. Characterization of alginate gels using quasi-static and dynamic methods. *Journal of Food Engineering*. V. 82, p. 298–309, 2007.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes & solventes: padronização, preparação, purificação. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher. P. 279, 1976.

MORITAKA, H.; NAITO, S.; NISHINARI, K.; ISHMARA, M.; FUKUBA, H. Effects of gellan gum, citric acid, and sweetener on the texture of lemon jelly. *Journal of Texture Studies*. v. 30, p. 29-41, 1999.

MORORÓ, R. C. Como montar uma pequena fábrica de polpa de frutas. 2^a ed. Viçosa: Centro de produções técnicas. P. 84, 2000.

MORRIS, E.R.; GOTHARD, M.G.E.; HEMBER; M.W.N.; MANNING C.E.; ROBINSON, G. Conformational and rheological transitions of welan, rhamsan and acylated gellan. *Carbohydrate Polymers*. V. 30, p. 165- 175, 1996.

MORRIS, E.R.; NISHINARI, K; RINAUDO, M. Gelation of gellan-A review. *Food Hydrocolloids*. v. 28, p. 373-411, 2012.

MORRIS, V.J. Bacterial Polysaccharides. In: *Food Polysaccharides and Their Applications*. 2nd Edition. By Taylor Francis Group, LLC. 2006.

MOUCO, M. A. C. Cultivo da Mangueira. Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, 2004.

NAMPOOTHIRI K. M.; SINGHANIA, R. R.; SABARINATH C.; PANDEY A. Fermentative production of gellan using *Sphingomonas paucimobilis*. *Process Biochemistry* v.38, p. 1513-1519, 2003.

NARKAR, M., SHER, P. & PAWAR, A. Stomach-Specific Controlled Release Gellan Beads of Acid-Soluble Drug. *AAPS Pharmaceutical Science Technology*, v. 11, n. 1, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2^a Edição. 2001.

NHI *et al.* The effect of malt, pectin, and gelatin concentrations on elasticity, color and sensory evaluation of soursop (*Annona muricata* L.) jelly candy. In: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. V. 991, p. 012013, 2020.

NISHINARI, K. & FANG, Y. Relation between structure and rheological/thermal properties of agar. A mini review on the effect of alkali treatment and the role of agarpectin. *Food Structure*. V. 13, p. 24–34, 2017.

NODA, S. *et al.* Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. 1. Gellan gum with various acyl

contents in the presence and absence of potassium. *Food Hydrocolloids*, v. 22, p. 1148–1159. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.06.007>.

NOOSHKAM, M. & VARIDI, M. Physicochemical stability, and gastrointestinal fate of -carotene-loaded oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate-low acyl gellan gum conjugates. *Food Chemistry*. v. 347, p. 129079, 2021.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO. Universidade Estadual de Campinas. Tabela brasileira de composição de alimentos. 4ª ed. Campinas: Nepa-unicamp, 2011.

OLIVEIRA, D. S. *et al.* Carotenoids and vitamin C during handling and distribution of guava (*Psidium guajava* L.), mango (*Mangifera indica* L.), and papaya (*Carica papaya* L.) at commercial restaurants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 10, p. 6166–6172, 2010.

OLIVEIRA, J. A. R. *et al.* Elaboração e caracterização de estruturado obtido de polpa concentrada de cupuaçu. *Revista de Ciências Agrárias*, v.53, n.2, p.164-170, Jul/Dez 2010.

OSMAŁEK, T.; FROELICH, A.; TASAREK, S. Application of gellan gum in pharmacy and medicine. *International Journal of Pharmaceutics*. V. 466, p. 328–340, 2014.

PALUMBO, F. S.; FEDERICO, S.; PITARRESI, G.; FIORICA, C.; GIAMMONA, G. Gellan gum-based delivery systems of therapeutic agents and cells. *Carbohydrate Polymers*. V. 229, n. 115430, 2020.

