



BR0444018

INIS-BR--3957



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**EFEITO DA RADIAÇÃO NA VISCOSIDADE DE  
CARRAGENANAS, AGARANAS E ALGINATOS UTILIZADOS  
NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**

**ANTONIO JOÃO ALISTE**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:  
Dra. Nélida Lúcia del Mastro

**São Paulo  
1999**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**EFEITO DA RADIAÇÃO NA VISCOSIDADE DE CARRAGENANAS,  
AGARANAS E ALGINATOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA  
ALIMENTÍCIA**

**ANTONIO JOÃO ALISTE**



**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear-  
Aplicações.**

**Orientadora:  
Drª Nélide Lúcia del Mastro**

**SÃO PAULO**

**1999**

*Ao meu pai João  
Alvaro Aliste "in  
memorian"*

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Nélida Lúcia del Mastro, que se tornou ao longo desse trabalho, mais do que uma orientadora, grande amiga. Sem seu constante incentivo, não conseguiria chegar até aqui.

A minha amiga Adriana que, sem o seu interesse e incentivo esse trabalho não teria nem se iniciado.

À minha esposa principalmente pela paciência que teve comigo.

À todos que frequentam e passaram pela sala dos bolsistas (Icimone, Tuca, Fernando, Nelson, Walquiria, Lúcia, *et al.*), obrigado pela amizade e que sejam recompensados pelas horas de dedicação.

À todas as pessoas do Departamento de Engenharia e Aplicações na Indústria (TNA)-IPEN, que deram sua contribuição, direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho.



## SUMÁRIO

	Página
<b>RESUMO</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivo	13
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	14
2.1 Importância da radiólise da água	14
2.2 Efeito da radiação ionizante em carboidratos	18
2.3 Aditivos alimentícios	21
2.4 Aspectos legais dos aditivos	24
2.5 Reologia e viscosidade	28
2.5.1 Classificação do comportamento reológico dos fluidos	32
2.5.1.1 Fluidos Newtonianos	33
2.5.2 Fluidos não-Newtonianos	34
2.5.2.1 Fluidos independentes do tempo	36
2.5.2.2 Fluidos dependentes do tempo	36
2.6 Algas marinhas	42
2.7 Carragenanas	47
2.7.1 Estrutura das carragenanas	51
2.7.2 Processo de extração das carragenanas	55
2.7.3 Viscosidade das carragenanas	57

2.7.4 Gelificação das carragenanas	58
2.7.5 Aplicações das carragenanas	60
2.8 Agaranas	63
2.8.1 Estrutura das agaranas	65
2.8.2 Processo de extração das agaranas	67
2.8.3 Viscosidade das agaranas	68
2.8.4 Gelificação das agaranas	69
2.8.5 Aplicações das agaranas	70
2.9 Alginatos	72
2.9.1 Estrutura dos alginatos	73
2.9.2 Processo de extração dos alginatos	77
2.9.3 Viscosidade dos alginatos	78
2.9.4 Gelificação dos alginatos	79
2.9.5 Aplicações dos alginatos	81
2.10 Desenvolvimentos futuros de novos polissacarídeos	82
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>84</b>
3.1 Materiais	84
3.2 Métodos	85
3.2.1 Irradiações	85
3.2.2 Viscosimetria	86
3.2.2.1 Preparação das amostras	88
3.2.3 Espectrofotometria	88
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>90</b>
4.1 Agaranas	90
4.2 Carragenanas	96
4.3 Alginatos	101
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>106</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
01	Esquema de deslocamento de fluídos entre placas paralelas (perfil de velocidades)	32
02	Curvas de escoamento	37
03	Fluido com comportamento Newtoniano	38
04	Fluido pseudoplástico (dependente do tempo)	38
05	Fluido plástico de Bingham (independente do tempo)	39
06	Fluido dilatante (independente do tempo)	39
07	Fluido tixotrópico (dependente do tempo)	40
08	Fluido reopético (dependente do tempo)	41
09	Estimativa para o mercado mundial (em milhões de dólares) de 1997 para polissacarídeos gelificantes naturais extraídos de plantas e algas marinhas (excluindo o amido) e usados como ingredientes de alto valor na indústria alimentícia	46
10	Alga marinha vermelha da espécie <i>Eucheuma denticulatum</i> (nome comercial <i>Spinosum</i> )	50
11	Alga marinha da espécie <i>Kappaphycus sp.</i> , da região de São Sebastião, SP	50
12	Fórmula estrutural da $\kappa$ -carragenana	52
13	Fórmula estrutural da $\iota$ -carragenana	52
14	Fórmula estrutural da $\lambda$ -carragenana	52
15	Estrutura da $\iota$ -carragenana	54
16	Mecanismo de gelificação das carragenanas kappa e iota	59
17	Melhoria da textura de caramelos sem gordura por efeito do gel celulose e carragenana	61

18	Redução da aderência de caramelos sem gordura pela ação de hidrocolóides	62
19	Alga marinha da espécie <i>Gigartina tenella</i> Harvey, originária do Japão	63
20	Alga marinha da espécie <i>Gelidium elegans</i> Kützinger, originária do Japão	64
21	Alga marinha da espécie <i>Gracilaria caudata</i> , da região de São Sebastião, SP	64
22	Estruturas químicas da agarose (I) e agaropectina (II)	66
23	Estrutura espacial da agarose	67
24	Gelificação da agarose	70
25	Alga marinha da espécie <i>Sargassum platycarpum</i> da região de São Sebastião, SP	73
26	Conformação do ácido manurônico	74
27	Conformação do ácido gulurônico	74
28	Segmento de polímeros no ácido algínico constituído essencialmente de unidades de ácido $\delta$ -manurônico (-M-M-M-M-M-)	75
29	Segmento de polímeros no ácido algínico constituído essencialmente de unidades de ácido $\lambda$ -gulurônico (-G-G-G-G-G-)	75
30	Segmento de polímeros no ácido algínico constituído de unidades alternadas de resíduos de ácido $\lambda$ -gulurônico e $\delta$ -manurônico (-M-G-M-G-M-)	75
31	Estrutura do gel de alginato de cálcio	80
32	Fonte Gammacell 220 (AECL), de Co-60	85
33	Detalhe do viscosímetro Brookfield	86
34	Viscosímetro Brookfield com o equipamento <i>helipath</i> acoplado, para leitura do gel	87
35	Medidas da viscosidade das soluções de agar vs. dose de radiação (média de 3 determinações), 250 rpm	90
36	Viscosidade do agar em função da taxa de cisalhamento (45°C)	91
37	Viscosidade do agar em função da taxa de cisalhamento (60°C)	92

38	Força de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (agar a 45°C)	92
39	Força de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (agar a 60°C)	93
40	Viscosidade dos géis de agar nas várias doses de radiação (25°C)	94
41	Variação da viscosidade dos géis de agar (média de dez leituras) em função da dose de irradiação (25°C)	94
42	Espectrofotometria de soluções de agar a 1,0% e 25°C	95
43	Viscosidade das soluções de carragenana vs. dose de radiação (média de 3 determinações), 250 rpm e 50°C	96
44	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (carragenana à 50°C)	97
45	Força vs. taxa de cisalhamento (carragenana à 50°C)	98
46	Viscosidade do gel de carragenana em função da dose, com o uso do <i>helipath</i> , a 25°C	98
47	Variação da viscosidade do gel de carragenana com a dose de radiação (25°C)	99
48	Espectrofotometria de soluções de carragenanas a 1,0% e 25°C	100
49	Viscosidade do alginato em função da dose de radiação, 60 rpm	101
50	Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do <i>spindle</i> , a 5°C	101
51	Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do <i>spindle</i> , a 15°C	102
52	Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do <i>spindle</i> , a 25°C	103
53	Espectrofotometria das soluções de alginato a 1,0% e 25°C	104

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
01	Percepção pelos consumidores dos riscos de segurança dos alimentos	9
02	Pesquisas de mercado com relação ao uso da irradiação de alimentos	11
03	Faixas de doses de radiação ionizante necessárias para os diversos tratamentos de alimentos	12
04	Gomas e espessantes comumente usados em alimentos	23
05	Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil	27
06	Classificação dos fluidos não Newtonianos	35
07	O mercado mundial de algas (em US\$ milhões )	47
08	Alguns usos do agar em alimentos	71
09	Composição do ácido alginico, ácido manurônico (M) e ácido guturônico (G). obtido de algas marinhas pardas comerciais	76

## **EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NA VISCOSIDADE DE AGARANAS, CARRAGENANAS E ALGINATOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**

**Antônio João Aliste**

### **RESUMO**

Carragenanas, agaranas e alginatos são ficocolóides que alteram a consistência dos produtos alimentícios e previnem mudanças indesejáveis, como migração de umidade ou mudanças na textura. Esses ficocolóides são aditivos largamente utilizados em todo tipo de produtos alimentícios. Eles não são absorvidos pelo organismo e portanto não introduzem calorias extras na dieta.

A irradiação se apresenta como um método alternativo de grande potencial pois não induz aumento da temperatura, e é, no entanto, de grande eficácia na descontaminação de ingredientes alimentícios.

Neste trabalho, agar, carragenana e alginatos, foram irradiados em pó com diferentes doses (0-10 kGy) de radiação gama de Co-60. Os resultados foram analisados levando-se em conta a aplicação futura desses aditivos em alimentos irradiados. A viscosidade dos hidrocolóides testados no presente trabalho apresentaram um decréscimo quando submetidos a irradiação nas doses de até 10 kGy.

**GAMMA RADIATION EFFECTS ON THE VISCOSITY OF CARRAGEENAN,  
AGARANS AND ALGINATES TO BE USED AS FOOD ADDITIVES**

**Antônio João Aliste**

**ABSTRACT**

Carrageenan, agarans and alginates are phycocolloids, which change the consistence of the foodstuff and prevent undesirable changes such as moisture migration or textural profile changes. These phycocolloids are additives used in large scale for all kind of food products. They are not absorbed for the human organism and do not introduce extra calories in the diet.

The process of irradiation, is an alternative method of great potential, because do not increase the temperature and it is highly in the decontamination of food ingredients.

In this work, agar, alginates and carrageenan were irradiated as powder with different doses (0-10kGy) of Co-60 and the rheological functional performance of water solutions of the irradiated additives was studied. The results are analyzed taking in account the future applications of those additives in irradiated foods. The viscosity of these hydrocolloids shows a decrease when submitted to an irradiation with doses until 10 kGy.

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 Considerações gerais**

Atualmente o mundo teria condições de produzir alimento suficiente para suprir as necessidades de sua população. Entretanto, a necessidade de alimentos continua a crescer, mas num meio ambiente de recursos escassos e limitações de produção e estocagem o que contribui para agravar os problemas de pobreza e fome. Também está claro que o estoque disponível de alimentos no mundo é mal distribuído, e grandes áreas em países desenvolvidos passam por sérios problemas de escassez. Além disso, grandes quantidades de alimentos são perdidas, depois da colheita, devido a pestes, insetos, bactérias, fungos e enzimas que comem, degradam ou destroem as colheitas. Por outro lado, mesmo os países industrializados e desenvolvidos voltam-se para um problema adicional, a contaminação de alimentos com microorganismos causando doenças provenientes de alimentos<sup>1</sup>.

A incidência de moléstias causadas por alimentos tem crescido dramaticamente desde 1945 e hoje é um dos mais comuns problemas de saúde no mundo. Então, problemas de estocagem e processamento de alimentos tornam necessária a procura por métodos alternativos efetivos de preservação de alimentos. Há um número de métodos tradicionais de preservação por exemplo, secagem, salga

e defumação e técnicas de preservação mais modernas como enlatamento, pasteurização pelo calor, congelamento e secagem a vácuo que tem sido aplicadas com sucesso por algum tempo. Preservativos químicos e inseticidas também são usados para controlar pestes e insetos. No entanto, várias das substâncias químicas que são utilizadas rotineiramente na estocagem da colheita e tratamento de quarentena não são consideradas totalmente seguras devido a perigos potenciais para humanos e para o meio ambiente<sup>1</sup>.

Na opinião da Organização Mundial da Saúde (WHO), a irradiação de alimentos é uma tecnologia que pode ser utilizada com segurança no controle dos mais sérios problemas relacionados com os alimentos: as perdas provenientes da deterioração e as doenças que podem ser ocasionadas pelo consumo de alimentos contaminados por microorganismos patogênicos. Por outro lado, pela sua capacidade de eliminar insetos e outras pragas, a irradiação oferece uma importante alternativa ao uso de produtos químicos como meio de atender os requerimentos quarentenários para a desinfestação de "commodities" para o comércio internacional<sup>2</sup>.

Em 1981, um comitê conjunto de especialistas em Salubridade de Alimentos Irradiados da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e da WHO concluiu que a irradiação de qualquer produto alimentício com dose média total de até 10 kGy não oferecia qualquer risco toxicológico ou problema de ordem microbiológica ou nutricional<sup>3</sup>. Entretanto, num relatório de especialistas convocados pelas FAO/IAEA/WHO para estudar o efeito de altas doses de irradiação, concluiu-se que alimentos irradiados com doses acima de 10 kGy não causam nenhum risco de saúde para os consumidores<sup>4</sup>.

Em 1983, a Comissão do Codex Alimentarius, que representa hoje a opinião de mais de 136 países, incluindo o Brasil, adotou os Requisitos Gerais do Codex para Alimentos Irradiados e o Código Internacional Recomendado de Práticas<sup>5</sup>.

O Grupo Consultivo Internacional sobre Irradiação de Alimentos (ICGFI), foi criado em 1984, para estudar o tema e registrar os avanços, benefícios e a segurança dos alimentos tratados por irradiação ionizante. É um grupo conjunto da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentos (FAO), da Organização Mundial de Saúde (WHO) e da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Dentre as tarefas do ICGFI, um órgão multi governamental que conta com 46 países membros, encontra-se a função de proporcionar informações sobre a utilização segura e apropriada da tecnologia de irradiação aos países membros<sup>6</sup>.

Atualmente, 40 países possuem legislação autorizando o uso da radiação em alimentos. São eles: África do Sul, Alemanha, Argentina, Bangladesh, Bélgica, Brasil, Canadá, Chile, China, Costa Rica, Coréia, Croácia, Cuba, Dinamarca, Espanha, EUA, Filipinas, Finlândia, França, Holanda, Hungria, Índia, Indonésia, Irã, Israel, Itália, República Tcheca, Japão, México, Noruega, Paquistão, Polónia, Reino Unido, Federação Russa, Síria, Tailândia, República Tcheca, Ucrânia, Uruguai e Vietnã<sup>7</sup>.

A FAO estima que 25% de toda a produção mundial de alimentos é perdida pela ação de insetos, bactérias e roedores. No mundo todo são registradas enormes perdas de grãos devidas a infestação por insetos, aos fungos e a germinação prematura. No caso de bulbos e tubérculos, a germinação é a causa principal das perdas<sup>8</sup>.

O tratamento por irradiação é uma das alternativas de conservação de alimentos, já que não afeta de maneira adversa a qualidade do alimento. A possibilidade do uso da irradiação, para prolongar o tempo de vida de certos alimentos, se tornou uma proposta a partir dos anos 50, quando mostrou-se que a irradiação poderia ser aplicada para matar bactérias e retardar a germinação e amadurecimento de frutas e vegetais em grande escala e começaram a ser desenvolvidas instalações industriais de irradiação<sup>1</sup>.

No campo da medicina, diagnósticos e tratamentos são realizados diariamente com a ajuda de radiações ionizantes provenientes de radioisótopos. Produtos médicos higiênicos e descartáveis, esterilizados por irradiação são usados regularmente nos hospitais e clínicas em todo o mundo<sup>1</sup>.

A irradiação de alimentos tem como toda a metodologia vantagens e desvantagens. Os defensores do método, contudo de alimentos, freqüentemente apresentam-na como um método para resolver a fome do mundo. Opositores, nesse meio tempo, freqüentemente reclamam que seria perigoso comer comida irradiada ou mesmo morar próximo a uma planta de irradiação poderia provocar câncer. Eles também pensam que a técnica pode ter um mau uso de tomar um alimento deteriorado parecer fresco<sup>1</sup>. O que demonstra nesses casos falta de informação da população com relação a esse método de preservação, pois a irradiação só acentua as qualidades do alimento que se já estiver deteriorado não poderá ser melhorado com esse processo.

Todo o alimento é naturalmente radioativo. Dois nucleotídeos, chamados oxigênio-17 e carbono-14, que são comumente encontrados em alimentos em pequenas quantidades, contribuem para a radioatividade natural do alimento mas o tempo de meia-vida do oxigênio-17 é aproximadamente de 30 segundos. Entretanto,

essa radioatividade é desprezível devido a pequenas quantidades de radionuclídeos, como C-14, K-40 e Rb-87, com meia-vida do rubídio 47 bilhões de anos<sup>1</sup>.

A radiação afeta os gêneros alimentícios de diferentes formas. A maioria dos componentes dos alimentos são moléculas grandes como polissacarídeos e proteínas, mas também apresentam outras moléculas como lipídios e vitaminas que são mais facilmente decompostos. Nem sempre é possível extrapolar os dados obtidos por irradiação de moléculas isoladas para aqueles obtidos quando misturas complexas são irradiadas. Diferenças no seu comportamento são observadas em certas circunstâncias, embora as razões para isso não são completamente compreendidas<sup>1</sup>.

O WHO teme que a atuação de grupos que se opõe ao processo seja essencialmente baseada em influências emocionais ou ideológicas e pode impedir o seu uso em vários países que só teriam a ganhar com sua aplicação<sup>1</sup>.

Aproximadamente meio milhão de toneladas de produtos e ingredientes alimentícios são irradiados anualmente no mundo, o que ainda representa um volume insignificante no contexto mundial<sup>8</sup>.

A legislação brasileira que regula o processo industrial da irradiação estabelece que :“Poderão ser utilizadas nos alimentos as irradiações ionizantes, em geral, cuja energia seja inferior ao limiar das reações nucleares que poderiam induzir radioatividade no material irradiado”<sup>9</sup>. Como em outros países, as doses permitidas na legislação brasileira atual, tem como valor máximo 10 kGy (1 Gy=1 Joule/kg), faixa de doses recomendada pela Comissão do Codex Alimentarius.

Essas radiações se denominam "radiações ionizantes", porque sua energia é suficientemente alta para desalojar os elétrons dos átomos e moléculas, e para convertê-los em partículas carregadas eletricamente, que se denominam ions. Os raios gama e os raios X são semelhantes as ondas de rádio, às microondas, aos raios ultravioleta e aos raios de luz visível. Os raios X com energias variáveis são produzidos por instrumentos. Os raios gama de energia específica provêm da desintegração espontânea de radionuclídeos<sup>8</sup>.

Na irradiação de alimentos só se utilizam determinadas fontes de radiação, a saber: os radionuclídeos Cobalto-60 ( $t_{1/2}$  5,263 anos;  $\beta^-$  0,314 MeV;  $\gamma$  1,173, 1,332 MeV) ou Césio-137 ( $t_{1/2}$  30 anos;  $\beta^-$  0,514, 1,176 MeV que decai e atinge equilíbrio com o  $^{137m}\text{Ba}$ ,  $t_{1/2}$  2,554 min,  $\gamma$  0,662 MeV) aparelhos de raios X com uma energia máxima de 5 MeV e feixes de elétrons com uma energia máxima de 10 MeV. As energias dessas fontes de radiação são muito baixas para induzir radioatividade em quaisquer materiais, incluindo alimentos. Dos radionuclídeos o Césio-137 praticamente não é mais utilizado, pelo fato de sua pouca disponibilidade<sup>8</sup>.

A irradiação não aquece o material tratado, o alimento mantém seu frescor (peixe, frutas, vegetais) e seu estado físico (congelado ou mercadorias secas). Os agentes que causam estragos (bactérias, insetos, etc.) são eliminados do alimento e estes podem ser irradiados mesmo embalados<sup>10</sup>.

O benefício da qualidade higiênica de alimentos irradiados pode ser tão significativo quanto, ou até maior que as vantagens econômicas. Isto porque doses de aproximadamente 5 kGy, eliminam microorganismos patogênicos (por exemplo *Salmonella*, *Vibrião parahaemolyticus*, *Staphylococcus aureus*, etc.), os quais são as principais causas das mais importantes doenças em alimentos *in natura*. A contaminação microbiana, por exemplo esporos resistentes ao calor, em especiarias

e misturas de temperos podem ser reduzidos por irradiação. Estes esporos causam problemas no enlatamento de derivados de carne, porque sua presença em especiarias exige, por exemplo, a aplicação de um tratamento pelo calor em carnes, o que resulta num produto final pouco aceitável sob o ponto de vista organoléptico<sup>10</sup>.

A fumigação com óxido de etileno, brometo de metila ou óxido de propileno era largamente utilizada para esterilizar ou reduzir a contaminação microbiana em especiarias. Comumente, a efetividade da fumigação depende da umidade que deve ser no mínimo 10% para o sucesso do tratamento em especiarias. A fumigação não mata fungos, coloca em risco a saúde dos trabalhadores em fábricas de processamento de alimentos e leva a formação de cloridrinas ( $LD_{50}$  igual a 0,07 g/Kg teste animal de peso do corpo), e a possíveis efeitos tóxicos diretos. A irradiação é um processo, relativamente simples que pode ser aplicado no produto já embalado em substituição à fumigação<sup>10</sup>.

As perdas de produtos agrícolas durante a estocagem e distribuição pode ser tão alto quanto 50 a 70% em várias partes do mundo. A radiação gama tem provado ser um método eficiente também para desinfestação de peixes secos e defumados. Com doses de aproximadamente 2 kGy consegue-se reduzir em 99% as larvas de moscas, porém doses tão baixas quanto 0,2 kGy, já são suficientes para inativá-las e não deixar que se desenvolvam para adultos. Em certos casos a aplicação combinada de preservativos, toxicologicamente permitidos (como sorbato) e radiação podem estender consideravelmente a vida de prateleira de algumas mercadorias desse modo possibilitando sua larga distribuição. Este é o caso do peixe curado, popular no Sudeste da Ásia e países do Pacífico<sup>10</sup>.