PAPAGEORGIOU, M., KASAPIS, S. & RICHARDSON, R. K. Glassy-state phenomena in gellan-sucrose-corn syrup mixtures. *Carbohydrate Polymers*. V. 25, p. 101-109, 1994.

PARN, O.J.; BHAT, R.; YEOH, T.K.; AL-HASSAN, A.A. Development of novel fruit bars by utilizing date paste. *Food Bioscience*. V. 9, p. 20–27, 2015.

PEREDA, J. A. O. (Org.). *Tecnologia de Alimentos: componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PHILIPS, G. O. & WILLIAMS, P. A. In: *Handbook of hydrocolloids* (2nd ed). England. 2009.

PICONE, C. S. F. & CUNHA, R. L. Influence of pH on formation and properties of gellan gels. *Carbohydrate Polymers*. V. 84, p. 662–668, 2011.

PINHEIRO, A. M.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; AZEREDO, H. M. C.; OLIVEIRA, L. S.; SILVA, M. S. G.; SILVA, L. M. R.; SOUSA, P. H. M. Response surface methodology optimization of blended fruit nectar: cashew apple and açai. *International Journal of Fruit Science*. v. 22, n. 1, p. 275–286, 2022.

POLIDORO, A. S. Otimização por superfície de resposta do processo de pirólise de resíduo oriundo do torrador de café (*silverskin*) para a produção de bio-óleo e caracterização química por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar. 2016. Dissertação (Mestre em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

- PREZOTTI, F. *et al.* Mucoadhesive beads of gellan gum/pectin intended to controlled delivery of drugs Carbohydrate Polymers v. 113, p. 286–295, 2014.
- RAMOS, J. *et al.* Determinação de cálcio, potássio e sódio em bananas de cultivo convencional e orgânico da região de Jaraguá do Sul. Revista Técnico-científica da UFSC. <https://periodicos.ifsc.edu.br/index.php/rtc/issue/view/90>, 2021.
- RAVANAT, G. & RINAUDO, M. Investigation on oligo and polygalacturonic acids by potentiometry and circular dichroism. Biopolymers. V. 19, n. 12, p. 2209-2222, 1980.
- RICHARDSON *et al.* The glass transition zone in high solids pectin and gellan preparations. Polymer. V. 38, n. 22, p. 5685-5694, 1997.
- RINAUDO, M. & MILAS, M. Gellan gum, a bacterial gelling polymer. In: G. Doxastaxis, & V. Kiosseoglou (Eds.). Novel macromolecules in food systems. Amsterdam: Elsevier, p. 239-263, 2000.
- SABIO, R. P. Consumo de frutas e hortaliças “feias” pode reduzir desperdício no Brasil. 2015. Disponível em: <www.cepea.esalq.usp.br/hfbrasil>. Acesso em: 23 de agosto de 2017.
- SAHA, D. & BHATTACHARYA, S. Characteristics of gellan gum-based food gels. Journal of Texture Studies. V. 41, p. 459–471, 2010.
- SAHA, D. & BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. V. 47(6), p. 587-597, 2010.
- SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; MELO FILHO, A. B. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. Revista de Nutrição, Campinas, v.12, n. 3, p. 303-308, 1999.
- SANDERSON, G. R. & ORTEGA, D. Alginates and gellan gum: complementary gelling agents. In: Food Hydrocolloids: Structures, Properties, and Functions. Ed. By K. Nishinari and E. Doi, Plenum Press, New York. P. 83-89, 1994.
- SANDERSON, G. R. Gellan Gum. In: Food Gels. P.201-232, 1990.
- SANTANA, T. W. S. Bioacessibilidade de compostos bioativos de estruturado misto de frutos tropicais: banana (*Musa paradisiaca* L.) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa*). XXXVII Encontro de Iniciação Científica. Encontros Universitários da UFC. Fortaleza. V. 3, 2018.
- SANTOS, C. N. P. Elaboração de um estruturado de polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv Tommy Atkins) parcialmente desidratada por osmose. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003).
- SANTOS, J. C. R. *et al.* Ensaios preliminares para produção de estruturados com acerola e seriguela. Revista CSBEA. V. 2, n. 1, 2016.
- SHARMA, S. & BHATTACHARYA, S. Strain, and strain rate dependence of gellan, agar and agar–gellan gels as model systems. Journal of Food Engineering. V. 141, p. 93–98, 2014.

- SILVA, J. A. L. & RAO, M. A. Pectins: Structure, functionality, and uses. In: Food polysaccharides and their applications. 2nd Edition. Edited by Alistair M. Stephen; Glyn O. Phillips; Peter A. Williams. P. 353-411, 2006.
- SILVA, P. A.; CARVALHO, A. V.; PINTO, C. A. Elaboração e caracterização de fruta estruturada mista de goiaba e cajá. *Revista ciências agrárias*, n. 51, p.99-113, 2009.
- SMIDSRD, O.; HAUG, A. & LIAN, B. Properties of poly (1,4-hexuronates) in the gel state. *Acta Chemica Scandinavica*. V. 26, p. 71-78, 1972.
- SOARES, A. G. Desperdício de alimentos: um desafio político e social a ser vencido. 2014. In: <http://www.ctaa.embrapa.br/upload/publicacao/art-182>. Acesso em 23 de agosto de 2017.
- SOUZA, F. *et al.* Effect of pH variation and crosslinker absence on the gelling mechanism of high acyl gellan: Morphological, thermal, and mechanical approaches. *Carbohydrate Polymers*. V. 251, p. 117002, 2021.
- SWORN, G. & KASAPIS, S. Effect of conformation and molecular weight of co- solute on the mechanical properties of gellan gum gels. *Food Hydrocolloids*. v. 12, p. 283 – 290, 1998.
- SWORN, G. Gellan Gum, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 117–135, 2000.
- SZCZESNIAK, A. S. Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*. V. 28, p. 385-389, 1963.
- TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. 2^a ed.-versão 2. Campinas:São Paulo, 2006.
- TAKO, M.; KITAJIMA, S.; YOGI, T.; UECHI, K.; ONAGA, M.; TAMAKI, Y.; UECHI, S. Structure-Function relationship of a gellan family of polysaccharide, S-198 gum, produced by *Alcaligenes ATCC31853*. *Advances in Biological Chemistry*. V. 6, p. 55-69, 2016.
- TANG, J; TUNG, M. A. & ZENG, Y. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono and divalent cations. *Carbohydrate Polymers*. V. 29, n. 1, p. 11-16, 1996.
- TAPIA, M.S.; ROJAS-GRAÜ, M.A.; CARMONA, A.; RODRÍGUEZ, F.J.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTIN-BELLOSO, O. Use of alginate and gellan based coatings for improving barrier, texture, and nutritional properties of fresh-cut papaya. *Food Hydrocolloids*. v. 22, p. 1493–1503, 2008.
- THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and Uses of Pectin —A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. V. 37, p. 47-73, 1997.
- TIWARI, S. & BHATTACHARYA, S. Fabricated mango pulp-gellan gels: effect of selected additives on rheological and sensory attributes. *Journal of Food Quality*. V. 39, p. 545–558, 2016.
- UPSTILL, C.; ATKINS, E. D. T.; ATTWOOL, P. T. Helical conformation of gellan gum. *International Journal of Biological Macromolecules*. V. 8, p. 275-288, 1986.

VARELA, P. & FISZMAN, S. M. Hydrocolloids in fried foods. A review. *Food Hydrocolloids*. v. 25, p. 1801-1812, 2011.

WATERHOUSE, D.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHAO, M.; ZHAO, Q. Novel uses of pectins as health ingredients for food and pharmaceutical applications. In: *Pectin: Chemical properties, uses and health benefits*. P. 117-157, 2014.