A combinação de vários processos de preservação, incluindo a irradiação foi desenvolvida inicialmente pelos laboratórios Natick nos EUA. Utilizam-se aditivos

tradicionais, tratamento com calor moderado, e irradiação em carnes, aves e produtos de peixes, resultando em alimentos de alta qualidade. Depois da irradiação com doses esterilizadoras, estes alimentos podem ser estocados sem refrigeração por anos. Uma aplicação particular promissora é a esterilização por radiação do bacon, onde um produto estável de prateleira pode ser obtido sem o uso de nitrito. Apesar de não cancerígeno, sais curadores como o nitrito e nitrato, quando aquecidos (fritos) junto com proteína, podem resultar na formação de nitrosaminas, algumas são reconhecidas como notórios cancerígenos. A combinação de irradiação e aquecimento moderado para tratar proteínas de alimentos pode ser de grande benefício futuro, principalmente em países desenvolvidos, porque os alimentos podem ser preservados da deterioração durante a estocagem de um modo que é compatível com a sua infra-estrutura<sup>10</sup>.

O progresso no uso comercial da irradiação de alimentos tem sido lento, mas há sinais positivos de que esta técnica venha a ser amplamente utilizada no futuro próximo. Podemos citar alguns exemplos nos EUA. Em 1992 morangos irradiados foram vendidos com sucesso por um produtor independente e mercearia na Flórida<sup>11</sup> e uma na região de Chicago<sup>12</sup>. Em 1993 lojas selecionadas venderam aves irradiadas<sup>13</sup>. Desde então, aproximadamente 60 lojas em Indiana, Illinois e Ohio tem vendido batatas, morangos, tomates irradiados e outros produtos, quando disponíveis. Desde essa ocasião mais de 100 hospitais, alojamentos de enfermeiras e outras instalações semelhantes na Flórida tem servido galinha irradiada para seus pacientes e funcionários<sup>14</sup>.

Tabela 1 Percepção pelos consumidores dos riscos de segurança dos alimentos <sup>16</sup>.

Risco	Estados Unidos (1997) (%)	Japão (1998) (%)
<b>Resposta aberta (não - induzida)<sup>a</sup></b>		
Resíduos de Pesticidas	16	45
Aditivos ou preservativos	2	34
Contaminação microbiana	69	7
Antibióticos ou hormônios	1	3
Alimentos irradiados	0	1
Biotecnologia	0	1
Outros	12	9
<b>Resposta fechada (induzida)<sup>b</sup></b>		
Resíduos de Pesticidas	66	80
Antibióticos ou hormônios	42	62
Alimentos irradiados	29	56
Aditivos ou preservativos	20	52
Contaminação microbiana	77	49
Biotecnologia	16	8

<sup>a</sup>Os números podem não resultar em 100% devido ao arredondamento

<sup>b</sup>Foram aceitas respostas múltiplas

Numa pesquisa sobre a aceitação da Biotecnologia nos mercados dos EUA e do Japão os consumidores situaram a irradiação de alimentos como um dos fatores de menor risco para a segurança do alimento (tabela 1). Foram feitas duas perguntas para determinar quais consumidores pensam ser os maiores riscos a segurança dos alimentos. Para que não ocorresse influência nas respostas primeiro se fez a seguinte pergunta: *Qual você considera o maior risco para a segurança do alimento*

*que você consome?* A outra pergunta feita também aos entrevistados foi: *"Eu vou ler uma lista de itens alimentícios que podem ou não causar perigo de saúde. Para cada um, por favor mencione qual você acredita ser um sério perigo de saúde (3), um pouco perigoso(2), ou não representa perigo(1)?"* Apesar do enfoque da pesquisa ser com relação a Biotecnologia, nas duas perguntas a irradiação de alimentos, não foi considerado pela maioria das pessoas como um processo que pode causar danos a saúde.

Pesquisas de mercado e de comercialização, realizadas em 20 países envolvendo uns 40 mercados teste, foram todas positivas em favor de alimentos irradiados. Estes resultados mostraram que 58% dos consumidores são indiferentes a irradiação, e mais interessados na qualidade do produto do que no tratamento usado. Em 42% dos casos os consumidores, atualmente preferem os produtos irradiados, devido sua qualidade. Nenhum dos estudos forneceram alguma evidência que os consumidores rejeitariam alimentos irradiados<sup>17</sup>. Na tabela 2 temos os resultados de algumas pesquisas de mercado.

Tabela 2- Pesquisas de mercado com relação ao uso da irradiação de alimentos <sup>18</sup>.

<b>País</b>	<b>Alimentos irradiados</b>	<b>Data do teste</b>	<b>Observações</b>
Argentina	cebolas, alho, alho em pó	1985-1988	Consumo positivo para alimentos irradiados. 95% gostaram de comprar cebolas irradiadas.
Bangladesh	batatas, cebolas, peixe seco, legumes	1984-1992	Os consumidores preferiram alimentos irradiados.
China	miolo da batata doce, linguiças, maçãs, batatas, produtos de pimenta, laranjas, pêras	1984-1993	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Cuba	batatas, cebolas, alho	1988-1992	Aceitação inegável dos alimentos irradiados.
França	morangos, Camembert	1987-1988	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Indonésia	peixe seco	1986-1988	Aceitação inegável dos alimentos irradiados.
Paquistão	batatas, cebolas, frutas secas	1984-1992	Aceitação inegável dos alimentos irradiados.
Filipinas	cebolas, alho	1984-1987	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Polônia	cebolas, batatas	1986-1988	90-95% dos consumidores preferiram alimentos irradiados.
Tailândia	nham (linguiça de porco fermentada), cebolas, alho	1986-1992	95% dos consumidores preferiram "nham" irradiada. Aceitação inegável de cebolas e alho irradiados.
USA	mangas, mamão, papaia, maçãs	1986-1988	Consumidores preferiram mangas irradiadas e maçãs. Papaia irradiados venderam na razão de 11:1
	morangos, laranjas, grapefruit, tomates, cebolas e cogumelos	1992-1993	Morangos irradiados venderam numa razão de 20:1. Aceitação inegável dos outros.
Iugoslávia	extratos de ervas	1984-1985	Aceitação inegável dos produtos irradiados.

A dose de radiação a ser aplicado ao alimento depende do objetivo do tratamento. Na tabela 3, temos a extensão de dose para alguns objetivos.

Tabela 3- Faixa de doses de radiação ionizante necessárias para os diversos tratamentos de alimentos<sup>15</sup>.

<b>Dose de irradiação (kGy)</b>	<b>Propósito</b>	<b>Alimentos típicos</b>
25-70	Esterilização: alimentos podem ser estocados a temperatura ambiente	Carne, frango, peixe, produtos de padaria, alguns vegetais, alimentos prontos
8-10	Descontaminação: reduz o n.º de microorganismos, e repõem substâncias químicas	Ingredientes secos, tais como: pimenta, ervas e temperos
3-7	Melhoria da segurança do alimento e aumento da vida de prateleira: redução do n.º de patógenos vegetativos e organismos esporulados. Efeitos similares para a pasteurização de líquidos	Carne branca e vermelha
1-3	Extensão da vida de prateleira através do retardamento do crescimento de fungos	Morangos algumas outras frutas
0,1-1	Desinfestação: insetos mortos e esterilizados	Grãos, frutas e vegetais
0,025-0,75	Retarda o amadurecimento	Abacate, banana, manga, papaya e algumas frutas não cítricas
0,15-0,7	Elimina Trichinella	Porco
0,05-0,3	Inibi a germinação	Batata, cebola, alho

## 1.2 Objetivo

No Brasil a irradiação comercial de alimentos esta dando os primeiros passos. Há grande interesse por parte das industrias alimenticias, do empresariado, dos exportadores, no sentido de tornar possível este processo<sup>19</sup>.

A presente proposta, visa o estudo do efeito da radiação em propriedades tecnológicas, em particular a viscosidade de aditivos alimentares. Serão estudados os seguintes ficocolóides: carragenanas, agaranas e alginatos utilizados principalmente como aditivos alimentares.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

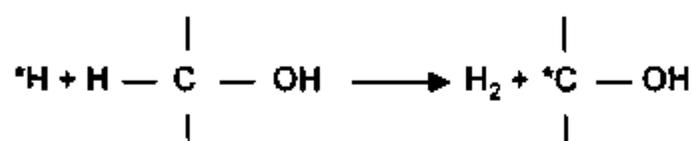
### 2.1 Importância da radiólise da água

Todo o alimento contém água em maior ou menor proporção.

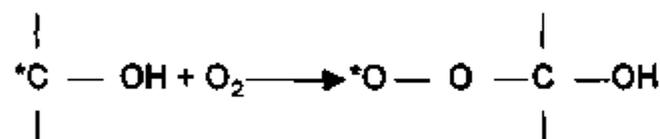
A irradiação de soluções aquosas provocam a formação das espécies reativas:  $e_{aq}^-$ ,  $^*OH$ , e  $H^*$  e produtos moleculares,  $H_2$  e  $H_2O_2$ <sup>1</sup>.



Elétrons solvatados reagem lentamente com carboidratos, enquanto radicais  $^*OH$  e átomos  $H^*$  reagem muito rapidamente. Ambos  $^*OH$  e  $H^*$  retiram os átomos de carbono ligados ao hidrogênio dos carboidratos<sup>1</sup>.



O oxigênio molecular se liga aos radicais primários de carboidratos, resultando radicais peróxido<sup>1</sup>.



A degradação oxidativa é a consequência mais comum da ação das radiações ionizantes em carboidratos. Açúcares de baixo peso molecular em solução aquosa, podem sofrer degradação oxidativa, em parte devido a ação direta da radiação e em parte devido a interação com os produtos radiolíticos da água, principalmente os radicais  $^*OH$ <sup>1</sup>.

Os mecanismos para a formação de produtos de oxidação de carbonos terminais são facilmente compreendidos. A irradiação geralmente induz a formação de ácidos e a abertura de anéis<sup>1</sup>.

O efeito predominante da ação da radiação em mono-, di- e polissacarídeos é a quebra das ligações glicosídicas. No caso dos polissacarídeos essa quebra é acompanhada pelo decréscimo do peso molecular<sup>1</sup>.

Em certos polissacarídeos, também há alguma evidência de dimerização. Um pequeno número de quebras ou *crosslinks* podem alterar drasticamente as propriedades físicas do polímero. A degradação dos polissacarídeos é acompanhada pelo decréscimo na viscosidade. Uma das primeiras publicações dos efeitos da radiação em carboidratos foi escrita por Phillips, e mais recentemente revisada por C. Von Sonntag<sup>1</sup>.

A mudanças químicas que ocorrem em polissacarídeos são similares aquelas para carboidratos simples. A degradação é acompanhada da formação de grupos redutores (carbonila) e grupos ácidos. O aumento da dose de irradiação é acompanhado pelo aumento do poder de redução, que é uma indicação da quebra das ligações glicosídicas e formação de compostos contendo o grupo carbonil. Estudos de alguns polissacarídeos sob diferentes condições de irradiação revelaram que os componentes redutores são produtos da radiólise primária e produzidos principalmente pela ação dos radicais  $\cdot\text{OH}$ <sup>1</sup>.

Os processos oxidativos levando a produtos ácidos desempenham um importante papel na radiólise dos polissacarídeos<sup>1</sup>.

Apesar de numerosos estudos realizados sobre soluções de polissacarídeos todos os processos de radiólise ainda não estão completamente compreendidos. Contudo, em geral, características do processo tem sido identificadas. A irradiação de polissacarídeos em solução aquosa resulta principalmente em despolimerização

e, em menor proporção, na modificação das unidades individuais sem quebra da cadeia levando a formação de grupos -CO-, -CHO, -COOH e -CH<sub>2</sub>-. Os produtos de baixo peso molecular formados são monossacarídeos, dissacarídeos, deoxiaçúcares, ácidos e produtos de transformação mais complexa. As características principais da radiólise de polissacarídeos são similares aquelas encontradas em monossacarídeos e glicosídeos<sup>1</sup>.

O grande interesse na química da radiação dos carboidratos advém do potencial comercial e industrial da radiação ionizante no processamento de alimentos, estabilização e preservação ou para extensão da vida de prateleira<sup>1</sup>.

Resumindo, parece que a maioria dos carboidratos quando irradiados em soluções aquosas tem estabilidade proporcional à dose de radiação. Suas transformações, em soluções aquosas, são produzidas pela ação dos radicais H<sup>\*</sup> e <sup>\*</sup>OH que provocam a quebra das ligações C-H, apesar de em certos casos não se poder descartar da interação com o e<sub>aq</sub><sup>-</sup> (carboidratos com alguns grupos funcionais como carbonila livre, dupla ligação ou resíduos aromáticos)<sup>1</sup>.

## 2.2. Efeito da radiação ionizante em carboidratos

Os carboidratos são um importante grupo de componentes naturais, largamente encontrados em animais e plantas. Eles atuam como um estoque ou reserva da qual podem derivar energia para a manutenção da atividade celular, ou formar um componente integral e essencial da planta ou animal<sup>1</sup>.

Geralmente, os carboidratos estão presentes na natureza associados com água e outras macromoléculas que ocorrem naturalmente, como proteínas estruturais ou como cadeia principal (backbone) de açúcares em DNA e RNA. O amido é o principal carboidrato estocado em plantas, e glicogênio é o único carboidrato estocado em animais<sup>1</sup>.

O principal polissacarídeo estrutural em plantas é um polissacarídeo neutro, a celulose. Os polissacarídeos aniônicos também cumprem essa função, ambos em plantas e animais, por exemplo alginato e carragenana que ocorrem em algas marinhas<sup>1</sup>.

A química da radiação em carboidratos e polissacarídeos, tem sido estudada desde 1912 sucedendo estudos de compostos modelo como álcoois e hidroácidos<sup>1</sup>.

Mudanças físicas que ocorrem após a irradiação de carboidratos de baixo peso molecular incluem mudanças no pH, rotação óptica, viscosidade e espectro de absorção<sup>1</sup>.

Vários métodos tem sido usados para investigar os processos primários que ocorrem durante a radiólise dos carboidratos, tanto em soluções aquosas quanto em estado sólido. Radiólise por pulsos, uso de sistemas ópticos para a detecção de radicais instáveis produzidos, tem sido usado por vários grupos para soluções de carboidratos, e ressonância paramagnética eletrônica (ESR) é comumente usada para identificar os radicais produzidos em carboidratos sólidos<sup>1</sup>.

Vários estudos também levaram em conta a natureza dos produtos permanentes que são comumente produzidos. Por exemplo compostos contendo os grupos funcionais C = O, -CH<sub>2</sub>, -COOH, -CHO são freqüentemente formados. Os produtos da radiação podem ser analisados usando métodos de separação adequados. Cromatografia, usando papel, partição, troca iônica, gel, cromatografia gas-líquida (CGL), combinação entre cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa (CG-MS). A cromatografia de alta performance (HPLC), tem sido largamente utilizada. Cromatografia em papel tem sido extensivamente utilizada para a determinação da concentração de certos carboidratos em solução e para acompanhar a cinética da degradação e a formação dos produtos radiolíticos. A CGL tem sido usada para o estudo de produtos de irradiação de baixo peso molecular de polissacarídeos como o amido. Além disso a quantificação do rendimento químico da radiação pode também ser determinada por CGL<sup>1</sup>.

Algumas das reações primárias de radicais livres que são responsáveis pela decomposição dos carboidratos são investigadas utilizando-se ESR, espectroscopia

e pulso radiólise. Estas investigações proporcionam a base das interpretações do mecanismo proposto para conceitos derivados da formação de produtos<sup>1</sup>.

Informações com respeito a mudanças gerais que ocorrem em polissacarídeos podem ser obtidas através de mudanças em atividade óptica ou medidas de viscosidade. No entanto, essas observações não dão informações com relação a natureza das mudanças químicas que ocorrem. A maioria dos estudos nessa área são realizados em mono e dissacarídeos em solução aquosa, e mecanismos de reação são propostos, para formação de produtos<sup>1</sup>.

Outras investigações estão relacionadas com a influência de diferentes parâmetros, como a concentração, taxa de dose e a presença ou ausência de oxigênio na distribuição do produto. Outras tratam da degradação radiolítica dos carboidratos que é de particular interesse para compreender as mudanças induzidas pela irradiação de alimentos e substâncias relacionadas<sup>1</sup>.

### 2.3 Aditivos alimentícios

A definição do Codex para aditivo alimentar é: "Substância consumida não como alimento propriamente dito, podendo ou não ter valor nutritivo. A adição do aditivo ao alimento é para se ter melhores condições de fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, transporte ou estocagem de tais alimentos. Espera-se que o aditivo se torne componente do alimento ou modifique o estado físico geral com finalidade de se ter uma boa tecnologia de fabricação deste"<sup>20</sup>.

Aditivos alimentícios são substâncias químicas hábeis para dar sabor, cor, para preservar ou para mudar a consistência. Eles são usualmente controlados por uma legislação na forma de listas de substâncias permitidas e sua presença no alimento deve ser indicada segundo a regulamentação governamental apropriada<sup>21</sup>.

Os polissacarídeos hidrossolúveis ou gomas são polímeros de cadeia longa que se dissolvem ou dispersam em água e, quando incorporados em alimentos possuem propriedades como: alteram as características reológicas, estabilizam emulsões, promovem suspensão de partículas, controlam a cristalização, inibem a sinerese de alimentos processados. O órgão dos EUA para o controle de alimentos e drogas (FDA) classifica as gomas como aditivos alimentares, geralmente reconhecidos como seguros. As gomas, ou polissacarídeos hidrossolúveis, usadas na indústria de alimentos são obtidas de várias origens como algas, sementes e exudados de árvores<sup>22</sup>.

Aditivos de polissacarídeos são largamente utilizados em alimentos como agentes estabilizantes, gelificantes e espessantes. Aditivos polissacarídeos típicos incluem goma guar, LBG (goma locusta), carragenanas, goma xantana, goma arábica e alginatos (veja tabela 4). A análise de gomas e espessantes para uso em alimentos é exigida por várias razões, incluindo: (1) para verificar a concordância com as exigências legais e níveis máximos permitidos; (2) para confirmar a autenticidade da matéria-prima recebida dos fornecedores; e (3) para melhorar a compreensão dos mecanismos básicos da funcionalidade e a natureza durante a formulação e processamento do produto<sup>23</sup>. Por exemplo trabalhos tem relatado a funcionalidade dos polissacarídeos e os mecanismos de formação do gel em relação a proteínas<sup>24</sup>, antioxidantes<sup>25</sup> e reações sinérgicas com outros polissacarídeos<sup>26</sup>.

As carragenanas são usadas em emulsões, para controle de sinerese e para encorpar, adesividade e dispersão. A maioria dos usos são em alimentos, particularmente aplicações em laticínios<sup>27</sup>.

Na indústria alimentícia, agar é usado principalmente como agente gelificante e de outra forma como agente estabilizante e para controlar a viscosidade. É usado em panificação para preparar geléias, marshmallows e doces ou recheios. Devido ao fato do corpo humano não digerir facilmente o agar, sua contribuição calórica é desprezível, e dessa forma pode ser usado em alimentos dietéticos<sup>27</sup>.

Os alginatos tem uma historia de uso em alimentos e seus usos são baseados principalmente na formação de filme e poder espessante e gelificante, estabilizante e propriedades coloidais gerais. Como espessante é usado em molhos, xaropes e coberturas para sorvetes, nos recheios de tortas onde reduz a retenção de umidade pela massa, na mistura de bolo engrossando a massa e ajudando na retenção de

umidade, na carne enlatada e vegetais onde pode também dar uma ação espessante temporária ou retardada<sup>27</sup>.

Tabela 4- Gomas e espessantes comumente usados em alimentos<sup>23</sup>.

<b>Goma</b>	<b>Função</b>	<b>Produtos típicos</b>
Alginato	Estabilizante, agente espessante	Sorvete, iogurte leite aromatizado
Agar	Estabilizante, agente espessante e gelificante	Sorvete, desserts, carne enlatada
Carragenana	Estabilizante, agente espessante e gelificante	Sorvete, confeitos e molhos
LBG	Estabilizante, emulsificante, agente espessante e gelificante	Sorvete, sopas, temperos de salada, bolos, queijos.
Goma guar	Estabilizante de emulsão, agente espessante e suspensor, agente avolumador	Sorvete, sopas, temperos de salada, bolos, queijos.
Goma arábica	Para retardar a cristalização do açúcar, agente espessante, emulsificante, estabilizante vitrificador	Doces, geleias, gelados, cerveja, soft drinks
Goma xantana	Estabilizante, agente espessante, emulsificante	Laticínios, temperos de salada, mistura de bolo

Como as aplicações comerciais da irradiação de alimentos estão se tornando mais aceitas e viáveis, a tecnologia será crescentemente aplicada não somente em produtos agrícolas, como um método para desinfestação de pestes, mas também em ingredientes alimentícios e refeições prontas. Nesse sentido, a irradiação é vista frequentemente como sendo o último processo depois da embalagem para controlar organismos patogênicos e esporos por ventura presentes.

## 2.4 Aspectos legais dos aditivos

A legislação em vigor sobre aditivos alimentares no Brasil estabelece o seguinte: "Os alimentos irradiados, quando entregues ao consumo, deverão obedecer aos padrões de identidade e qualidade que lhes forem próprios, salvo aprovação pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde de padrão de identidade e qualidade específico para o alimento irradiado". Por outro lado a legislação estabelece que: "O emprego de aditivos intencionais nos alimentos, destinados a irradiação ou que tenham sido irradiados, dependerá de prévia autorização da Comissão a que se refere o artigo anterior"<sup>28</sup>.

A nível estadual podemos citar dois exemplos da autorização do uso dos hidrocolóides como aditivos alimentares:

-nos doces em pasta; NTA 28 (Norma Técnica Especial), Anexo II (coadjuvantes da tecnologia de fabricação); pectina, ágar-ágar, e goma garrofin, em quantidade para compensar possível deficiência dos ingredientes em substâncias pécnicas dos vegetais básicos<sup>28</sup>.

-nos gelados comestíveis; NTA 75, Tabela II (aditivos intencionais permitidos em gelados comestíveis); como estabilizantes e espessantes; ágar-ágar, carragena, etc<sup>28</sup>.

A legislação federal específica para aditivos alimentares esta desatualizada, pois é ainda o Decreto 55 871 de 1965. Sem uma revisão periódica, longe dos padrões adotados pelas normas existentes em países desenvolvidos, deve ser revisto com urgência. Além disso, contraria o artigo 31 do Código de Defesa do Consumidor, que diz que os rótulos de produtos devem sempre trazer informações claras e objetivas para o consumidor. É importante o consumidor ter uma informação precisa dos aditivos e sua quantidade no alimento que vai consumir, para evitar problemas de saúde. Outro fator de preocupação são alimentos importados que podem conter aditivos proibidos, por serem considerados inseguros (na única reforma feita na lei até hoje, em 1987)<sup>20</sup>.