WIJAYA, W. *et al.* Trends in Food Science Technology Functional colloids from proteins and polysaccharides for food applications. *Trends in Food Science Technology*, v. 68, p. 56-69, 2017.

WILLIAMS, P. A & PHILLIPS, G. O. Introduction to food hydrocolloids. In: *Handbook of hydrocolloids*. p. 1-19, 2000.

WUSTENBERG, T. *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015.

YAMAMOTO, F. & CUNHA, R. Acid gelation of gellan: Effect of final pH and heat treatment conditions. *Carbohydrate Polymers*. V. 68, p. 517 – 527, 2007.

YILDIZ, H. & KARATAS, N. Microbial exopolysaccharides: Resources and bioactive properties. *Process Biochemistry*, v. 72, p. 41–46, 2018.

ZIA, K. M.; TABASUMA, S.; KHANA, M. F.; AKRAMA, N.; AKHTER, N.; NOREENA, A.; ZUBER, M. Recent trends on gellan gum blends with natural and synthetic polymers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 109, p. 1068–1087, 2018.

ANEXOS

ANEXO A – Fatores do planejamento experimental tipo delineamento do composto central e codificações de níveis.

Variável	Cód.	Níveis				
		-2	-1	0	1	2
Gelanas - HA/LA (%)	X ₁	1,00/0,0	0,75/0,25	0,50/0,50	0,25/0,75	0,0/1,00
CaCl ₂ (%)	X ₂	0,0367	0,0735	0,1102	0,1470	0,1837
pH	X ₃	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
Sacarose (%)	X ₄	5,00	7,50	10,00	12,50	15,00
Pectina (%)	X ₅	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00

Fonte: elaborada pelo autor, 2019.

ANEXO B – Lista de experimentos do planejamento do tipo composto central.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
A1	-1	-1	-1	-1	1
A2	-1	-1	-1	1	-1
A3	-1	-1	1	-1	-1
A4	-1	-1	1	1	1
A5	-1	1	-1	-1	-1
A6	-1	1	-1	1	1
A7	-1	1	1	-1	1
A8	-1	1	1	1	-1
B9	1	-1	-1	-1	-1
B10	1	-1	-1	1	1
B11	1	-1	1	-1	1
B12	1	-1	1	1	-1
B13	1	1	-1	-1	1
B14	1	1	-1	1	-1
B15	1	1	1	-1	-1
B16	1	1	1	1	1
C17	- <i>a</i>	0	0	0	0
C18	<i>a</i>	0	0	0	0
D19	0	- <i>a</i>	0	0	0
D20	0	<i>a</i>	0	0	0
D21	0	0	- <i>a</i>	0	0
D22	0	0	<i>a</i>	0	0
D23	0	0	0	- <i>a</i>	0
D24	0	0	0	<i>a</i>	0
D25	0	0	0	0	- <i>a</i>
D26	0	0	0	0	<i>a</i>
(C)	0	0	0	0	0
(C)	0	0	0	0	0
(C)	0	0	0	0	0
(C)	0	0	0	0	0

Fonte: elaborada pelo autor, 2019.

Equação que relaciona cada uma das variáveis dependentes frente aos fatores aproximados pelo polinômioquadrático geral.

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_{11} X_{12} + \beta_{22} X_{22} + \beta_{33} X_{32} + \beta_{44} X_{42} + \beta_{55} X_{52} \\
 & + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{15} X_1 X_5 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 \\
 & + \beta_{25} X_2 X_5 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5
 \end{aligned}$$

Onde, Y representa a resposta preditiva; $X_1, X_2, X_3, X_4,$ e X_5 referem-se às variáveis independentes (Tabela acima); β_j são os coeficientes lineares; β_{ii} são os coeficientes quadráticos; β_{ij} são os coeficientes interativos.

Obs.: O coeficiente de determinação R^2 , e sua versão ajustada R^2_{adj} foram utilizadas para avaliar a qualidade do ajuste do modelo de regressão. A comparação múltipla das médias foi realizada pelo teste de Tukey, com nível de confiança de 95%.