Nas normas gerais para irradiação de alimentos, os requisitos gerais do processo são: a dose absorvida média máxima igual a 10 kGy; as instalações e o controle de processos estão a cargo dos órgãos federal, estadual, territorial, mediante autorização da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e cadastramento junto ao DINAL (Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos)<sup>29</sup>.

Com relação a qualidade dos alimentos, a sua inocuidade e qualidade são estabelecidos na legislação de vigilância sanitária desses produtos<sup>28</sup>.

As embalagens devem estar de acordo com as normas específicas fixadas pelo DINAL<sup>28</sup>.

No que diz respeito as condições e o período de armazenamento estes deverão obedecer a legislação específica vigente<sup>29</sup>.

A rotulagem dos produtos alimentícios deverão trazer, além dos dizeres exigidos para os alimentos em geral, a expressão: "Alimento tratado por processo de irradiação"<sup>29</sup>.

Para a comercialização, nas notas fiscais da indústria deve constar que foi utilizado o processo de irradiação de alimentos e nos locais de venda ao consumidor deve constar a seguinte informação: "Alimento tratado por processo de irradiação"<sup>29</sup>.

Na tabela 5 estão os alimentos liberados pela legislação brasileira para serem irradiados com as doses correspondentes.

Tabela 5- Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil<sup>29,30</sup>.

Produto	Objetivo da irradiação	Dose max. permitida (kGy)	Ano de aprovação
Arroz	Desinfestação	1	1985
Batata	Inibição do brotamento	0,15	1985
Cebola	Inibição do brotamento	0,15	1985
Feijão	Desinfestação	1	1985
Milho	Desinfestação	0,5	1985
Trigo	Desinfestação	1	1985
Farinha de trigo	Desinfestação	1	1985
Especiarias (13 produtos diferentes)	Descontaminação/Desinfestação	10	1985
Mamão	Desinfestação Controle de maturação	1	1985
Morango	Extensão da vida de prateleira	3	1985
Peixes e produtos derivados (filés, salgados, defumados, secos, desidratados)	Extensão da vida de prateleira Descontaminação Desinfestação	2,2	1985
Aves ( <i>Gallus domesticus</i> )	Extensão da vida de prateleira/ Descontaminação	7	1985
Abacate		1	1989
Abacaxi		1	1989
Banana	Desinfestação	1	1989
Caqui	Retardo de amadurecimento	1	1989
Goiaba	Redução da carga microbiana em combinação com o calor	1	1989
Laranja		1	1989
Limão		1	1989
Manga		1	1989
Melão		1	1989
Tomate		1	1989

## 2.5 Reologia e viscosidade

O termo reologia foi primeiramente introduzido por Bingham e refere-se ao estudo da deformação e do fluxo de materiais nas formas, líquida, fundida ou sólida, em termos de elasticidade, viscosidade e plasticidade do material. Esta definição foi aceita quando da fundação da Sociedade Americana de Reologia em 1929<sup>1</sup>.

Reologia é a parte da Física que investiga as propriedades e o comportamento mecânico dos corpos deformáveis que não são nem sólidos nem líquidos<sup>31</sup>. Estuda a relação entre a deformação do fluido devido a força nele aplicada<sup>32</sup>.

As relações reológicas ajudam-nos a entender os fluidos com que estamos trabalhando, de forma que possamos ao mesmo tempo saber como se comportam, ou força-los a se comportar conforme as nossas necessidades<sup>33</sup>.

O termo viscosidade é derivado do latim, *viscum*, significando pegajoso. Portanto a viscosidade pode ser definida como grau de adesividade<sup>34</sup>.

A viscosidade é o principal parâmetro que caracteriza as propriedades de fluxo de fluidos como líquidos, semi-sólidos, gases, e mesmo sólidos<sup>33</sup>.

A viscosidade é a medida de fricção interna de um fluido, ou a sua tendência em resistir ao fluxo (escoamento). Esta fricção torna-se aparente quando uma camada do fluido é forçada a mover-se em relação a outra camada<sup>33</sup>. Com o aumento da fricção, aumenta a força necessária para causar esse movimento, que é chamada de *cisalhamento*<sup>1</sup>.

No processamento de alimentos, o interesse principal está voltado para os coeficientes de transferência de calor, perda de carga em tubulações, taxa de evaporação, etc. que são estudados na área da engenharia. Contudo a reologia também tem aplicação prática no controle de qualidade dos produtos alimentícios<sup>32</sup>.

As características reológicas são percebidas principalmente pelos órgãos do tato e pela análise sensorial<sup>32</sup>.

Os alimentos são materiais estruturalmente e reologicamente complexos. Muitas vezes eles consistem de uma mistura de sólidos e componentes fluidos estruturais como, por exemplo, material sólido proveniente de paredes celulares, água, líquidos coloidais e gases intercelulares. Muitos alimentos ainda apresentam características que variam de um ponto a outro dentro de sua massa. Apesar desses fatores, vários autores tem observado que os alimentos se comportam de uma maneira previsível e conceitos baseados nas teorias de elasticidade, plasticidade e viscosidade podem ser usados para interpretar suas respostas a forças a eles aplicadas<sup>32</sup>.

Dos três estados da matéria, apenas dois - sólido e líquido - são de primordial interesse em estudos de reologia e textura de alimentos. Sólidos são capazes de manter um tamanho e forma definidos e resistir (até um determinado limite) a forças

que tendem a deformá-los. Líquidos, por outro lado, são substâncias incapazes de resistir a uma força de cisalhamento, fluem instantaneamente e assumem a forma de seu continente. Outra definição importante é a de fluido. A definição de fluido inclui substâncias tão diferentes quanto água, ar e pasta de tomate. Porém a propriedade que caracteriza fundamentalmente um fluido é que ele apresenta uma capacidade de deformação contínua quando submetido a uma força tangencial (tensão de cisalhamento)<sup>32</sup>.

A viscosidade ou consistência é um atributo de grande importância em produtos alimentícios, tais como catchup, sucos, geleias, pudins, maionese, gelatina, óleos, xaropes e muitos outros mais<sup>32</sup>.

As características de viscosidade ou consistência de um produto podem determinar sua aceitação ou não por parte do consumidor. Assim, um catchup que se apresentar muito fluido (consistência baixa) pode induzir a consideração de um produto adulterado e, de outra forma, um produto muito consistente pode se tornar indesejável, dada a dificuldade em retirá-lo do frasco. Nessa mesma linha de considerações temos geleias de baixa consistência, que "umedeceriam" a bolacha ou o pão, tornando-os possuidores de textura desagradável, ou muito consistentes, dificultando o espalhamento. Como as geleias, temos a maionese. A gelatina deve manter sua forma e não se deformar, perdendo suas características. Todos esses exemplos demonstram a importância da viscosidade nos alimentos<sup>32</sup>.

As características de viscosidade ou consistência não são apenas no produto final, mas também durante o processamento, até mesmo determinando parâmetros de processo. Assim, a viscosidade pode determinar a condições de concentração de fluidos de alta densidade, devido a baixa transferência de calor que o produto apresenta quando se torna altamente viscoso. Essa transferência de calor também

determina como essencial o conhecimento do comportamento reológico dos fluidos quando da elaboração do projeto de equipamentos como pasteurizadores e esterilizadores<sup>32</sup>.

A viscosidade e/ou consistência também pode ser um parâmetro útil na avaliação de desagregação ou despolimerização que pode ocorrer nos estágios iniciais da hidrólise de proteínas, amido e pectina<sup>32</sup>.

Atualmente os parâmetros reológicos tem sido utilizados em diferentes campos da ciência<sup>32</sup>. Recentemente Jenkins *et al.*<sup>34</sup> estudaram a influência da viscosidade de fibras dietéticas e análogas (goma guar, pectina, carragenana, metilcelulose, dentre outras) na absorção de glicose pelo organismo.

Os dados de viscosidade frequentemente funcionam como uma "janela" através da qual outras características do material podem ser observadas. A viscosidade é mais facilmente medida que algumas outras propriedades que afetam o material, tomando-a uma ferramenta valiosa para sua caracterização<sup>35</sup>.

A temperatura é um dos fatores mais óbvios que tem um efeito nas propriedades reológicas dos materiais. Alguns materiais são muito sensíveis à temperatura, e variações pequenas resultam numa mudança significativa na viscosidade. Outros são relativamente insensíveis. A consideração do efeito da temperatura na viscosidade é essencial na avaliação de materiais que estarão sujeitos a variações de temperatura no uso ou processamento, como óleos de motor, gorduras e adesivos à quente<sup>35</sup>.

### 2.5.1 Classificação do comportamento reológico dos fluidos

Suponha-se um fluido localizado entre duas placas planas e paralelas de área  $A$ , separadas por uma distância  $dy$ . Uma força  $F$  constante é aplicada na placa superior, movimentando-a com velocidade  $dV$  em relação a placa inferior, que permanece fixa.

Admitindo-se que não haja deslizamento do fluido nas paredes das placas, a força aplicada pela placa no fluido será equilibrada por uma força cisalhante resultante da viscosidade do fluido (figura 1).

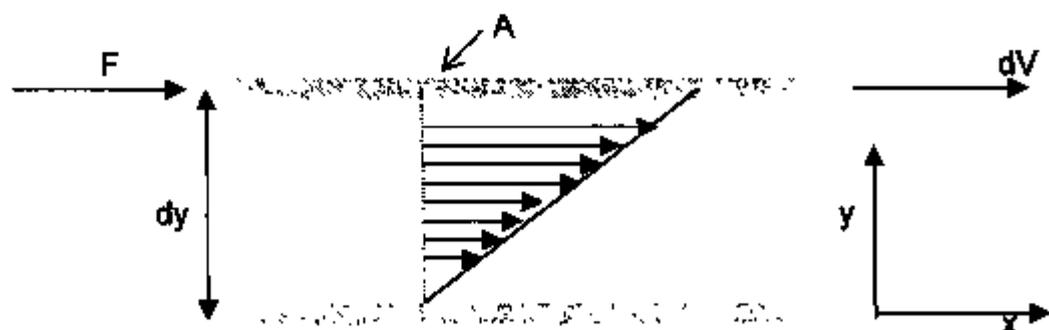


Figura 1- Esquema de deslocamento de fluidos entre placas paralelas (perfil de velocidades)<sup>32</sup>.

### 2.6.1.1 Fluidos Newtonianos

Quando o fluido apresenta uma relação linear entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento, ou seja a viscosidade é constante, ele é chamado de Newtoniano, sendo a equação (1) conhecida como Lei de Newton da viscosidade<sup>36,37</sup>.

$$\frac{F}{A} = -\mu \left( \frac{dV_x}{dy} \right) \quad (1)$$

Onde  $F/A = \tau$  é a força de cisalhamento,  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade e  $dV_x/dy = \gamma$  é o gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento. A unidade de medida de  $\mu$  é o "poise", definido como a resistência oferecida por um material que requer uma força de uma dina por  $\text{cm}^2$  de área para produzir uma taxa de cisalhamento igual ao inverso de um segundo.

Portanto os fluidos Newtonianos tem um comportamento característico, onde a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento numa dada temperatura<sup>1</sup>. Alguns produtos alimentícios que apresentam essa característica são: leite, café, cerveja, vinho, óleo, mel e sucos de maçã e uva<sup>32</sup>. Em outras palavras, duplicando-se a força moveríamos o fluidos duas vezes mais rápido. Essa suposição é ideal mas raramente encontrada e é correta somente em parte. Na realidade para os

reologistas, a maioria dos materiais, exibem um complexo comportamento não-Newtoniano<sup>34</sup>. Um fluido Newtoniano terá uma viscosidade constante com taxas de cisalhamento variáveis, independente do modelo de viscosímetro, *spindle*, ou velocidade usados. Exemplos de fluidos Newtonianos são o óleos silicone, vários xaropes, frutose em água, vinho, óleos minerais, álcoois e água<sup>35</sup>.

### 2.5.2 Fluidos não-Newtonianos

Nesse caso a taxa de deformação e tensão de cisalhamento não são constantes, dependendo ainda do tempo de observação ou de forças de recuperação elástica. Nesses casos, os fluidos são chamados não-Newtonianos. Ou seja a viscosidade de materiais não-Newtonianos é dependente da taxa de cisalhamento na qual é medido. Para esses fluidos por analogia com a equação (1) é definida uma viscosidade aparente ( $\mu_a$ ), segundo a equação<sup>32</sup>:

$$\mu_a = \frac{\tau_{yx}}{d \frac{dV_x}{dy}} \quad (2)$$

Conforme enfatizado acima  $\mu_a$  não será uma constante e sua magnitude poderá variar em função de outros fatores. Conseqüentemente, os valores de  $\mu_a$  obtidos em determinadas condições de ensaio não deverão ser extrapolados para utilização em outras situações<sup>32</sup>.

Como mostra a tabela 6 os fluidos não-newtonianos podem ser classificados em três grandes grupos: dependentes e independentes do tempo e fluidos que apresentam recuperação elástica. Em sistemas independentes do tempo, a viscosidade muda com a mudança da taxa de cisalhamento. Entretanto, à qualquer taxa de cisalhamento dada, a viscosidade vai ter um valor definido em função do tempo. Em sistemas dependentes do tempo, a viscosidade muda com o tempo sob uma taxa de cisalhamento constante<sup>33</sup>.



Tabela 6- Classificação dos fluidos não Newtonianos<sup>32</sup>.

### **2.5.2.1 Fluidos independentes do tempo**

Escoamento não-Newtoniano inclui fluidos pseudoplásticos, plástico de Bingham e dilatantes<sup>35</sup>.

### **2.5.2.2 Fluidos dependentes do tempo**

O efeito do tempo em fluidos não Newtonianos levam também a dois outros tipos de sub classes: "tixotrópicos e "reopéticos".

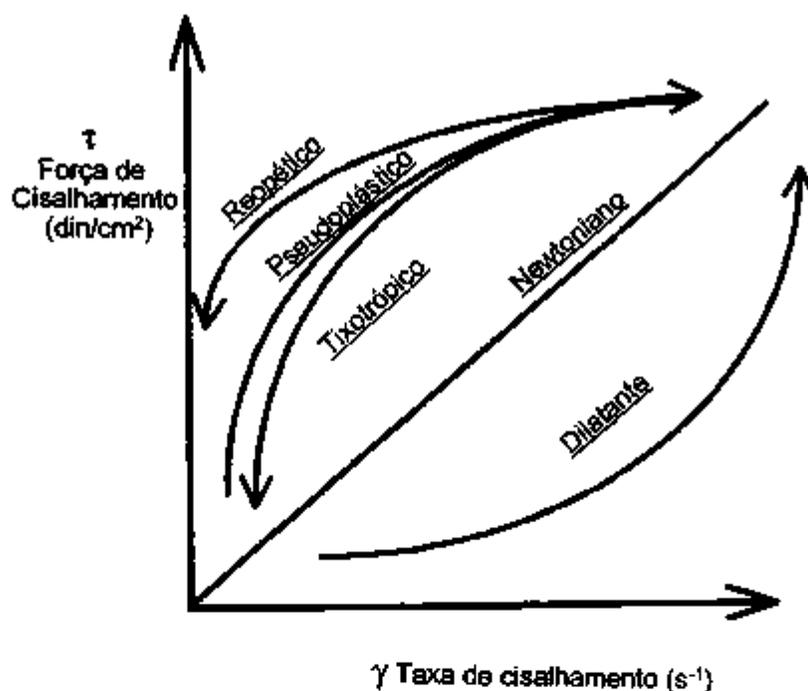


Figura 2- Curvas de escoamento (esquemático)<sup>32</sup>.

Esses fluidos mostram uma mudança na viscosidade com o tempo, sob uma taxa de cisalhamento constante.

A figura 2 representa a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento distintos. Esse gráfico é chamado de curva de escoamento ou diagrama de fluxo. Nota-se que os fluidos Newtonianos tem um comportamento característico, representado por uma reta que passa pela origem das coordenadas.

Para uma observação mais detalhada dos vários comportamentos dos fluidos, podemos expressá-los através dos gráficos de viscosidade ( $\eta$ ) em função da taxa de

cisalhamento ( $\gamma$ ) e força de cisalhamento ( $\tau$ ) vs. taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ). Nas figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 temos esses gráficos para os vários tipos de comportamento.

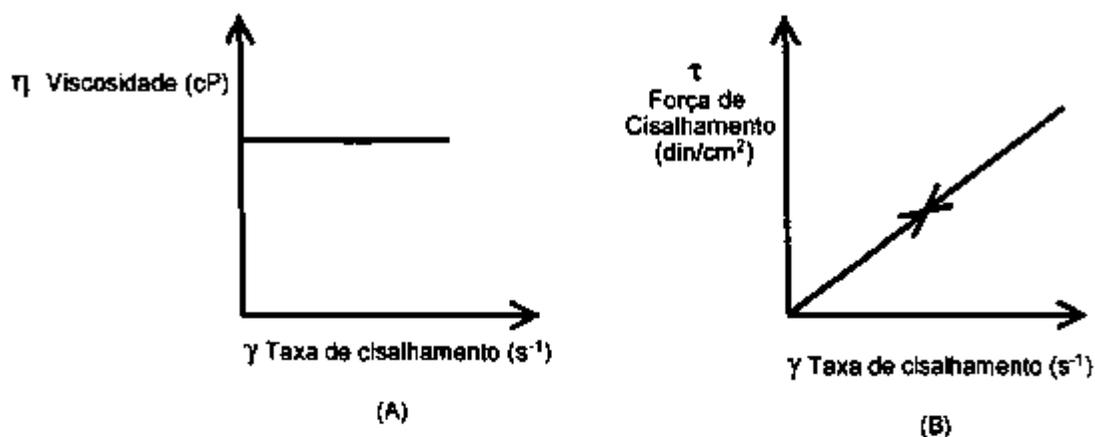


Figura 3- Fluido com comportamento Newtoniano<sup>33</sup>.

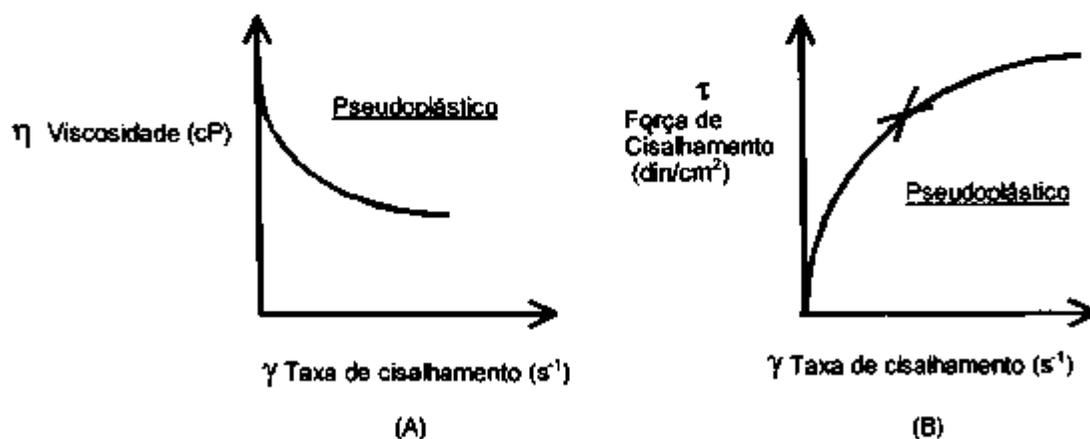


Figura 4- Fluido pseudoplástico (dependente do tempo)<sup>33</sup>.

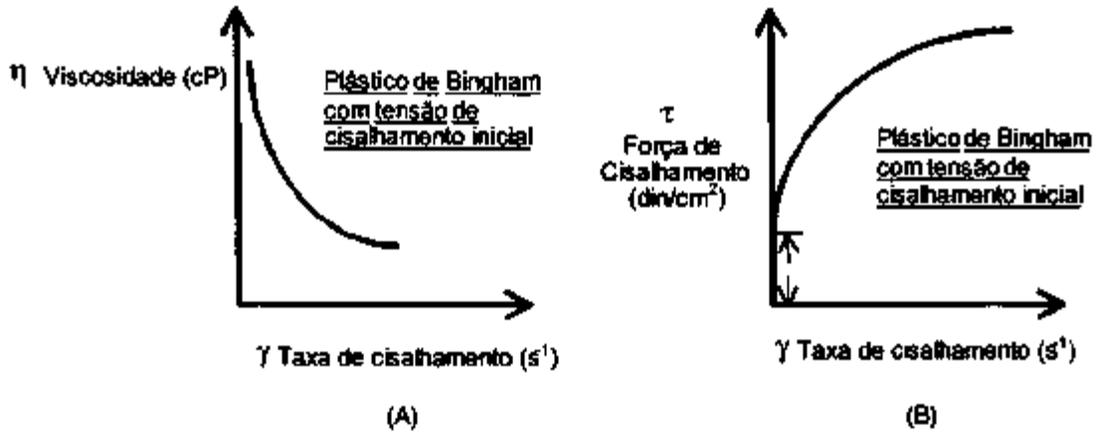


Figura 5- Fluido plástico de Bingham (independente do tempo)<sup>33</sup>.

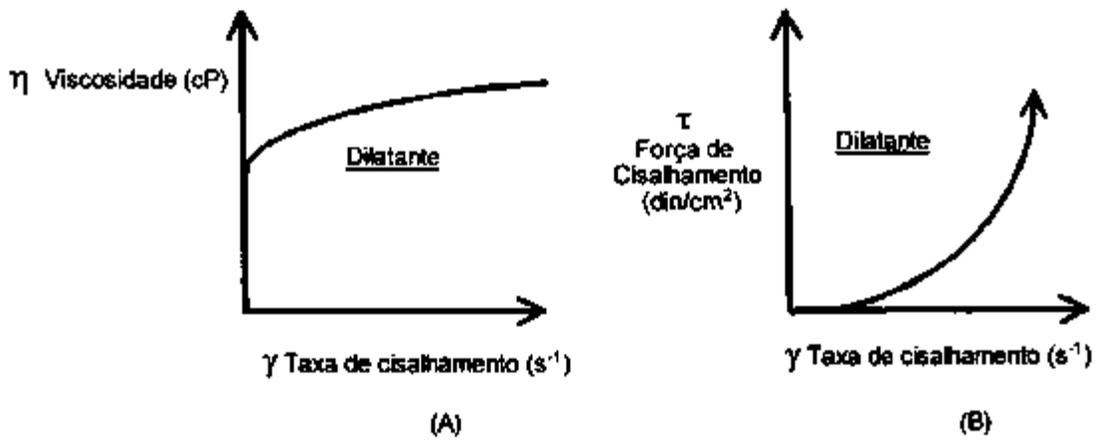


Figura 6- Fluido dilatante (independente do tempo)<sup>33</sup>.

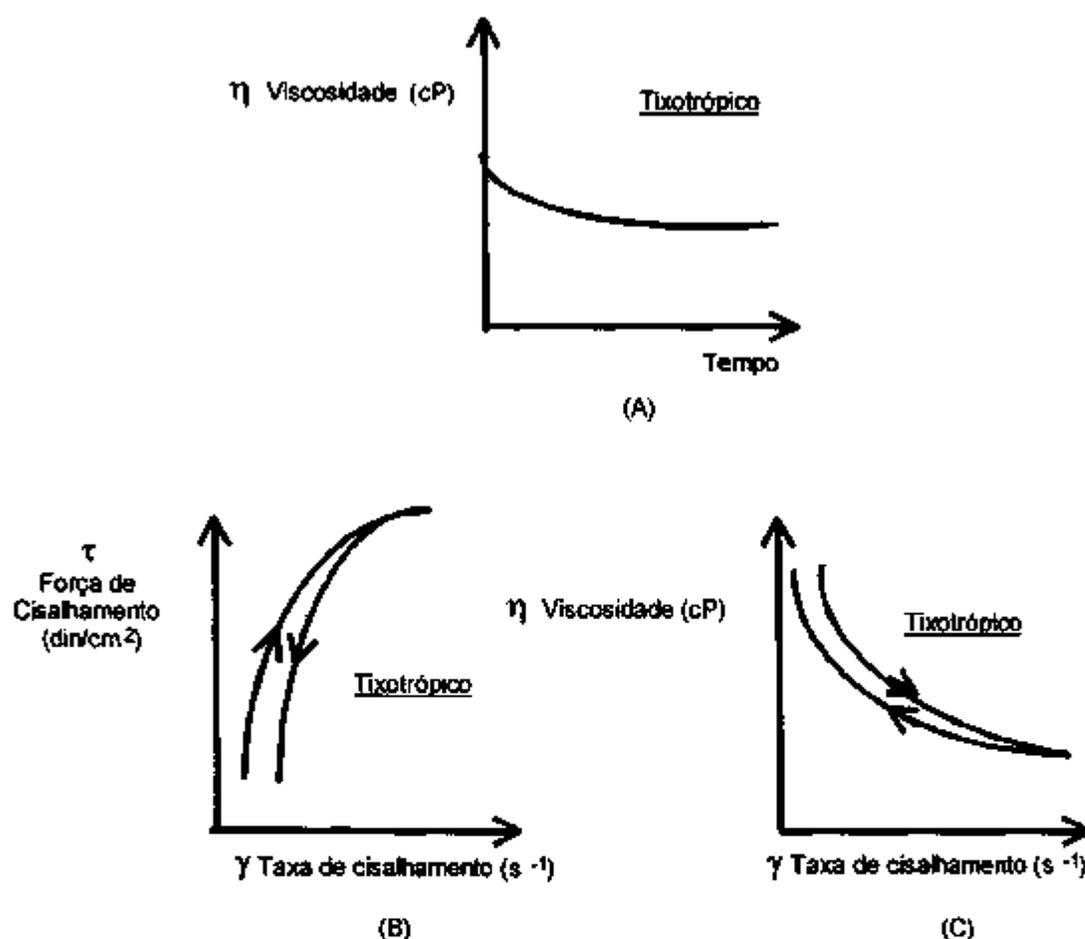


Figura 7- Fluido tixotrópico (dependente do tempo)<sup>33</sup>.

Para medir a viscosidade de um fluido a uma determinada temperatura, é necessário considerar as dimensões da amostra, as forças geradas na deformação da amostra e a velocidade ou taxa de cisalhamento. Muitos viscosímetros têm incorporados sensores de temperatura e determina automaticamente a viscosidade a partir da taxa de deformação gerada<sup>38</sup>.

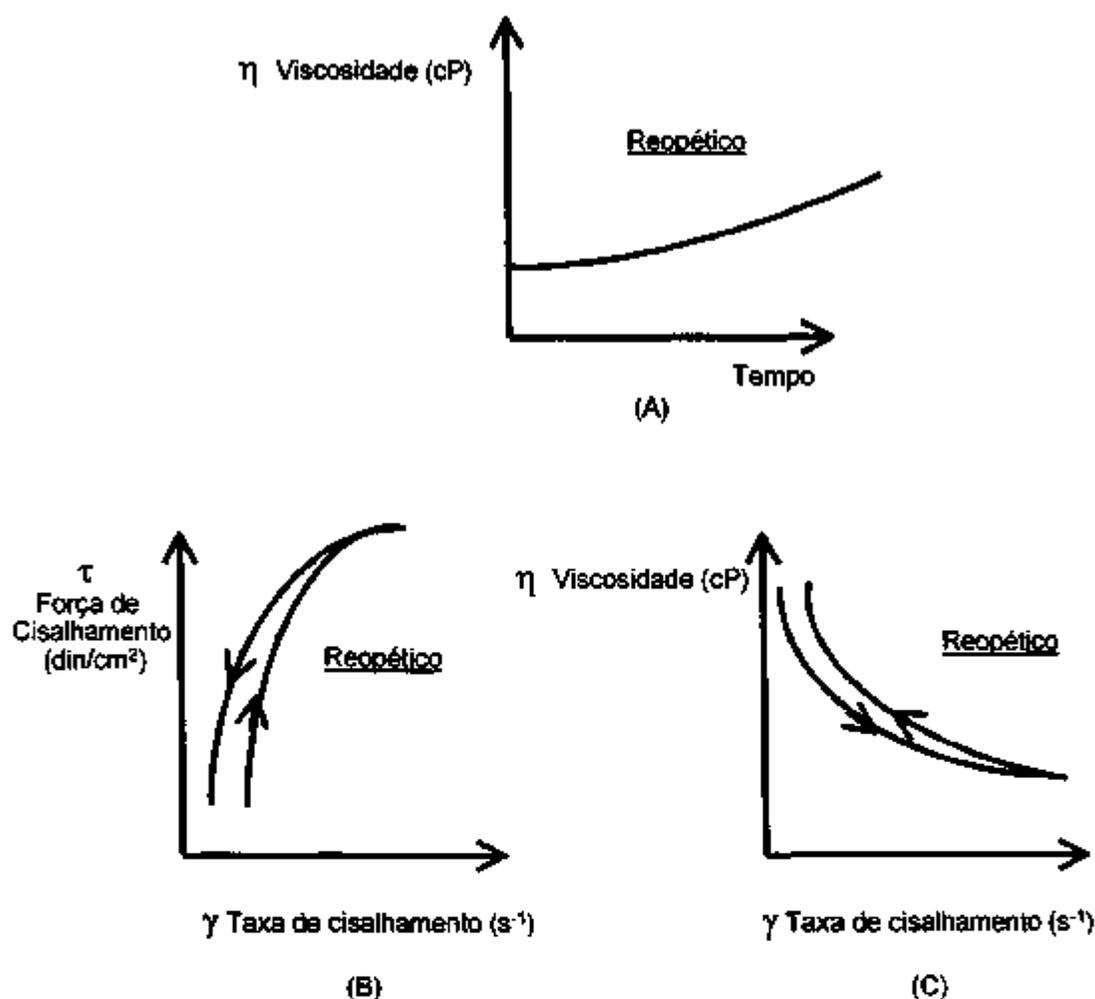


Figura 8- Fluido reopético (dependente do tempo)<sup>33</sup>.

Os viscosímetros concêntricos rotacionais são geralmente os mais utilizados na medida da viscosidade dos fluidos não-Newtonianos. Eles medem o torque necessário para rotacionar uma haste metálica cilíndrica (o spindle) que é imersa no fluido. O spindle é acionado por um motor sincronizado através de uma mola calibrada que lhe permite uma taxa de cisalhamento específica; a resistência do fluxo (viscosidade) é indicada pela deflexão da mola, que é proporcional a velocidade de rotação do spindle, tamanho e forma geométrica<sup>38</sup>.

## 2.6 Algas Marinhas

O ambiente de abertura e globalização que predomina no cenário internacional tem estimulado uma concorrência acirrada no mercado nacional de alimentos<sup>39</sup>. Dentre as indústrias de alimentos, as mais inovadoras são as que atuam no mercado de transformação secundária e/ou produtos formulados. Incluem-se nestes grupos as fábricas de biscoitos, pratos prontos, sorvetes, molhos, condimentos, chocolates, guloseimas e por extensão doces e sobremesas<sup>40</sup>. Os consumidores estão tentando se alimentar mais saudavelmente, e as novas leis estão tomando mais fácil determinar a quantidade de calorias e gorduras que eles consomem. A tendência então é o crescimento da demanda por produtos menos gordurosos.

Hidrocolóides como o agar a carragenana, e alginatos são aditivos alimentares naturais cada vez mais utilizados. Dentre outras propriedades que conferem aos alimentos, ajudam no desenvolvimento de produtos, cremosos e estáveis com pouca ou nenhuma gordura<sup>41</sup>.

Pensando também na necessidade de produtos menos gordurosos, a Faculdade de Saúde Pública da USP desenvolve uma linguiça sem gordura de porco. No lugar do bacon entra a goma vegetal. A coordenadora do projeto, Elizabeth Torres, lembra que o produto é bom para quem precisa ou quer perder peso e oferece menos riscos para aqueles que sofrem de problemas cardiovasculares. Um

dos substitutos da gordura de porco (parte equivalente a 20% da linguiça) utilizado foi a carragenana. A linguiça de carragenana, foi apontada como a melhor opção para o bacon, por ser mais saborosa e nutritiva (com mais carboidratos do que gordura). Na análise sensorial proposta a linguiça com proteína microparticulada de soro de leite foi considerada a mais gostosa seguida pela com carragenana<sup>42</sup>.

Nessa mesma linha de substitutos de gordura, podem ser utilizados na confecção de alimentos *diet* ou *light*. Estudos mostram que as fibras solúveis no organismo desempenham melhor controle glicêmico, redução do colesterol sérico, retardam o esvaziamento gástrico, podendo, também, ser metabolizadas no intestino, gerando energia<sup>43</sup>.

As algas marinhas são utilizadas a milênios como alimento humano. Esta sendo cada vez mais reconhecido que microorganismos marinhos como as bactérias, microalgas e algas representam uma fonte inexplorada de valiosos materiais<sup>44</sup>. Os únicos resíduos de carboidratos diferentes que são encontrados em organismos marinhos são especialmente interessantes e enfatizam a importância de obtenção de um conhecimento adicional nessa área. Até agora, os três polímeros de carboidratos de organismos marinhos explorados comercialmente são: (1) alginatos, polímeros contendo o ácido manurônico e ácido gulurônico das algas pardas; agar, polímeros contendo a D-galactose-e anidro - L-galactose que são isolados das algas vermelhas<sup>45</sup>; e (3) carragenanas.

No Brasil, a exploração de algas marinhas para a produção de hidrocolóides restringi-se aos bancos de *Gracilaria verrucosa* e de *Hypnea musciformis*, localizados na costa nordeste do país. Estas algas vem sendo coletadas a profundidades inferiores a 5 metros nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba, presas a corais, conchas mortas, rochas ou, como no caso de *Hypnea*

*musciformis*, como epífitas em outras algas<sup>46</sup>. A única indústria nacional de processamento, localizada no Estado da Paraíba e dedicada principalmente a produção de agar alimentício, depara-se atualmente com a falta de matéria-prima, espécies de *Gracilaria* coletadas em bancos naturais limitados e sujeitos a flutuações<sup>47</sup>.

A alga *Kappaphycus alvarezii* é cultivada experimentalmente em Ubatuba (SP) por Edison José de Paula, do Instituto de Biociências da USP. Originária das Filipinas, é a matéria-prima da carragenana, substância usada na produção de laticínios, embutidos e gelatinas<sup>48</sup>.

O consumo nacional de carragenanas tem apresentado demanda crescente, particularmente nos últimos anos (500 ton/ano, US\$ 5 milhões—CACEX, 1994), sendo que a produção tem-se limitado a cerca de 10 ton/ano, a partir de bancos naturais de *Hypnea musciformis* no nordeste do país<sup>47</sup>.

No litoral paulista a planta atinge o tamanho de colheita (um quilo) 30 dias após a muda de 100g ser posta no mar—resultado melhor que o filipino, afirma De Paula. Para ele o cultivo comercial da alga geraria uma alternativa de renda para comunidades pescadoras. E serviria como um criadouro de peixes. “A garoupa e o badejo põe ovos no meio das algas para proteger os peixinhos dos predadores”, explica<sup>48</sup>.

Cerca de 80% da produção de hidrocolóides de algas marinhas é utilizada pela indústria alimentícia e outras indústrias relacionadas, enquanto que uma grande porção do restante é consumida em produtos farmacêuticos e cosméticos. Em todos os casos são usados como agentes gelificantes, espessantes, estabilizantes ou

emulsificantes<sup>46</sup>. O uso de hidrocolóides, sozinhos ou em combinação, fornece textura especial e propriedades de estabilidade em coberturas de chocolate, balas de goma, marshmallows<sup>49</sup>.

Numa entrevista dada ao jornal Gazeta Mercantil pelo biólogo Dr. Eurico Cabral de Oliveira Filho, do Instituto de Biociências da USP, ele destaca a importância do cultivo de algas para a alimentação e produção de ficocolóides. Através da tabela 6 temos uma idéia da importância do mercado mundial de algas, verificando o seu valor e seus usos. Esses dados são baseados no mais completo estudo sobre algas marinhas já feito no Brasil, realizado pelos pesquisadores desse Instituto.

A produção total de algas para a extração de carragenana é atualmente ~120 milhões de kg (peso seco), rendendo ~23 milhões kg de carragenanas com valor estimado de ~US\$263 milhões em 1997 (figura 9). No Brasil o consumo de derivados de algas é crescente. Em 1994, por exemplo, o país importou US\$ 13,5 milhões desses produtos, o dobro do valor importado em 1990<sup>47</sup>.

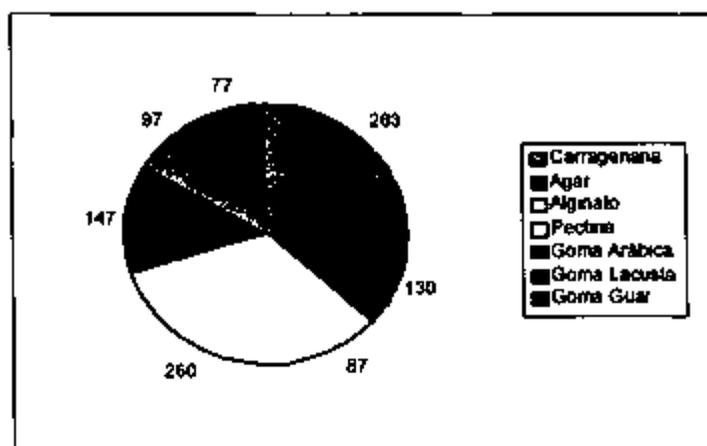


Figura 9- Estimativa para o mercado mundial (em milhões de dólares) de 1997 para polissacarídeos gelificantes naturais que são extraídos de plantas e algas marinhas (excluindo o amido) e usados como ingredientes de alto valor na indústria alimentícia; LBG, goma lacusta (D. Seisun, não publicado; dados apresentados na conferência 'Food Hydrocolloids 97' em Nice, França.)<sup>50</sup>

Outros países da América do Sul estão muito mais adiantados que o Brasil na produção e extração de algas, embora o país seja mundialmente reconhecido como avançado no nível acadêmico com os trabalhos realizados no Laboratório de Algas Marinhas do Instituto de Botânica da USP e em outras universidades.

Além das propriedades já citadas desses hidrocolóides, alguns oferecem outras vantagens nutricionais para o homem. Modulam a absorção intestinal da glicose e a resposta insulínica à alimentação, reduzindo o pico de glicemia ao término de uma refeição e aumentando assim o conforto diário dos diabéticos. Outros podem ter efeito laxante, acelerando o trânsito digestivo, ou ainda melhorar o equilíbrio da flora intestinal do cólon, propiciando o crescimento das bactérias bifidas, consideradas como potencialmente benéficas para a saúde e muito utilizadas nos preparados à base de leite<sup>51</sup>.

Tabela 7- O mercado mundial de algas (em US\$ milhões)<sup>52</sup>.

Produtos	Usos	Valores
Nori (Porphyra)	Alimentação humana	1 800
Alginatos (algas pardas)	Indústria alimentícia e farmacêutica, papéis, etc.	230
Carragenanas (algas vermelhas)	Indústria alimentícia, farmacêutica, cosméticos.	100
Agar (algas vermelhas)	Indústria alimentícia e farmacêutica	160
Calcários, adubos (algas vermelhas)	Agricultura	52
Outras	Diversos	737

## 2.7 Carragenanas

As carragenanas são um grupo de carboidratos naturais que estão presentes na estrutura de certas variedades de algas vermelhas (*Rhodophyceae*). Estes carboidratos tem a particularidade de formar colóides espessos, a géis em meios aquosos a baixas concentrações. Devido a essas excepcionais propriedades funcionais são amplamente usados como ingredientes em diversas aplicações<sup>53</sup>.

A demanda mundial de carragenanas tem apresentado crescimento da ordem de 5% ao ano nos últimos 30 anos, com preços que variam de US\$ 10,00 a

US\$30,00/kg, ou mais, dependendo das suas especificações e qualidade. Esta demanda somente pode ser atendida através dos cultivos comerciais de *Eucheuma denticulatum* e *Kappaphycus alvarezii*, estabelecidos no início da década de 70 nas Filipinas, posteriormente na Indonésia e recentemente na Tânzania. As maiores indústrias de processamento localizam-se na Dinamarca, Estados Unidos, França, Irlanda, Espanha, Japão, e Coréia, sendo que a matéria prima (alga seca) é importada principalmente das Filipinas, Indonésia, Tânzania e Chile. Neste último país, conhecido pelos sucessos dos cultivos comerciais de *Gracilaria chilensis*, alga produtora de agar, não existem cultivos de espécies carragenófitas, isto é, produtoras de carragenanas, as quais são coletadas na natureza. Recentemente indústrias de processamento foram instaladas no Chile e nas Filipinas, provavelmente pelas vantagens da proximidade da matéria prima e redução de custos de transporte<sup>47</sup>.

As três principais carragenanas comerciais são  $\iota$ -,  $\kappa$ - e  $\lambda$ -carragenana. Cada uma destas tem um nome comercial comum, e um nome que especifica a principal substituição padrão que está presente na galactana 'ideal' mais importante. Essa nomenclatura com prefixos gregos é usada universalmente, incluindo em regulamentação e legislação, mas está se tornando crescentemente confuso do ponto de vista científico porque não é lógico, é inflexível e não torna possível a descrição de polímeros sem ambigüidade. Recentemente, Knutsen *et al.*<sup>54</sup> propuseram uma nomenclatura alternativa para polissacarídeos de algas vermelhas que é baseada em abreviações lógicas e na nomenclatura mundialmente aceita da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)<sup>55</sup>. Embora essa nova nomenclatura seja muito melhor que o uso da palavra carragenana com diferentes prefixos gregos, será difícil de ser aceita em nomes comerciais de polímeros de algas que são usados como ingredientes alimentícios, devido ao sistema antigo estar em uso há muito tempo<sup>50</sup>.

Diferentes algas marinhas produzem diferentes carragenanas, e estas, juntamente com a disponibilidade das algas, determinam seu valor comercial. O cultivo comercial da alga tropical *Kappaphycus alvarezii*, conhecida no comércio como *Eucheuma cottonii* (ou *Cottonii*), na metade dos anos 60 providenciou uma abertura, que auxiliou a produção de carragenana. Essa alga ainda contribui para o largo consumo no mundo inteiro. *Cottonii* rende uma  $\kappa$ -carragenana relativamente homogênea após tratamento alcalino. Outra espécie importante é a *Eucheuma denticulatum* (nome comercial *Spinosum*) como mostrado na figura 10, que produz  $\iota$ -carragenana sob extração alcalina. Outras carragenanas são obtidas de diferentes espécies de *Gigartina* e do gênero *Chondrus*. Essas algas tem um ciclo de vida alternadamente de fase gametófito (masculino e feminino;  $1n$ : um par de cromossomos cada) e esporófito ( $2n$ : dois pares de cromossomos); peculiarmente, as plantas esporófitas produzem  $\lambda$ -carragenana, enquanto as plantas gametófitas produzem um híbrido de  $\kappa$ - e  $\iota$ -carragenana. O que é comercialmente conhecido como  $\lambda$ -carragenana, é principalmente obtida da *Gigartina pistilata* do Marrocos e também de *Chondrus crispus* esporófito cultivado do Canadá. A maioria das algas de regiões temperadas são colhidas de populações naturais em áreas que existem em populações relativamente puras e em grandes quantidades. *C. crispus* é colhida principalmente nas províncias do leste do Canadá e na França, *Gigartina radula* no Chile produz uma carragenana que é similar a produzida pela *Chondrus*<sup>50</sup>.

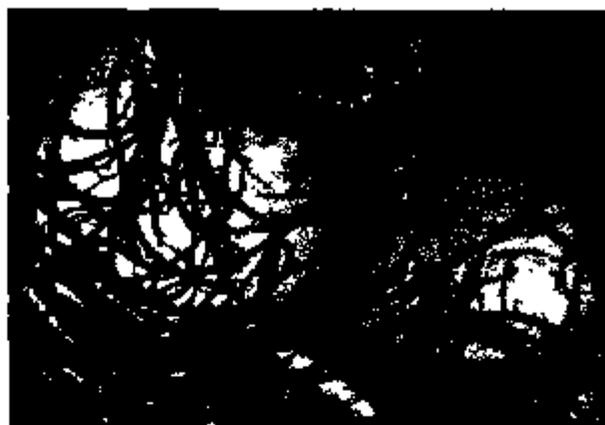


Figura 10- Alga marinha vermelha, da espécie *Eucheuma denticulatum* (nome comercial *Spinosum*), cultivada nas Filipinas e é fonte de  $\iota$ -carragenana<sup>50</sup>.

A produção mundial de matéria prima através dos cultivos nas Filipinas, Indonésia e Tanzânia, é 85% provenientes de uma única espécie, *Kappaphycus alvarezii*, fonte de carragenana kappa e 15% de *Eucheuma denticulatum*, fonte de carragenana iota<sup>47</sup>.



Figura 11- Alga marinha da espécie *Kappaphycus sp.*, da região de São Sebastião, S.P.<sup>56</sup>.