ANEXO C - Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade.

Valores atribuídos na otimização	Dureza (<i>N</i>)	Elasticidade
Baixos	0,0300	0,8677
Médios	4,5805	0,9167
Altos	9,1310	0,9658

Fonte: elaborada pelo autor, 2023.

ANEXO D – Delineamento da análise das gelanas por FTIR.

Experimento FTIR-ATR	Variável	Quantidade (g)
1	Gelana HA	0,25
2	Gelana LA	0,25
3	Pectina ATM	0,25
4	Sacarose	0,25
5	Gelana HA + Gelana LA	0,1250 (1:1)
6	Gelana HA + Pectina	0,1250 (1:1)
7	Gelana HA + Sacarose	0,25 de gelana/2,5 de sacarose
8	Gelana LA + Pectina	0,1250 (1:1)
9	Gelana LA + Sacarose	0,25 de gelana/2,5 de sacarose
10	Pectina + Sacarose	0,25 de pectina/2,5 de sacarose
11	Gelanas (HA + LA) + Pectina ATM	0,1250 (1:1) gelana/0,25 de pectina
12	Gelanas (HA + LA) + Sacarose	0,1250 (1:1) gelana/2,5 de sacarose
13	Gelanas (HA + LA) + Pectina ATM + Sacarose	0,1250 (1:1) gelana/ 0,25 de pectina/2,5 de sacarose

Fonte: elaborada pelo autor, 2023.

ANEXO E – Resultados dos ensaios de compressão uniaxial para os diferentes experimentos expressos como Tensão verdadeira (Pa), Deformação verdadeira e módulo de Elasticidade (Pa).

Tratamento	Tensão (Pa)		Deformação (%)		Mod. Elasticidade (Pa)	
	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.
A1	30,89	3,82	87,09	12,48	0,092	0,017
A2	20,59	2,88	87,80	3,32	0,074	0,007
A3	20,49	6,39	106,80	19,37	0,063	0,002
A4	15,99	1,55	136,62	0,062	0,075	0,010
A5	17,48	2,87	81,81	5,28	0,068	0,008
A6	18,25	0,97	79,82	4,26	0,099	0,010
A7	21,99	3,09	88,46	4,81	0,090	0,004
A8	19,65	2,03	86,65	9,41	0,077	0,007
B9	27,87	9,19	59,93	44,97	0,740	0,160
B10	34,49	13,61	34,62	13,32	1,210	0,152
B11	22,50	0,68	39,42	3,59	0,570	0,127
B12	21,43	0,48	45,09	2,50	0,450	0,048
B13	23,29	1,52	32,81	3,99	0,858	0,213
B14	11,39	1,42	41,69	2,45	0,213	0,023
B15	23,09	1,03	42,08	1,54	0,518	0,042
B16	25,95	0,91	40,45	1,06	0,685	0,075
C17	36,24	3,43	76,08	6,93	0,066	0,009
C18	35,15	2,03	18,78	1,87	3,232	0,595
D19	19,93	3,05	62,14	3,53	0,233	0,013
D20	17,51	1,01	60,65	1,46	0,213	0,019
D21	24,10	2,18	59,39	4,58	0,300	0,049
D22	17,73	1,56	80,21	5,48	0,148	0,013
D23	23,19	1,62	58,93	2,57	0,283	0,008
D24	22,00	1,14	61,07	3,49	0,236	0,013
D25	28,94	4,69	79,81	4,84	0,213	0,024
D26	22,45	0,59	65,14	5,36	0,241	0,026
(C)	22,93	1,38	60,08	4,98	0,253	0,051
(C)	19,46	1,01	58,08	5,01	0,235	0,029
(C)	21,42	1,18	57,27	2,69	0,286	0,024
(C)	20,37	2,47	58,18	4,27	0,259	0,038

*(A), (B), (C17), (C18) e (D) são as gelanas (HA/LA) em suas respectivas proporções:
75/25, 25/75, 100/0, 0/100 e 50/50;

*(C) são os pontos centrais;

*A numeração de “1” a “26” representa as variações dos outros fatores (Cálcio, pH, sacarose e pectina) segundo delineamento composto central.