A figura 11 mostra um exemplar da alga *Kappaphycus sp.*, fonte de carragenana tipo  $\kappa$ , coletada por pesquisadores do Instituto de Biociências da USP, na região de São Sebastião, SP.

### 2.7.1 Estrutura das carragenanas

O nome carragenana é derivado da cidade costeira irlandesa de Carrageen. As famílias estruturais de  $\kappa$  e  $\lambda$  são identificadas com base na posição dos sulfatos e na presença/ausência de anidrogactose. A família  $\kappa$  consiste de carragenanas  $\kappa$ ,  $\iota$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  das quais a  $\kappa$  e  $\iota$  são as predominantes. Caracterizam-se pelas unidades repetidas de 4-sufato- $\beta$ -D-galactopiranosil(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-galactose ligadas por ligações (1 $\rightarrow$ 3). A unidade de galactose varia de 3,6-anidro- $\alpha$ -D-galactose para a forma  $\kappa$  e de 3,6-anidro- $\alpha$ -D-galactose-2-sulfato para a forma  $\iota$ . Por causa da estrutura helicoidal terciária que permite a gelificação, a família  $\kappa$  é a de maior importância comercial<sup>50,57</sup>.

Nas figuras 12, 13 14, temos as principais frações de carragenanas com suas unidades poliméricas características, destacando-se as mais importantes comercialmente, respectivamente a  $\kappa$ -  $\iota$ - e  $\lambda$ -carragenana.

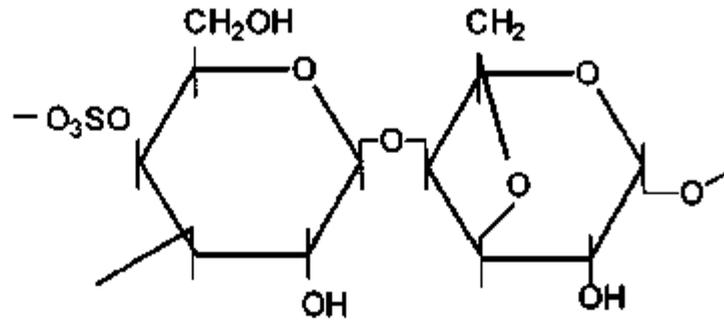


Figura 12- Fórmula estrutural da  $\kappa$ -carragenana<sup>27</sup>.

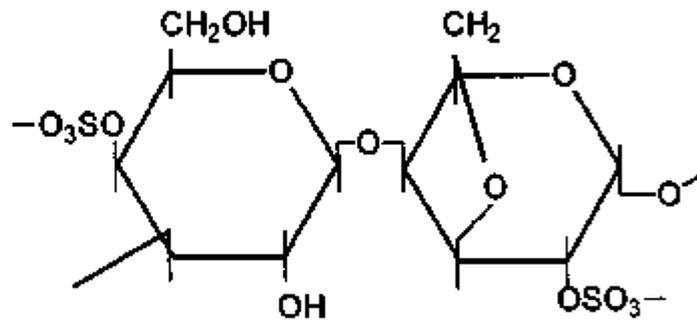


Figura 13- Fórmula estrutural da  $\iota$ -carragenana<sup>27</sup>.

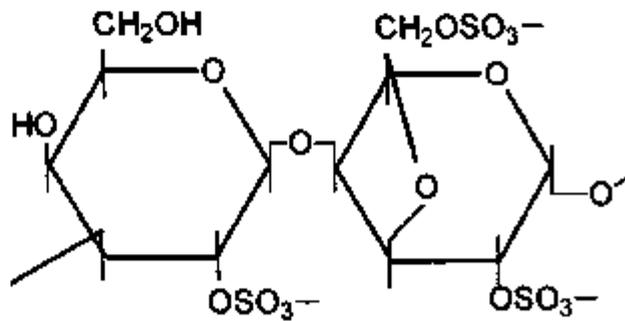


Figura 14- Fórmula estrutural da  $\lambda$ -carragenana<sup>27</sup>.

Aspectos importantes do estudo das carragenanas tem sido resumidos em artigos de revisão na Biologia das algas marinhas<sup>58</sup>, a reologia e aplicações das carragenanas<sup>59</sup> e aplicações biomédicas de polissacarídeos marinhos<sup>60</sup>. O conhecimento da estrutura detalhada das carragenanas é limitado. Em adição a D-galactose e 3,6-anidro-D-galactose como os principais resíduos de açúcar e sulfato como o principal substituto, outros resíduos de carboidratos (por exemplo xilose, glucose e ácidos urônicos) e substitutos estão presentes. Esse conhecimento é importante porque a estrutura das carragenanas influencia suas propriedades funcionais, que por sua vez influencia seu valor comercial.

Os dímeros  $\kappa$ - $\iota$ -e  $\lambda$ -carragenana tem um, dois e três grupos ester sulfatados, respectivamente, resultando nas respectivas quantidades de sulfato 20%, 33% e 41% em peso. A  $\kappa$ -carragenana comercial típica possui 22% de sulfato em peso, a  $\iota$ -carragenana 32% e a  $\lambda$ -carragenana 38%, apesar de que grandes variações podem ocorrer devido a diferenças entre espécies ou grupos de algas marinhas. Estas pequenas mas reais diferenças entre os níveis de sulfato de cada uma dos três principais tipos de carragenana e os níveis esperados baseados nas suas estruturas 'ideais' claramente indicam que as amostras de carragenana não são estruturas 'ideais', mais apropriadamente, cada uma é um polissacarídeo complexo baseado em galactose que tem diferentes quantidades de esteres de sulfato em diferentes posições e com diferentes distribuições<sup>50</sup>.

Devido ao fato de possuírem um alto conteúdo de 3,6 AG as frações  $\kappa$ - e  $\iota$ -carragenana, formam géis elásticos a firmes e quebradiços em água e leite, com certa sinerese. A  $\lambda$ -carragenana, pela ausência de 3,6 AG não gelifica, e devido ao seu alto grau de sulfatação, é a fração mais solúvel em água e leite frio, proporcionando a esses sistemas alta viscosidade<sup>53</sup>.

As carragenanas tipo kappa são altamente reativas com as proteínas do leite e em particular com a kappa caseína<sup>53</sup>.

A alta reatividade das carragenanas no leite se deve a sua forte interação eletrostática entre os grupos sulfato da carragenana com a caseína<sup>53</sup>.

Os grupos ester de sulfato e os anéis de 3,6-anidrogactose são essenciais para as propriedades físico-químicas das respectivas carragenanas na sua formação de hélice e consequentemente suas propriedades reológicas e aplicações<sup>61,62</sup>. Tipicamente,  $\kappa$ -carragenana forma géis firmes e quebradiços que podem sofrer sinerese (exsudação de água), enquanto que a  $\iota$ -carragenana forma géis elásticos e macios que usualmente não sofrem sinerese; as  $\lambda$ -carragenanas não gelificantes são utilizadas como agentes espessantes<sup>50</sup>.

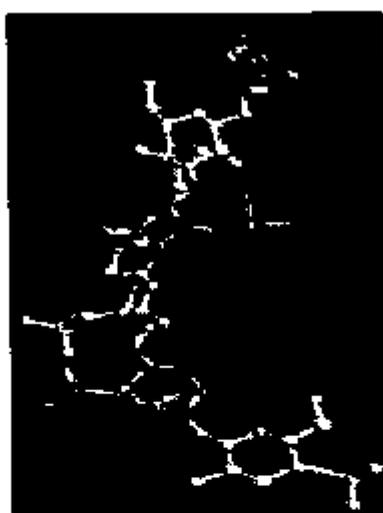


Figura 15- Estrutura da  $\iota$ -carragenana: em vermelho a D-galactose-4-sulfato, e em amarelo a 3,6-anidro D-galactose-2-sulfato<sup>63</sup>.

A 1-carragenana como mostrado na figura 15 é um copolímero de alternadamente D-galactose 4 sulfato e 3,6 anidro D-galactose-2-sulfato.

### 2.7.2 Processo de extração das carragenanas

Há pouca informação disponível sobre a biosíntese de carragenanas e da genética da parede celular das algas marinhas. Estes detalhes são essenciais para se entender melhor a estrutura das carragenanas<sup>50</sup>.

O processo de produção da carragenana começa com a extração de diversos tipos de algas marinhas. As algas são cuidadosamente manejadas com colheitas periódicas para assegurar a preservação ecológica desses recursos. Essas algas são classificadas e submetidas a rigorosas lavagens para eliminar todo tipo de impurezas. O processo de obtenção industrial baseia-se em duas propriedades fundamentais: a solubilidade em água quente e a insolubilidade em solventes orgânicos polares. Preliminarmente, as algas são lavadas em água fria para remover material estranho indesejável. Em seguida são maceradas em água quente e depois moídas para facilitar a extração do hidrocolóide. A extração é feita sob condição alcalina e com agitação suficiente para melhor desintegração do material (no caso de não ter sido submetido a moagem). O extrato aquecido é então filtrado em filtros-prensa, coadjuvado por terras filtrantes, para remover as impurezas insolúveis (calulose, proteínas, areia e outras substâncias) do hidrocolóide. O filtrado líquido e xaroposo, contendo a carragenana em solução, é então concentrado por evaporação a vácuo para cerca da metade do seu volume. Após a concentração, o extrato é

submetido a secagem em secador de tambor, obtendo-se os flocos de carragenana, ou então é misturado com álcool, o que faz com que a carragenana se precipite sob a forma fibrosa, ficando as impurezas em solução. Após centrifugação o precipitado é lavado com álcool para reduzir a umidade. Após a secagem a vácuo, a carragenana é finalmente moída na granulometria desejada. A carragenana pura é obtida através desses processos de clarificação e precipitação com álcool e sais. Este produto é posteriormente padronizado e misturado para obter as propriedades funcionais desejadas nos produtos finais. Com base no processo de fabricação pode-se obter diferentes graus de refinação das carragenanas<sup>53,64</sup>.

A carragenana é um pó branco cremoso, de boa fluidez com uma higroscopia moderada. Os extratos refinados formam soluções transparentes em água sem odor e sem sabor<sup>53</sup>.

As carragenanas tem um comportamento hidrofílico, são solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos. A solubilidade é influenciada pela quantidade de grupos sulfatados que tem características mais hidrofílicas e dos 3,6 AG que são menos hidrofílicos. Por essa razão a kappa carragenana é menos solúvel que a iota carragenana e esta menos solúvel que a lambda carragenana<sup>53</sup>.

### 2.7.3 Viscosidade das carragenanas

As carragenanas formam soluções pseudoplásticas em água. A viscosidade dessas soluções depende do peso molecular médio e o do tipo de carragenana. A carragenana lambda é a que produz maior viscosidade, seguida pela iota e kappa<sup>53</sup>.

Carragenanas comerciais são encontradas em viscosidades variando de aproximadamente 5cP a 800cP quando medidas à concentração de 1,5% e 75°C. As soluções de carragenanas que possuem viscosidades menores que 100cP tem propriedades de fluxo próximas as Newtonianas. Sua viscosidade é inversamente proporcional a temperatura e aumenta exponencialmente com a concentração<sup>27</sup>.

#### 2.7.4 Gelificação das carragenanas

Todas as carragenanas se dispersam em água fria e aquecendo-se acima de 80°C alcança-se sua completa solubilização. Durante o resfriamento se forma uma estrutura molecular tipo dupla hélice que se alinham para formar em presença de certos cátions, uma rede tridimensional tipo gel em meio aquoso (figura 16).

Este mecanismo de gelificação é básico para as carragenanas tipo kappa e iota. Estas carragenanas formam géis acima de 0,5% em água e acima de 0,2% em leite. Os íons de cloreto e potássio são necessários para a gelificação dessas carragenanas em água mas não no leite. A carragenana lambda não gelifica a estas baixas concentrações<sup>53</sup>.

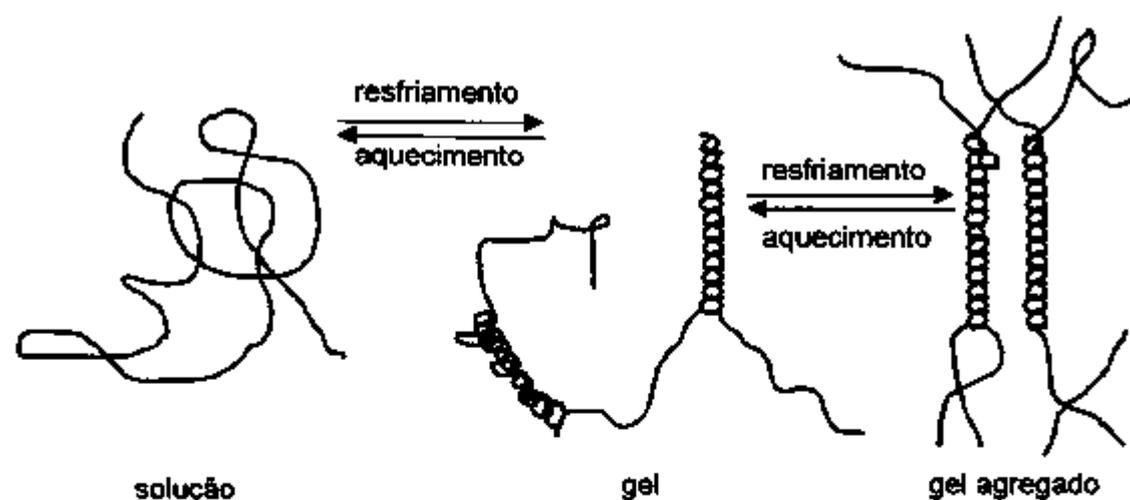


Figura 16- Mecanismo de gelificação das carragenanas kappa e iota<sup>64</sup>.

A textura dos géis dependerá da combinação de carragenanas que se utilizar. A carragenana kappa forma géis mais rígidos e quebradiços, a moderadamente elásticos e a iota géis muito elásticos. Estes géis são termoreversíveis e podem ser submetidos a ciclos de aquecimento e resfriamento com pouca perda na sua estrutura de gel. As temperaturas de fusão e gelificação dependem da concentração de cátions sendo diretamente proporcional ao conteúdo de cátions em solução.

### 2.7.5 Aplicações das carragenanas

As carragenanas podem ser utilizadas como: gelificantes, emulsificantes, e agentes estabilizantes e construtor da viscosidade em alimentos e não alimentos, mas especialmente em leite ou sistemas aquosos<sup>57</sup>.

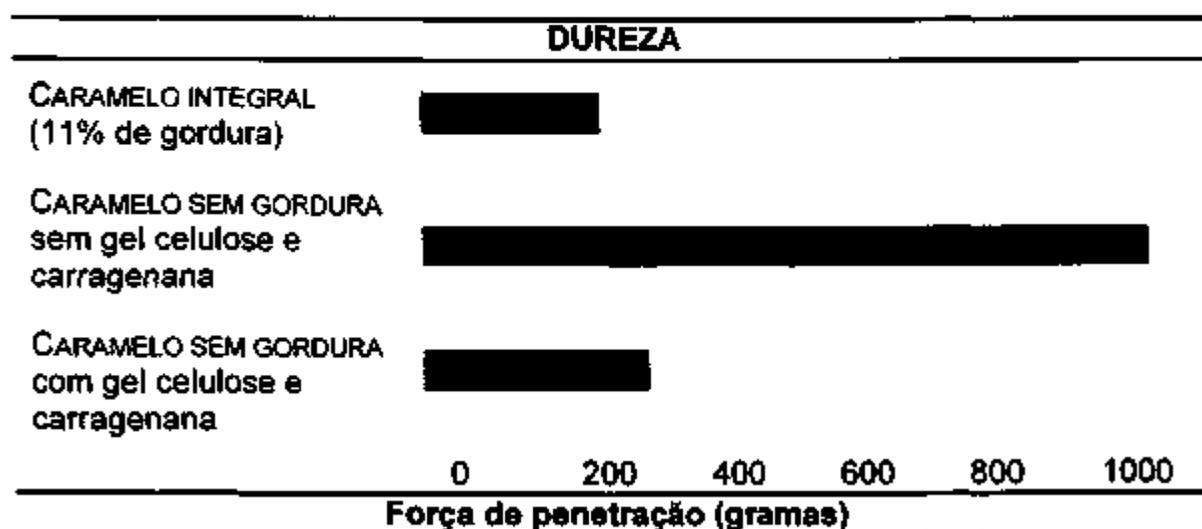
Devido as suas extraordinárias propriedades funcionais as carragenanas são utilizadas principalmente como ingredientes na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica<sup>53</sup>.

Dentro da indústria alimentícia existem vários usos das carragenanas tanto em produtos aquosos quanto em produtos lácteos. Como exemplos de utilização podemos citar: produção de sobremesas tipo gelatina, sucos e doces de frutas, carnes processadas (presuntos, salsichas, hambúrgueres, surimi de pescado e nuggets de frango), sobremesas de géis em leite, suspensão e estabilização em leite (achocolatados, leites reconstituídos em pó), emulsões lácteas (sorvetes, em cremes como estabilizantes da emulsão e da espuma), produtos lácteos fermentados (imitações de queijos)<sup>53</sup>.

As carragenanas podem ter outras aplicações além das alimentícias. Dentre elas podemos destacar: em cremes dentais, em aerossóis, na clarificação de cervejas<sup>50</sup>.

Um outro exemplo prático das utilização das carragenanas é na confecção de balas de goma, onde possibilita uma gama variada de texturas de macias, fáceis de mastigar, à firmes, balas de baixa textura. No caso de caramelos que, geralmente contêm 10-11% de gordura, a adição de carragenana associada ao gel celulose, possibilita se obter caramelos macios e menos aderentes, com menor quantidade de gordura e calorias<sup>49</sup>. Através das figuras 17 e 18 verificamos a contribuição da carragenana em combinação com a gel celulose na produção de confeitos menos gordurosos sem com isso afetar propriedades importantes tais como mastigabilidade, adesividade e textura.

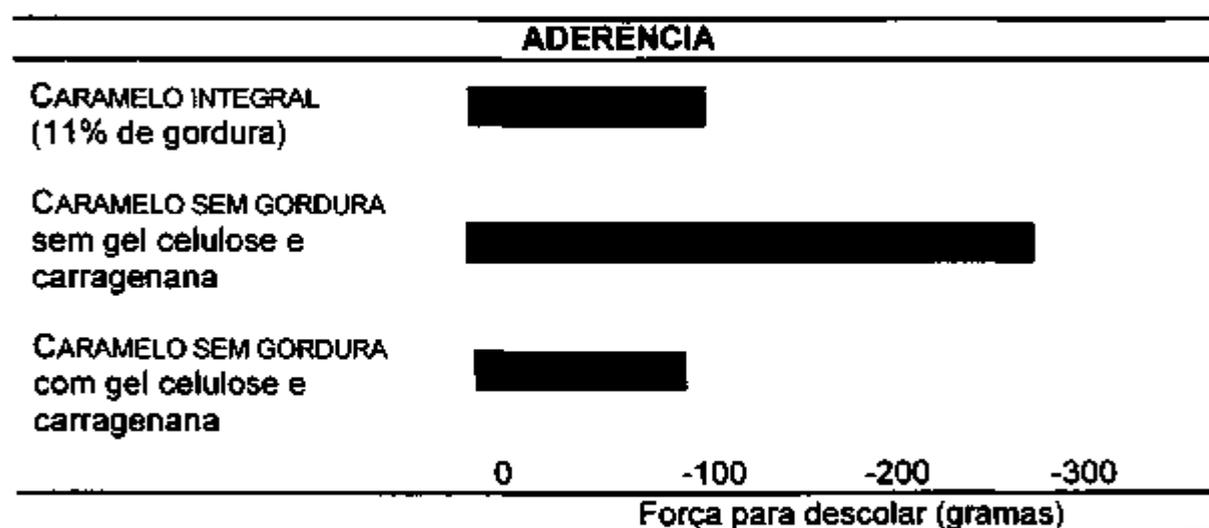
Figura 17- Melhoria na textura de caramelos sem gordura por efeito do gel celulose e carragenana<sup>49</sup>.



Através de uma nova tecnologia pela adição de carragenana e gel celulose tem-se desenvolvido marshmallows estáveis ao calor que não se deformam, ou mudam de cor ou textura sob cozimento. Isto pode ser usado para outros alimentos de altas temperaturas e aplicações em bebidas. Nesses confeitos aerados, como marshmallows, gel celulose e carragenana retêm o ar da estrutura celular, melhoram a textura e cor, e previnem a migração de umidade. O tempo de vida desses

confeitos também aumenta devido a baixa atividade da água em formulações estáveis ao calor. Os maiores benefícios da utilização de gel celulose e carragenana em marshmallows ao invés de gelatina são: o aumento na produtividade e menores custos dos equipamentos de produção<sup>49</sup>.

Figura 18- Redução da aderência de caramelos sem gordura, pela ação de hidrocolóides<sup>49</sup>.



## 2.8. Agaranas

Ágar-ágar; agar; gelasse; agar do Japão; é um complexo de polissacarídeos extraídos de agarócitos de algas da *Rhodophyceae* (algas vermelhas). Produtores de agar são predominantemente *Gelidium*, *Gracilaria*, *Acanthopeltis*, *Ceramium*, *Pterocladia* encontradas nos oceanos Pacífico e Índico e no mar do Japão<sup>57</sup>.



Figura 19- Alga da espécie *Gigartina tenella* Harvey, originária do Japão<sup>65</sup>.

As algas das figuras 19 e 20 são exemplos de agarófitas originárias do Japão. Já a figura 21 mostra uma alga coletada por pesquisadores do Instituto de Biociências da USP, na região de São Sebastião-SP, exemplo de agarófitas brasileira.



Figura 20- Alga da espécie *Gelidium elegans* Kützing, originária do Japão<sup>65</sup>.

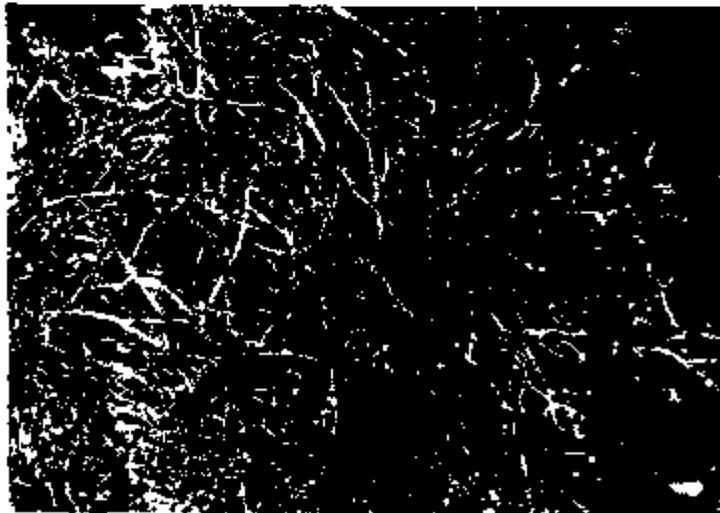


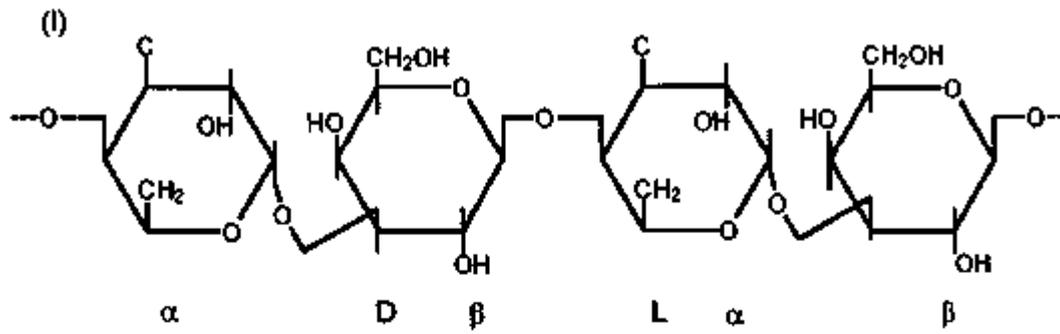
Figura 21- Alga marinha da espécie *Gracilaria caudata*, da região de São Sebastião, S.P.<sup>56</sup>

### 2.8.1 Estrutura das agaranas

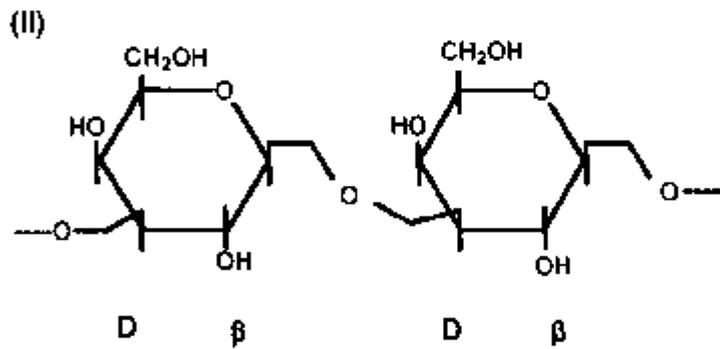
O agar pode ser separado numa fração gelatinosa neutra, *agarose* e uma fração sulfatada não gelatinosa, *agaropectina*. Da mesma forma que a nomenclatura das carragenanas, a do agar ou como alguns já denominam as agaranas, também é contestada, visto que surgiu em analogia a dada ao amido. Acredita-se que sua estrutura é uma extensão complexa de cadeias de polissacarídeos tendo alternadamente ligações  $\alpha$ -(1→3) e  $\beta$ -(1→4) e variando no conteúdo total de carga. São notados três extremos da estrutura, chamados de agarose neutra, agarose piruvatada tendo uma leve sulfatação, e galactana sulfatada<sup>57</sup>.

O agar é insolúvel em água fria, porém expande-se consideravelmente e absorve uma quantidade de água de cerca de até vinte vezes o seu próprio peso. A dissolução em água quente (>90°C) é rápida e pode-se observar a formação de um gel firme a concentrações tão baixas quanto 0,5%<sup>27</sup>.

Através da figura 22 vemos as unidades monoméricas de agarose e agaropectina.



Unidades do dissacarídeo agarobiose unidas por ligações 1-3



Unidades de D-galactopiranosose unidas por ligações 1-3

Figura 22- Estruturas químicas da agarose (I) e agarpectina (II)<sup>66</sup>.



Figura 23- Estrutura espacial da agarose, a parte em azul representa a D-galactose e em vermelho temos a 3,6 anidro-L-galactose<sup>67</sup>.

Já na figura 23, é apresentada a estrutura espacial somente da parte do gelificante do agar, a agarose.

### 2.8.2 Processo de extração das agaranas

Para a extração das agaranas, as algas marinhas são embebidas em água para a, com a finalidade de se remover o limo e então lavadas com grandes quantidades de água potável.

O ficocolóide é extraído pela infusão da alga em autoclave ou em panelas abertas, usando o método de repetidas cocções em novas soluções ou pelo processo contra-corrente. Durante a cocção passam para a solução as agaranas, sais minerais solúveis em água e substâncias orgânicas (pigmentos, proteínas e outras). A infusão é, portanto, colorida e gera um odor desagradável<sup>68</sup>.

O propósito da infusão é extrair ao máximo as agaranas sem que sejam prejudicadas suas propriedades de geleificação. Isso é conseguido pela escolha das condições ótimas de cocção para a espécie de alga em questão, com referência aos seguintes parâmetros: relação entre volume de solução e o peso úmido da alga; temperatura do processo; pH da solução; número e duração das misturas<sup>68</sup>.

O rendimento e qualidade do produto é altamente influenciado pelo pH do meio<sup>68</sup>.

### **2.8.3 Viscosidade das agaranas**

A viscosidade do agar é acentuadamente influenciada e depende da fonte de matéria prima. A viscosidade a temperatura abaixo do seu ponto de gelificação é relativamente constante em pH 4,5 a 9, e não é muito afetada dentro da faixa de pH entre 6 a 8. Entretanto iniciada a gelificação, a viscosidade a temperatura constante aumenta com o tempo. Da mesma forma que as carragenanas, sua viscosidade é

inversamente proporcional a temperatura e também aumenta exponencialmente com a concentração<sup>27</sup>.

#### 2.8.4 Gelificação das agaranas

No que se refere ao poder de gelificação, o agar é notável dentre os hidrocolóides. O gel de agar pode ser obtido em soluções muito diluídas contendo uma fração de 0,5 a 1,0% de agar. O gel é rígido, possui formas bem definidas e pontos de fusão e gelificação precisos. Ademais demonstra claramente os interessantes fenômenos de sinerese e histerese. A gelificação ocorre a temperaturas muito abaixo da temperatura de fusão. Uma solução de 1,5% de agar forma um gel ao ser resfriado para uma temperatura de 32 a 39°C e a fusão de tal gel não ocorre a temperaturas inferiores a 85°C. Este retardo de histerese é uma propriedade moderna do agar que encontra uma variedade de usos em aplicações alimentícias. A força de gel do agar é influenciada pela concentração, tempo, pH e conteúdo de açúcar<sup>68</sup>.

Na figura 24 vemos o processo de gelificação da agarose, que tem uma estrutura de hélices duplas, que se agregam para formar uma rede tridimensional, a qual retém as moléculas de água em seus interstícios, resultando em um gel termoreversível.

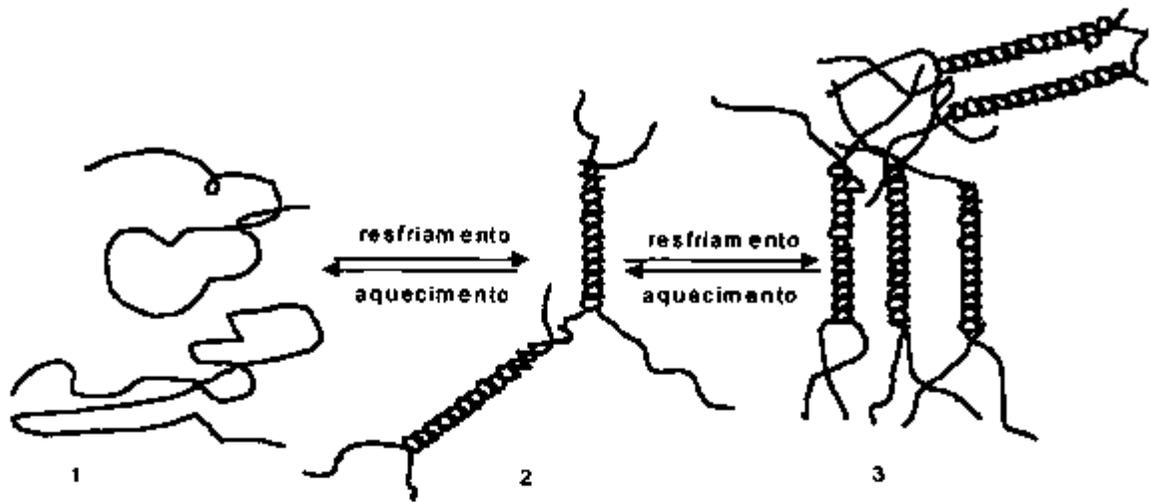


Figura 24- Gelificação da agarose: (1) solução; (2) hélices duplas; (3) agregados<sup>68</sup>.

### 2.8.5 Aplicações das agaranas

A tabela 8 mostra os usos do agar levando-se em conta a porcentagem de utilização.

Tabela 8- Alguns usos do agar em alimentos<sup>69</sup>.

Usos	Quantidade (%)	Função	Produtos típicos
Derivados do leite	0,05 a 0,5	Estabilizador	Sorvetes e picolés, pudins, cremes, iogurtes, leite e creme empacotados.
Bebidas	0,05 a 0,15	Refinador	Vinhos, sucos e vinagre
Panificação	0,1 a 0,5	Estabilizador	Massa de pão e bolo, recheios de tortas, sonhos, bolos coberturas, merengues, biscoitos,
Confeitaria	0,3 a 1,3	Gelificante	Marrom glacê, doce de banana, doce de abóbora, geleias
Produtos cárneos	0,5 a 1,5	Gelificante	Peixes, aves e outras carnes macias enlatadas

Outros usos são: substituto para gelatina, cola de peixe, etc.; para fazer emulsões incluindo fotográficas, géis em cosméticos; em produção de encapsulados medicinais e unguentos; como base para molde de impressão dental; como inibidor de corrosão; moderador para sedas e papéis; na tintura e impressão de construções e tecidos; em adesivos. É utilizado como meio nutriente para cultura de bactérias. Na terapia veterinária é usado como laxante em cães e gatos, e tem propriedades de calmante<sup>57</sup>.

## 2.9 Alginatos

O alginato é um polissacarídeo gelificante extraído de algas marinhas *Macrocystis pyrifera*, *Lessoniaceae* (alga marinha gigante,) ou da alga marinha *Laminaria digitata*, *Laminariaceae* ou de algas marinhas *Laminaria saccharina*<sup>57</sup>.

O ácido alginico e seus vários sais, coletivamente designados de algina, constituem-se em ficocolóides característicos de algas pardas, onde impregnam a parede celular e preenchem os espaços intercelulares<sup>70</sup>.

Os alginatos também são de grande importância, pois o número de produtos que os utilizam eleva-se muito acima da centena.



Figura 25- Alga da espécie *Sargassum platicarpum*, da região de, São Sebastião, S.P.<sup>56</sup>

Na figura 25 temos um exemplo de uma alga que é fonte de alginato, a *Sargassum platicarpum*, coletada na região de São Sebastião-SP, por pesquisadores do Instituto de Biociências da USP.

### 2.9.1 Estrutura dos alginatos

O ácido alginico é um polímero linear do ácido  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-manosilurônico e resíduos do ácido  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-L-gulosilurônico. As proporções relativas de cada um variam com as fontes botânicas e com o estado de maturação da planta<sup>67</sup>.

Usando a hidrólise ácida parcial para isolar os oligômeros contendo os ácidos urônicos, Vincent<sup>71</sup> e Hirst, Percival, e Wold<sup>72</sup> mostraram que pelo menos algumas moléculas de ácido algínico contém ambos os ácidos manurônico (figura 26) e gulurônico (figura 27). Avanços nas técnicas para a hidrólise, separação, e análise do ácido algínico tem permitido determinações acuradas da composição do ácido algínico produzido de diferentes fontes.



Figura 26- Conformação do ácido manurônico<sup>73</sup>.

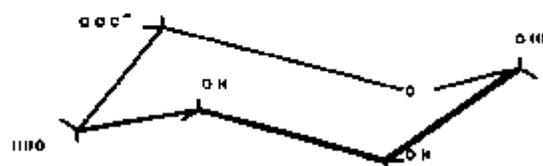


Figura 27- Conformação do ácido gulurônico<sup>73</sup>.

A presença de três tipos de segmentos de polímeros no ácido algínico de várias algas pardas foi demonstrado por uma hidrólise ácida<sup>74,75,76</sup>. Um segmento consiste essencialmente de unidades de ácido  $\delta$ -manurônico (figura 28); um segundo segmento consiste essencialmente de unidades de ácido  $\lambda$ -gulurônico (figura 29); e o terceiro segmento consiste de unidades alternadas de resíduos de ácido  $\delta$ -manurônico e  $\lambda$ -gulurônico (figura 30).

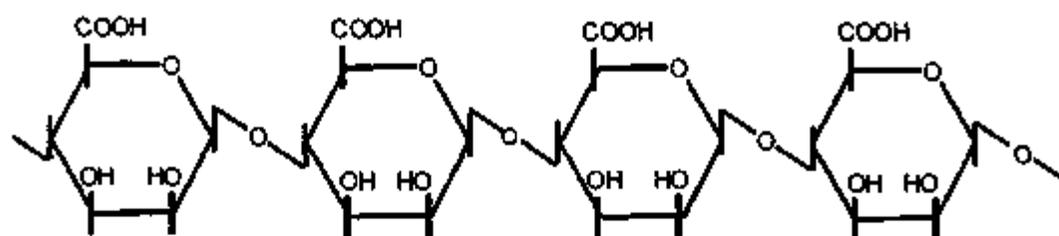


Figura 28- Segmento de polimeros no ácido alginico constituído essencialmente de unidades de ácido  $\delta$ -manurônico (-M-M-M-M-M-)<sup>73</sup>.

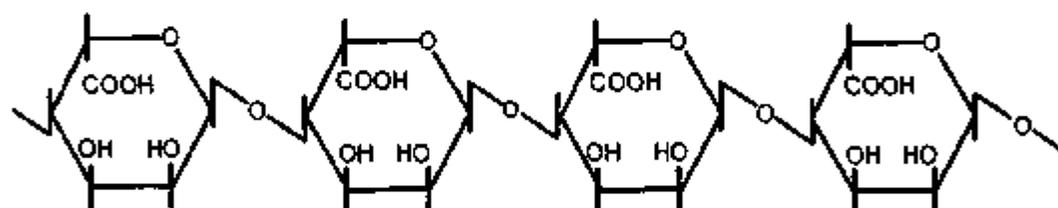


Figura 29- Segmento de polimeros no ácido alginico constituído essencialmente de unidades de ácido  $\lambda$ -gulurônico (-G-G-G-G-G-)<sup>73</sup>.

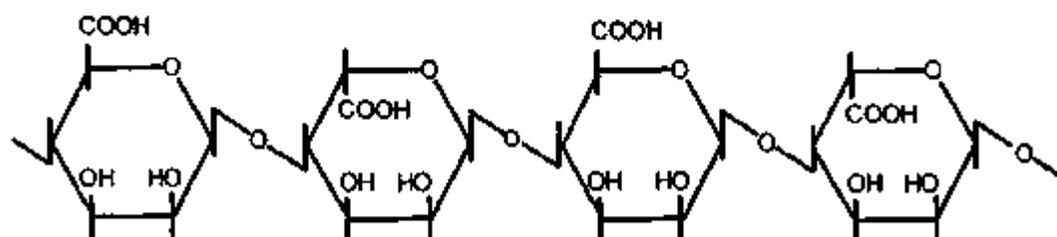


Figura 30- Segmento de polimeros no ácido alginico constituído de unidades alternadas de resíduos de ácido  $\lambda$ -gulurônico e  $\delta$ -manurônico (-M-G-M-G-M-)<sup>73</sup>.

A tabela 9 mostra a composição do ácido alginico obtido de algumas algas pardas comercialmente importantes. As diferenças em composição e estrutura fina indicadas explicam as diferenças nas propriedades e funcionalidade de alginatos isolados de diferentes espécies de algas pardas.

Tabela 9- Composição do ácido alginico, ácido manurônico (M) e ácido gulurônico (G), obtido de algas marinhas pardas comerciais<sup>73</sup>.

Espécies	Conteúdo de ácido manurônico (%)	Conteúdo de ácido gulurônico (%)	Razão entre M/G	Faixa de Razão entre M/G
<i>Macrocystis pyrifera</i>	61	39	1,56 <sup>a</sup>	-----
<i>Ascophyllum nodosum</i>	65	35	1,85 (1,1) <sup>a</sup>	1,40-1,95
<i>Laminaria digitata</i>	59	41	1,45	1,40-1,60 <sup>b</sup>
<i>Laminaria hyperborea</i> (stipes)	31	69	0,45	0,40-1,00 <sup>b</sup>
<i>Ecklonia cava</i> e <i>Eisenia bicyclis</i>	62	38	1,60 <sup>a</sup>	-----

<sup>a</sup> Dados de Haug and Larsen<sup>77</sup> para amostras comerciais de alginato. Das duas razões mostradas para *Ascophyllum nodosum* a amostra de alginato fabricada no Canadá tem o valor mais alto de M/G; o valor menor corresponde a amostra européia.

<sup>b</sup> Dados de Haug<sup>78</sup> mostrando a faixa de composição para algas maduras coletadas em diferentes épocas em cada uma das várias localidades.

### 2.9.2 Processo de extração dos alginatos

O ácido algínico e seus sais podem ser obtidos a partir de algas frescas ou secas<sup>70</sup>.

A literatura descreve vários métodos para a extração de algina cuja diferença esta apenas nos detalhes, sendo o processo básico sempre o mesmo<sup>70</sup>.

Para a obtenção do alginato, o material fresco ou seco, é usualmente tratado por uma solução de ácido sulfúrico ou clorídrico e/ou cloreto de cálcio; em seguida o material é posto a macerar em uma solução de carbonato de sódio; forma-se assim o alginato de sódio que é solúvel e pode ser separado dos resíduos por filtração ou centrifugação; o alginato de sódio assim obtido, após branqueamento, pode ser precipitado por etanol ou separado por evaporação. Desta solução básica de alginato obtém-se outros sais, como o de cálcio, por exemplo, que precipita em íons desse metal, ou pode-se obter ácido algínico, que também é insolúvel, adicionando-se ácido clorídrico ou sulfúrico<sup>70</sup>.

O ácido algínico pode ser neutralizado com bases para dar sais e reagir com óxido de propileno para fabricar propileno glicol alginato<sup>73</sup>.

O rendimento varia com a espécie de alga usada, o tipo de tratamento e a época do ano, sendo da ordem de 12 a 50% do peso seco da matéria-prima<sup>79</sup>.

A alga parda, *Macrocystis pyrifera* que uma das principais fontes de alginato, tem características de crescimento que a tornam uma matéria-prima ideal para a tecnologia moderna<sup>73</sup>. Porém, também são utilizadas vários gêneros de *Laminaria*.

A *Macrocystis* cresce em águas relativamente calmas e em leitos densos e amplos. A planta é perene, e desse modo pode ser colhida de forma contínua; seu rápido crescimento permite até quatro cortes por ano<sup>73</sup>.

No Brasil uma possível fonte de alginatos é o gênero *Laminaria*, encontrada principalmente na região de Cabo Frio (RJ) até o norte do estado do Espírito Santo<sup>70</sup>.

### 2.9.3 Viscosidade dos alginatos

Alginato de sódio forma soluções de não usual alta viscosidade aparente mesmo a baixas concentrações devido ao seu alto peso molecular e a natural rigidez de suas moléculas, as suas soluções são pseudoplásticas<sup>73</sup>. À concentrações usadas na maioria das aplicações, o comportamento das soluções de alginato, é pseudoplástico, a solução flue mais prontamente, quanto mais é agitada ou bombeada (a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento)<sup>27</sup>.

A interação dos íons de cálcio com os alginatos podem produzir géis com diferentes propriedades reológicas<sup>80</sup>. Para uma adequada concentração de alginato, o aumento da quantidade de íons de cálcio produz géis com propriedades independentes do tempo, e mais adições de cálcio formam uma estrutura permanente de gel. Os sistemas gel-reversíveis são particularmente interessantes devido a alguns géis mostrem tixotropia e recuperam sua estrutura de gel depois da diminuição da força de cisalhamento, no entanto outros mostram reodestruição e não retornam<sup>73</sup>.

Se desejado, o comportamento reológico de uma solução de alginato pode ser efetivamente modificado pela combinação com goma xantana<sup>73</sup>.

#### 2.9.4 Gelificação dos alginatos

Uma das mais utilizadas e importantes propriedades dos alginatos é a habilidade de formar géis pela reação com sais de cálcio. Esses géis, que se assemelham a sólidos na manutenção da sua forma e resistência a tensão, consistem de quase 100% de água (normalmente, 99,0 a 99,5% de água e 0,5 a 1,0% de alginato)<sup>73</sup>.

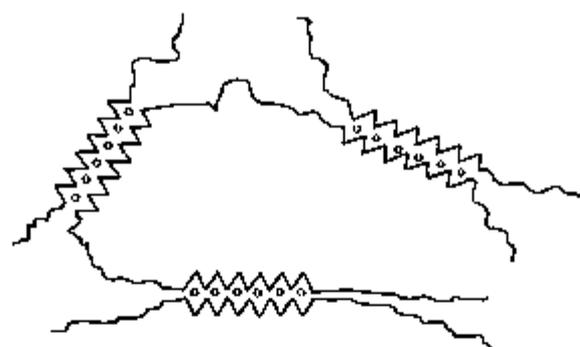


Figura 31- Estrutura do gel de alginato de cálcio<sup>73</sup>

Um gel na terminologia clássica dos colóides, é definido como um sistema que deve suas propriedades características a rede de *cross-link* de cadeias poliméricas que se formam no ponto de gel<sup>61</sup>. Uma considerável quantidade de pesquisas tem sido realizadas para elucidar a natureza dos *cross-links* e para determinar a estrutura dos géis de alginato<sup>73</sup>. A estrutura do gel de alginato proposta atualmente na qual os íons de cálcio estão presos entre segmentos associados das cadeias poliméricas é mostrado na figura 31. Cada reta representa uma unidade de ácido gulurônico e cada círculo representa um íon de cálcio (é o chamado modelo "egg-box").