Fonte: elaborada pelo autor, 2019.

ANEXO F – Resultados da Análise do Perfil de Textura para os diferentes tratamentos expressos como Dureza (N), Coesividade ($F_{.2}/F_{.1}$), Elasticidade ($D_{.2}/D_{.1}$) e Mastigabilidade (N).

Tratamento	Dureza (N)		Coesividade ($F_{.2}/F_{.1}$)		Elasticidade ($D_{.2}/D_{.1}$)		Mastigabilidade (N)	
	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.
A1	1,29	0,10	0,74	0,02	0,92	0,006	0,88	0,10
A2	1,04	0,14	0,77	0,04	0,87	0,012	0,70	0,14
A3	1,27	0,15	0,66	0,01	0,97	0,012	0,81	0,15
A4	1,15	0,09	0,68	0,02	0,97	0,016	0,76	0,09
A5	0,82	0,06	0,84	0,14	0,87	0,014	0,60	0,06
A6	1,64	0,18	0,79	0,03	0,87	0,003	1,13	0,18
A7	1,51	0,15	0,79	0,03	0,87	0,002	1,04	0,15
A8	1,31	0,12	0,75	0,04	0,87	0,002	0,86	0,12
B9	9,13	0,58	0,38	0,05	0,87	0,003	3,06	0,58
B10	8,39	0,53	0,30	0,10	0,87	0,002	2,19	0,53
B11	5,74	0,40	0,37	0,08	0,87	0,002	1,87	0,40
B12	4,49	0,28	0,47	0,01	0,87	0,003	1,83	0,28
B13	5,56	0,40	0,37	0,06	0,87	0,003	1,80	0,40
B14	3,05	0,21	0,51	0,04	0,87	0,002	1,37	0,21
B15	0,03	0,00	0,42	0,03	0,87	0,002	0,01	0,00
B16	5,58	0,30	0,41	0,07	0,87	0,003	1,97	0,30
C17	1,24	0,35	0,72	0,04	0,87	0,001	0,77	0,35
C18	7,25	0,44	0,18	0,03	0,87	0,003	1,13	0,44
D19	3,81	0,19	0,51	0,02	0,87	0,002	1,70	0,19
D20	2,80	0,16	0,66	0,02	0,87	0,003	1,60	0,16
D21	4,06	0,95	0,61	0,06	0,87	0,003	2,17	0,95
D22	2,67	0,11	0,55	0,02	0,87	0,003	1,29	0,11
D23	3,96	0,18	0,58	0,02	0,87	0,004	2,01	0,18
D24	3,46	0,25	0,59	0,03	0,87	0,002	1,79	0,25
D25	2,75	0,42	0,70	0,03	0,87	0,001	1,66	0,42
D26	3,76	0,10	0,59	0,02	0,87	0,004	1,93	0,10
(C)	3,60	0,32	0,49	0,04	0,87	0,002	1,54	0,32
(C)	3,55	0,36	0,60	0,05	0,87	0,003	1,86	0,36
(C)	3,75	0,17	0,58	0,01	0,87	0,001	1,90	0,17
(C)	3,49	0,45	0,30	0,05	0,87	0,001	0,92	0,45
(C)	3,61	0,31	0,47	0,06	0,87	0,001	1,46	0,31

*(A), (B), (C17), (C18) e (D) são as gelatinas (HA/LA) em suas respectivas proporções: 75/25, 25/75, 100/0, 0/100 e 50/50;

*(C) são os pontos centrais;

*A numeração de “1” a “26” representa as variações dos outros fatores (Cálcio, pH, sacarose e pectina) segundo delineamento composto central.

Fonte: elaborada pelo autor, 2019.