### 2.9.5 Aplicações dos alginatos

É usado na manufatura de sorvetes onde funciona como um colóide estabilizante, assegurando uma textura cremosa e prevenindo o crescimento de cristais de gelo. Em tintura de tecidos de brim; em coberturas; na floculação dos sólidos no tratamento da água; como agente moderador; espessante; estabilizador de emulsões; agente suspensor em bebidas suaves; em preparação de impressões dentais<sup>57</sup>.

Na indústria alimentícia é utilizado em: cremes, pudins, sorvetes cremosos, queijos, preservação de peixes e carnes, produtos de confeitaria, clarificadores e estabilizadores de bebidas fermentadas, maioneses, xaropes, molhos, produtos dietéticos, etc.<sup>70</sup>.

Na indústria farmacêutica é utilizado em cápsulas, suspensão de antibióticos e de outras substâncias insolúveis, linhas e gazes cirúrgicas, impressões dentárias, cosméticos, etc.<sup>70</sup>.

Podemos ter outros usos como: em cerâmicas, tintas, borracha, bebidas, moldes especiais, produtos de limpeza, polidores, filmes, revestimentos, adesivos, papéis, tecidos especiais<sup>27</sup>.

### 2.10 Desenvolvimentos futuros de novos polissacarídeos

Através da década passada várias enzimas tem surgido para modificar as carragenanas, e processos para isolar frações específicas de algas marinhas estão se tornando disponíveis. Enzimas são poderosos biocatalizadores naturais que estão sendo crescentemente usados para manufatura de ingredientes alimentícios com a específica funcionalidade e conseqüentemente maior valor<sup>50</sup>.

A biotecnologia está se desenvolvendo rapidamente como uma ferramenta sofisticada para desenhar polissacarídeos e oligossacarídeos que tenham uma funcionalidade específica. Já é usada em escala comercial para manufaturar carboidratos de plantas como o amido, goma guar ou pectina. Quantidades limitadas de polissacarídeos de macroalgas marinhas, principalmente alginatos são correntemente modificados usando enzimas que são encontradas comercialmente. É provável que essa tendência aumentará no futuro, porque a biotecnologia pode ser o único meio possível para se atingir as necessidades do mercado, o qual continuamente requisita polímeros para aplicações específicas a um baixo custo. Além disso a crescente atenção que está sendo dada para as possíveis aplicações biomédicas de carboidratos bem caracterizados isolados de algas marinhas, como indicado pela explosão no número de artigos científicos e patentes na área, sugerem que no futuro esses complexos terão aplicações farmacêuticas. Também pode ser esperado que enzimas serão crescentemente usadas como ferramentas sofisticadas para análise estrutural detalhada dos polímeros de algas, que será essencial para compreender suas propriedades físico-químicas<sup>50</sup>.

Os benefícios a curto prazo do uso da biotecnologia na manufatura de carboidratos marinhos serão: o desenvolvimento de novos polímeros que possuem propriedades funcionais específicas, a melhor utilização dos materiais de algas marinhas que permanecem depois da extração da carragenana, e a melhora no processo de extração da carragenana. A longo prazo, pode ser esperado que a biotecnologia irá permitir: a transferência dos genes de algas que codifica, para enzimas úteis para outros microorganismos, e a manufatura de uma mistura específica biologicamente ativa. A biotecnologia será crescentemente uma importante ferramenta para a produção (por encomenda) de novos carboidratos marinhos específicos que formarão uma nova geração de ingredientes de alta qualidade para uso em alimentos, cosméticos e farmacêuticos<sup>50</sup>.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1- Materiais

A carragenana utilizada foi a Carrage/Namagel NM uma mistura de kappa e iota-carragenanas, um pó de coloração branco-amarelado. Sua força de gel em água situa-se entre 130 e 180g/cm<sup>2</sup>, tem deformação (1,5%) entre 5,0 e 10,0 mm ambos a 20°C. A sua viscosidade em água esta entre 5 e 15Cp a 20°C e tem sinerese em água menor que 8%, após 24 horas.

A Carrage/Namagel NM foi gentilmente cedida pela Gelymar-Adicon Indústria e Comércio de Aditivos Ltda., SP, Brasil.

Foi utilizado agar em pó da Acros Organics, NJ, USA (os dados sobre propriedades físicas e químicas não são disponíveis).

O alginato utilizado foi o Kelgin® LV Algin, CAS: 9005-38-3 da NutraSweet Kelco Co., alginato de sódio de baixa viscosidade, granular recomendado para uso

em aplicações industriais. Sua viscosidade em solução a 1,0% situa-se entre 40 e 80Cp e tem sinerese entre 10 a 15%.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1. Irradiações

As amostras em pó foram acondicionadas em tubos de vidro de 30 ml a temperatura de 25°C.



Figura 32- Fonte Gammacell 220 (AECL), de Co-60

As irradiações foram realizadas numa fonte Gammacell 220 (AECL), de Co-60 (figura 32), taxa de dose 8.4 kGy/h com doses de 0, 1.0, 2.5, 5.0 e 10.0 kGy, fator de uniformidade de dose para a irradiação: 1.13.

### 3.2.2 Viscosimetria

Aplicaram-se as técnicas previamente desenvolvidas no laboratório<sup>40,82</sup>.

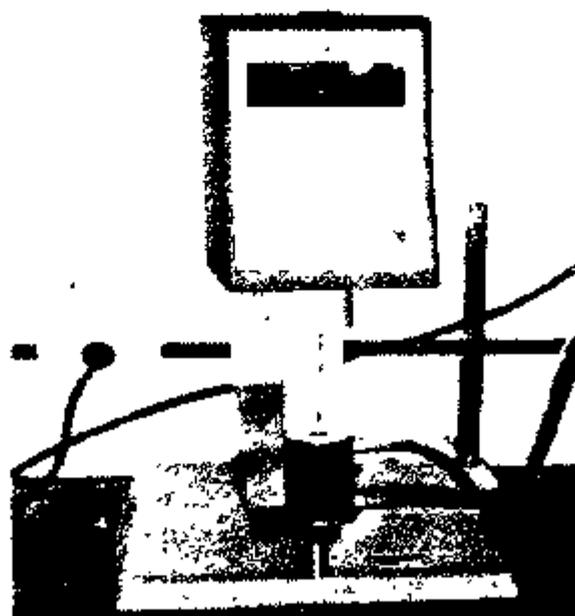


Figura 33- Detalhe do viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVIII, spindle SC4-18, com um adaptador para pequenas amostras (8 ml)

Utilizaram-se um viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVIII, com um adaptador para pequenas amostras (8 ml) e um banho Neslab, precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  (figura 33).

Para as soluções de agaranas e carragenanas utilizaram-se o spindle SC4-18, para as de alginato o spindle LV1, sem o uso do adaptador de pequenas amostras

As soluções de agaranas foram lidas a  $45^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$ , as soluções de carragenanas foram lidas a  $50^{\circ}\text{C}$  e as de alginato a  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ .

Para leitura das amostras no estado de gel, foi utilizado o equipamento *helipath* acoplado ao viscosímetro Brookfield, com o uso do spindle TF e um banho Neslab, precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  (figura 34). As leituras dos géis foram realizadas a  $25^{\circ}\text{C}$ .

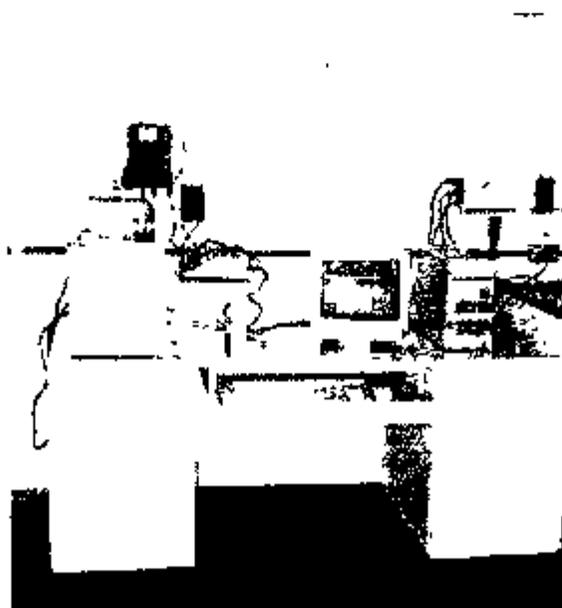


Figura 34- Viscosímetro Brookfield com o equipamento *helipath* acoplado, para leitura do gel

### **3.2.2.1. Preparação das Amostras**

As diluições de agar à 1.0%, em tubos de ensaio, foram preparadas por aquecimento das soluções, direto na chama até se obter soluções cristalinas.

A diluição do alginato foi preparada à 1% com adição lenta do produto à água destilada à temperatura ambiente com agitação por 2 horas.

As soluções de carragenana foram preparadas à 1% a temperatura um pouco abaixo do ponto de ebulição da água (aprox. 98°C).

### **3.2.3 Espectrofotometria**

Utilizaram-se um espectrofotômetro modelo Shimatzu UV 1601, com cubeta de quartzo a temperatura de 25°C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Agaranas

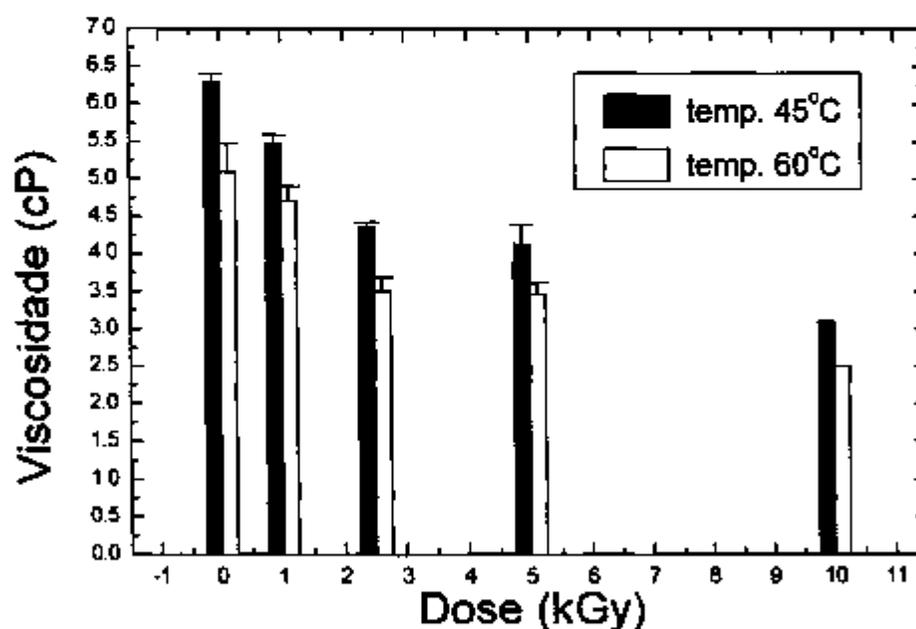


Figura 35- Medidas da viscosidade das soluções de agar vs. dose de radiação (média de 3 determinações), 250 rpm.

Os efeitos da dose de radiação na viscosidade das soluções de agar foram medidos numa faixa de temperatura entre a fusão e gelificação. A figura 35 mostra as medidas da viscosidade em função da dose à 45°C e 60°C. O tratamento com

irradiação Gama resultou num decréscimo da viscosidade do agar<sup>83</sup>. Como foi estabelecido previamente<sup>84,85</sup>, a mudança mais importante em polissacarídeos causada pela irradiação é a despolimerização das unidades básicas dos polissacarídeos pela quebra das ligações glicosídicas, constituindo os produtos radiolíticos, unidades de polissacarídeos menores que fornecem géis mais macios.

Nas figuras 36 e 37 temos a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o agar respectivamente a 45°C e 60°C, para as várias doses de radiação gama aplicadas. Nota-se em ambos os casos um comportamento aparentemente pseudoplástico dessas soluções. A taxas de cisalhamento mais altas seu comportamento se aproxima de um fluido Newtoniano.

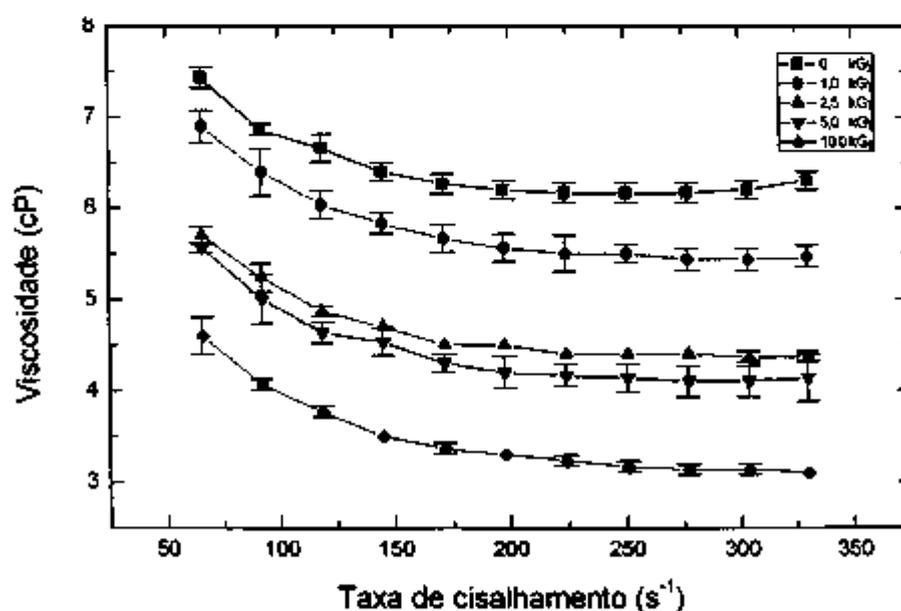


Figura 36- Viscosidade do agar em função da taxa de cisalhamento (45°C).

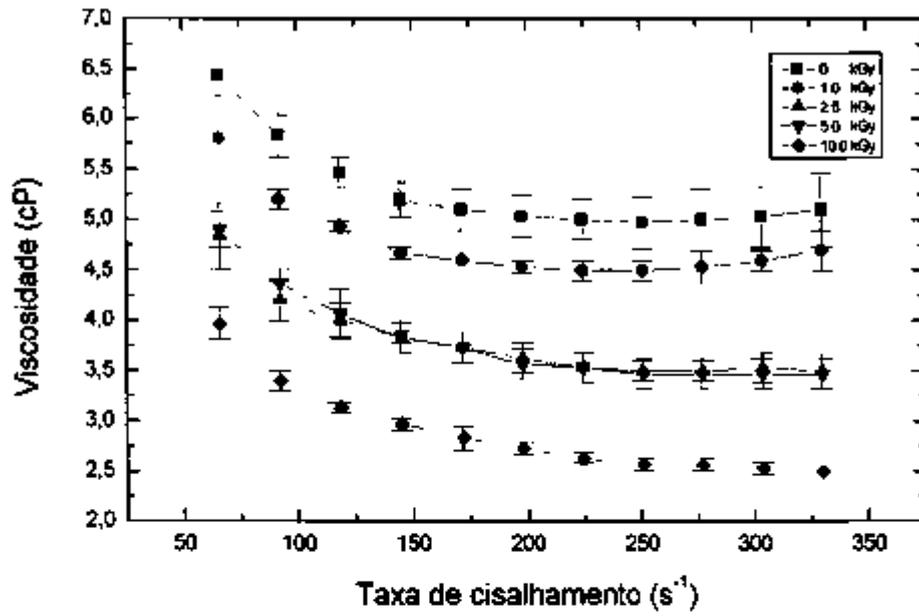


Figura 37- Viscosidade do agar em função da taxa de cisalhamento (60°C).

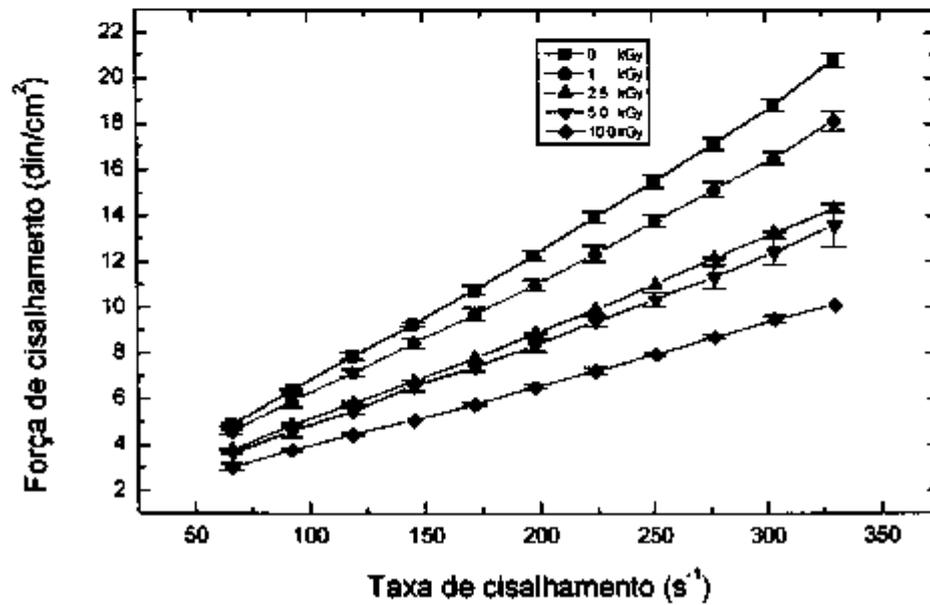


Figura 38- Força de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (agar a 45°C)

Nas figuras 38 e 39 temos a força de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento respectivamente a 45°C e 60°C nas doses indicadas, e novamente se confirma uma tendência de fluido Newtoniano.

O gel de agar a 25°C, foi testado com o auxílio do *helipath*, anotando-se o decréscimo na consistência do gel proporcional ao aumento da dose de radiação (figuras 40 e 41). Segundo Villanueva<sup>65</sup> polímeros mais curtos podem ser menos capazes de interagir, formando uma matriz tridimensional menos firme entre as moléculas e a água.

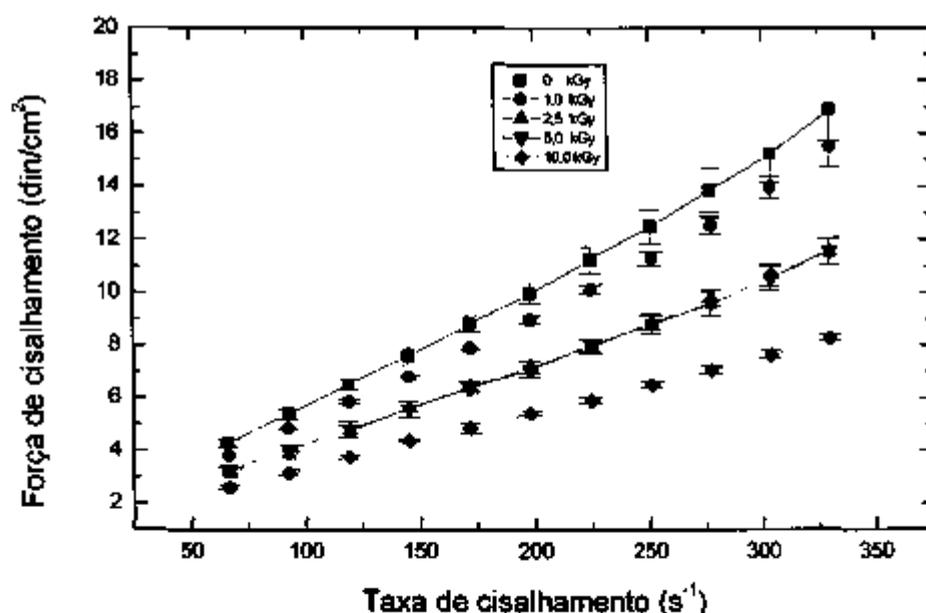


Figura 39- Força de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (agar a 60°C)

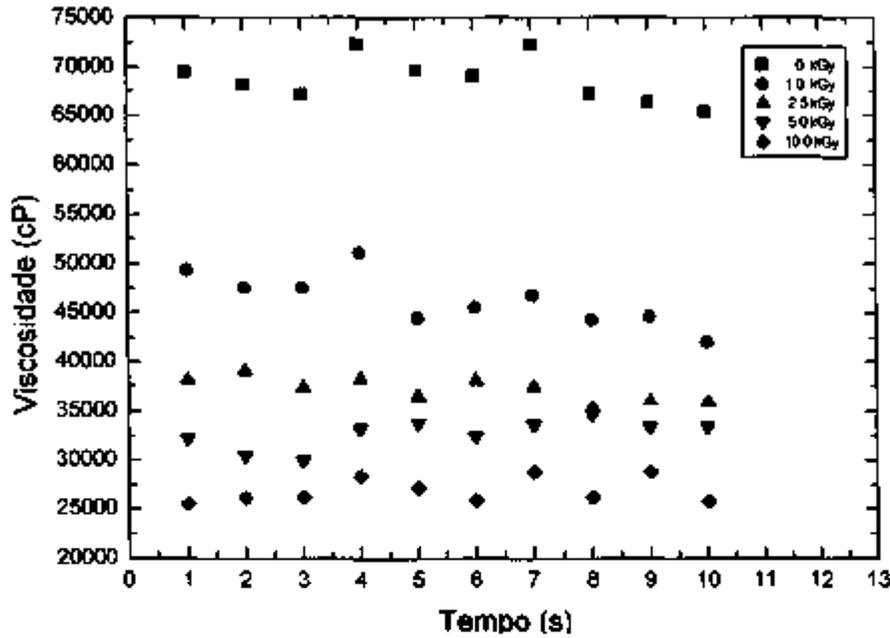


Figura 40- Viscosidade dos géis de agar nas várias doses de radiação (25°C).

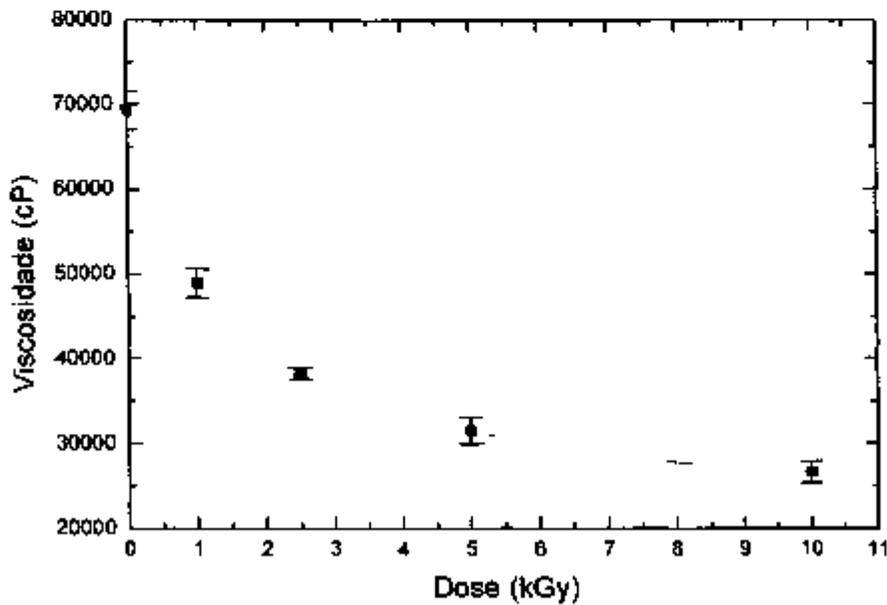


Figura 41- Variação da viscosidade dos géis de agar (média de dez leituras) em função da dose de irradiação (25°C).

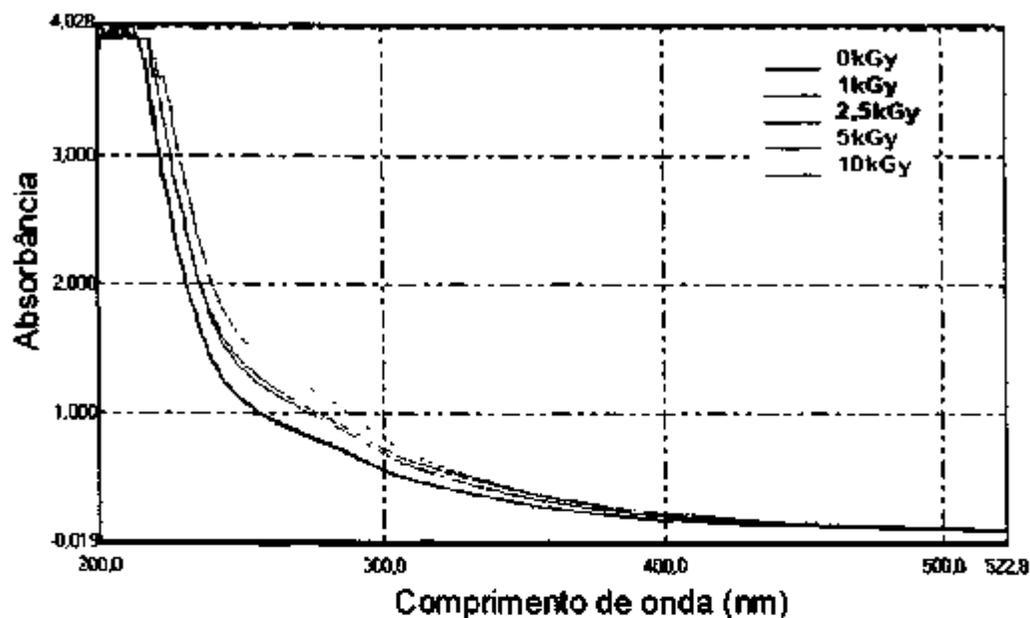


Figura 42- Espectrofotometria de soluções de agar a 1,0% e 25°C.

Com o intuito de estabelecer a possibilidade de modificações no espectro de absorção das soluções de agar em relação às doses de radiação, foram levantados os respectivos espectros como mostra a figura 42. Aparentemente, há uma pequena diferença no espectro na região de 260-280nm entre as amostras irradiadas com 1kGy e 10kGy. Isso poderia ser atribuído a pequenas modificações nos anéis básicos das unidades monoméricas da agarose produzidas pela radiação.

## 4.2 Carragenanas

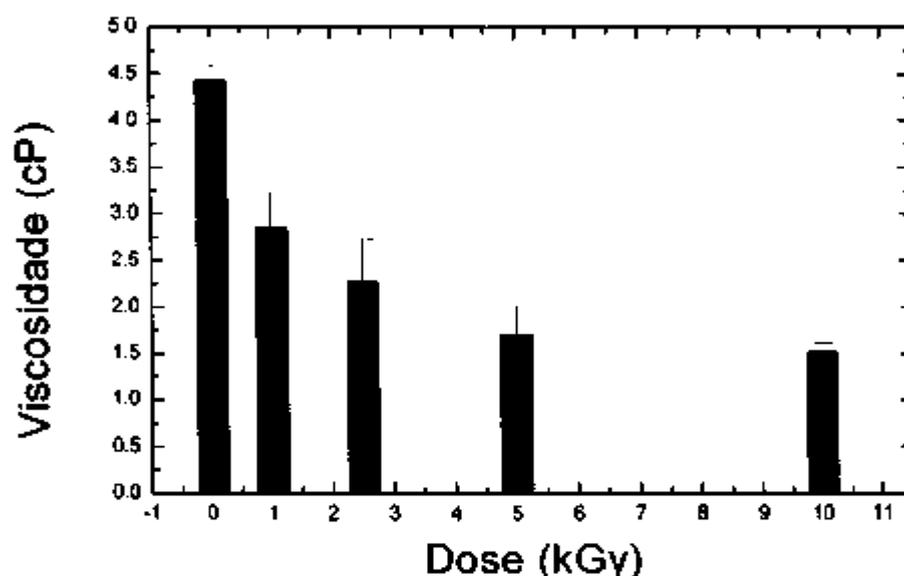


Figura 43- Viscosidade das soluções de carragenana vs. dose de radiação (média de 3 determinações), 250 rpm e 50°C.

Similarmente, a viscosidade das soluções de amostras irradiadas de carragenanas foram comparadas com as não irradiadas. Figura 43 mostra o resultado desse experimento, onde as medidas foram realizadas a 50°C. Outras temperaturas para a leitura de viscosidade foram testadas. A temperaturas abaixo de 50°C inicia-se o processo de gelificação que interfere nas leituras, e acima dessa temperatura não se consegue obter leituras na faixa de trabalho do viscosímetro. Também nota-se um decréscimo na viscosidade; aparentemente, a radiação é

responsável pela degradação das macromoléculas produzindo unidades polissacarídeas menores.

As figuras 44 e 45 referem-se também ao comportamento reológico das soluções de carragenanas. Através dessas curvas nota-se um comportamento que se assemelha ao de um fluido Newtoniano.

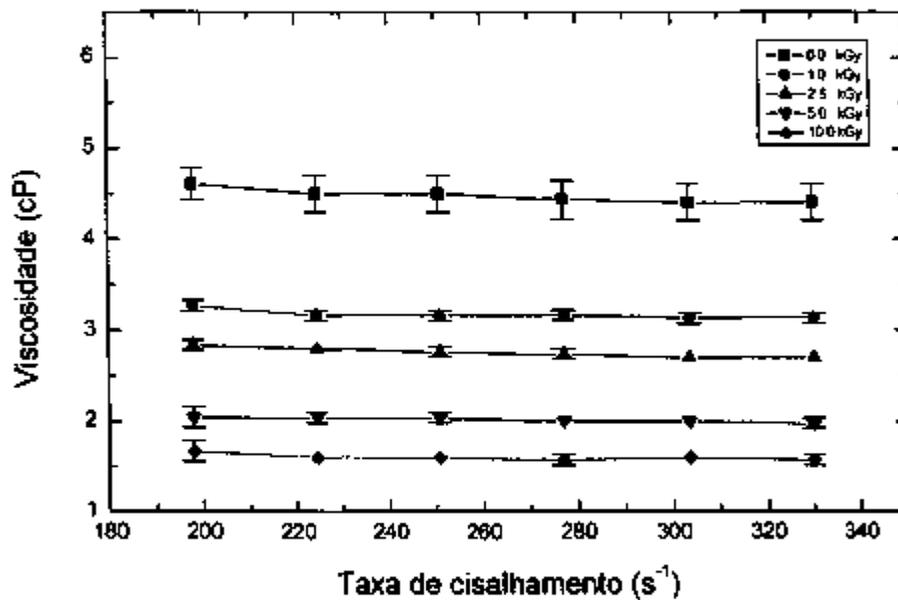


Figura 44- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (carragenana à 50°C).

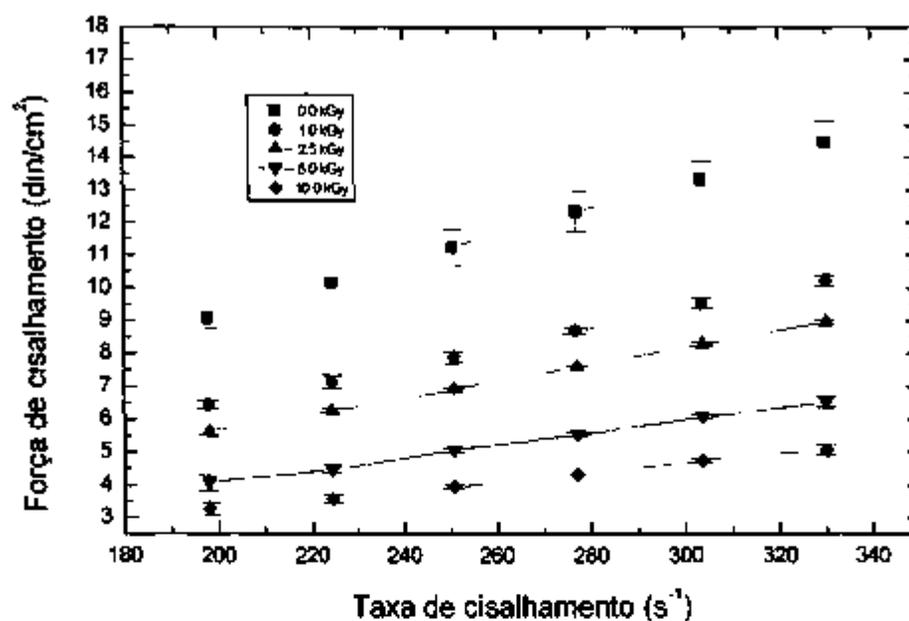


Figura 45- Força vs. taxa de cisalhamento (carragenana à 50°C).

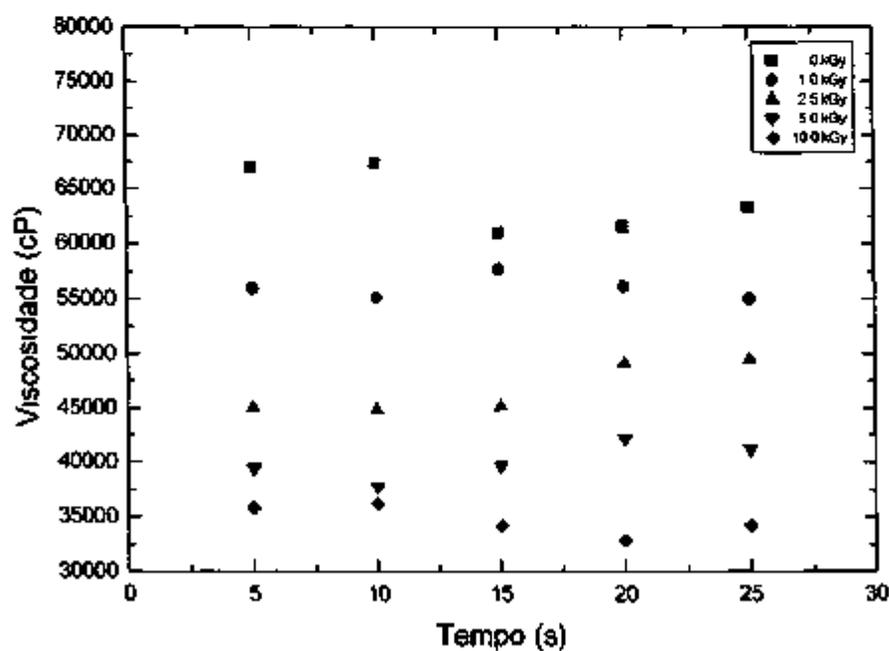


Figura 46- Viscosidade do gel de carragenana em função da dose (*helipath*, a 25°C).

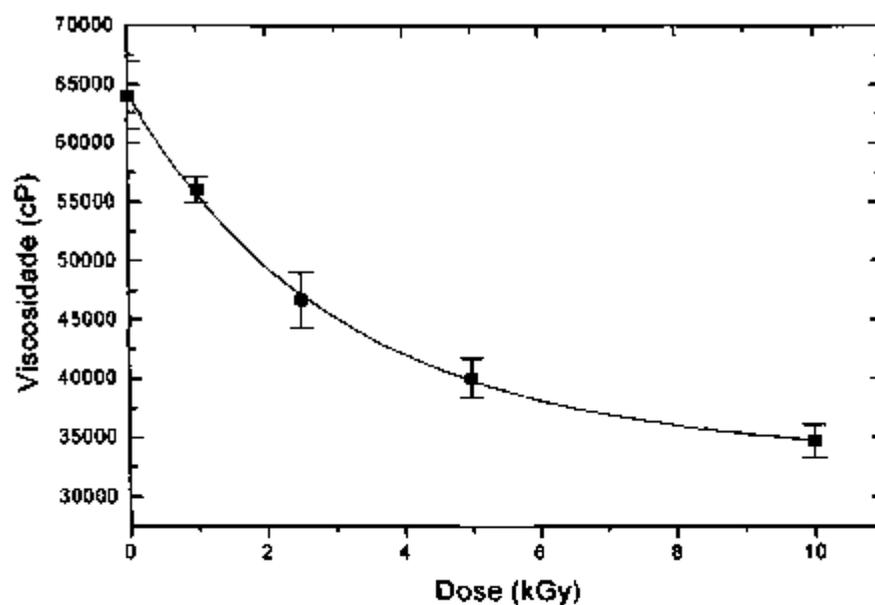


Figura 47- Variação da viscosidade do gel de carragenana com a dose de radiação (25°C).

As soluções de carragenana foram analisadas num espectrofotômetro, e os resultados são mostrados na figura 48. Da mesma forma que no caso das soluções de agar também se nota diferenças no espectro das amostras irradiadas com 2,5kGy e 10kGy, na região de 260-280nm.

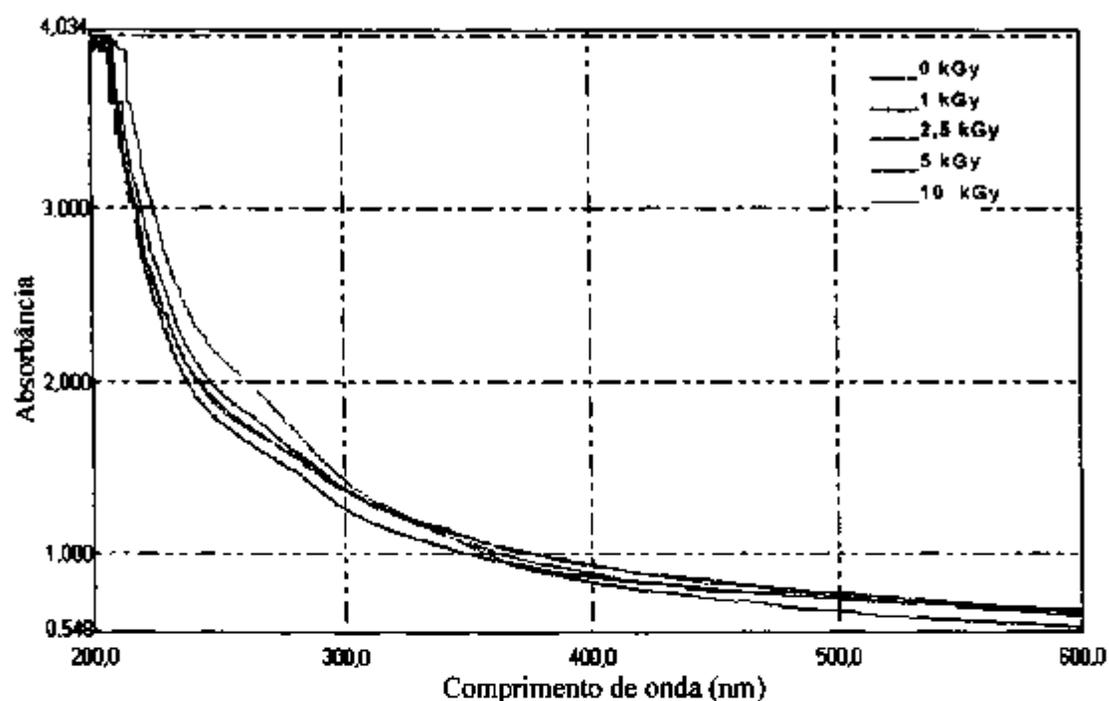


Figura 48- Espectrofotometria de soluções de carragenanas a 1,0% e 25°C.

A figura 49 mostra os resultados das medidas das propriedades reológicas do alginato em função da dose aplicada. Através das figuras 50, 51 e 52 verificou-se para as soluções de alginato respectivamente à 5°C, 15°C 25°C a variação das viscosidades em função da velocidade do *spindle*. Não foi possível como nos outros casos obter gráficos de viscosidade e força de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, pois o *spindle* utilizado para essas soluções não torna isso possível.

### 4.3 Alginatos

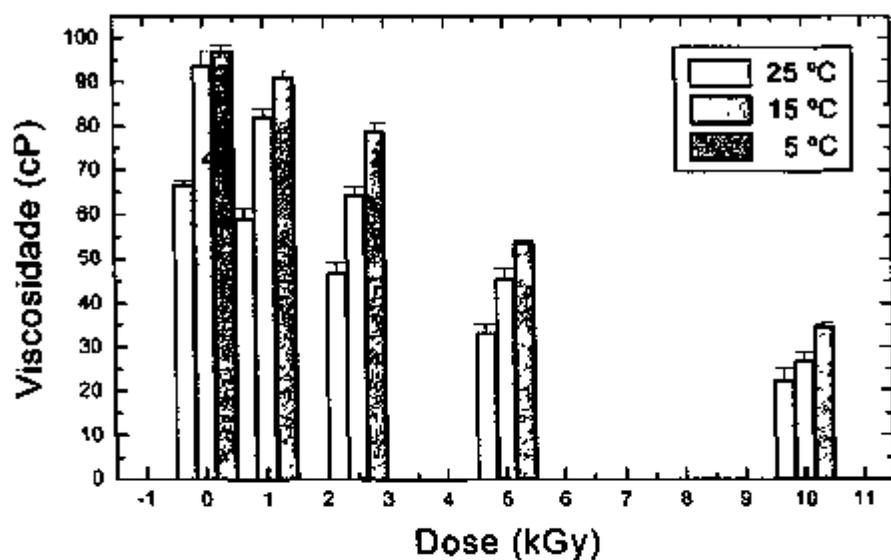


Figura 49- Viscosidade do alginato em função da dose de radiação, 60 rpm.

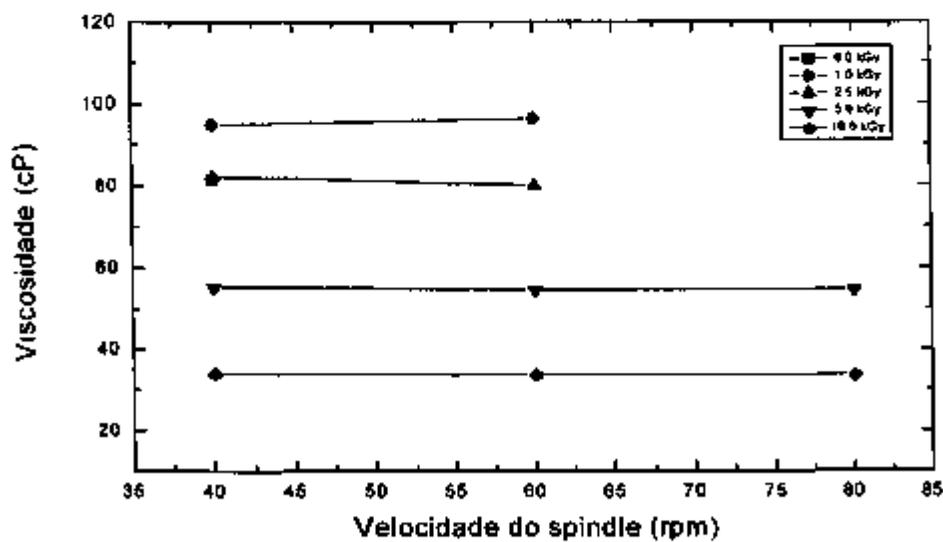


Figura 50- Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do *spindle*, a

5 °C

Segundo Bazafkan<sup>1</sup>, soluções de alginato de sódio a 2%, mostraram ser pseudoplásticas, com um rápido decréscimo na viscosidade em doses acima de 0,5kGy.

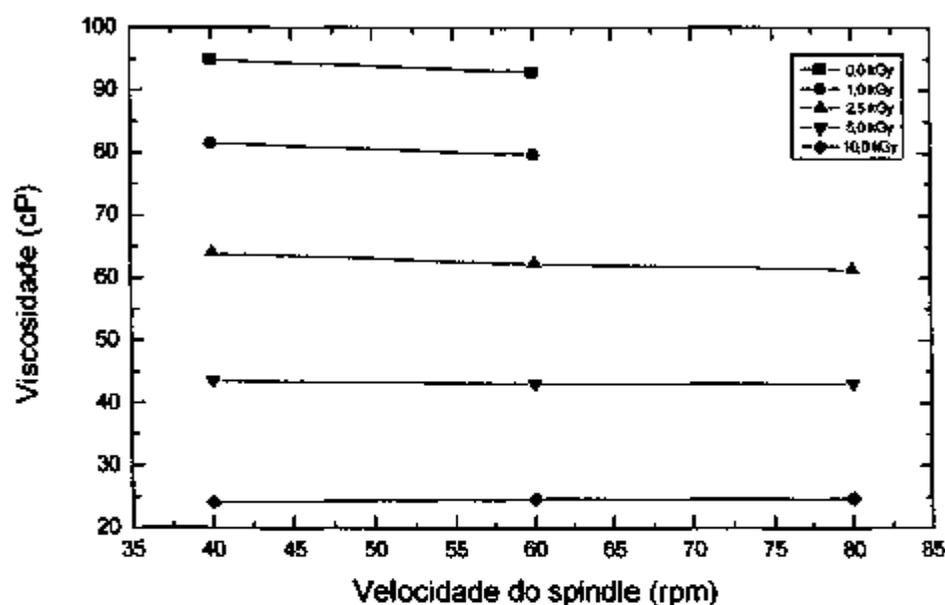


Figura 51- Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do *spindle*, a 15°C

Devido ao fato das soluções do alginato utilizado não gelificarem, não foi possível obtermos leituras com o equipamento *helipath*.

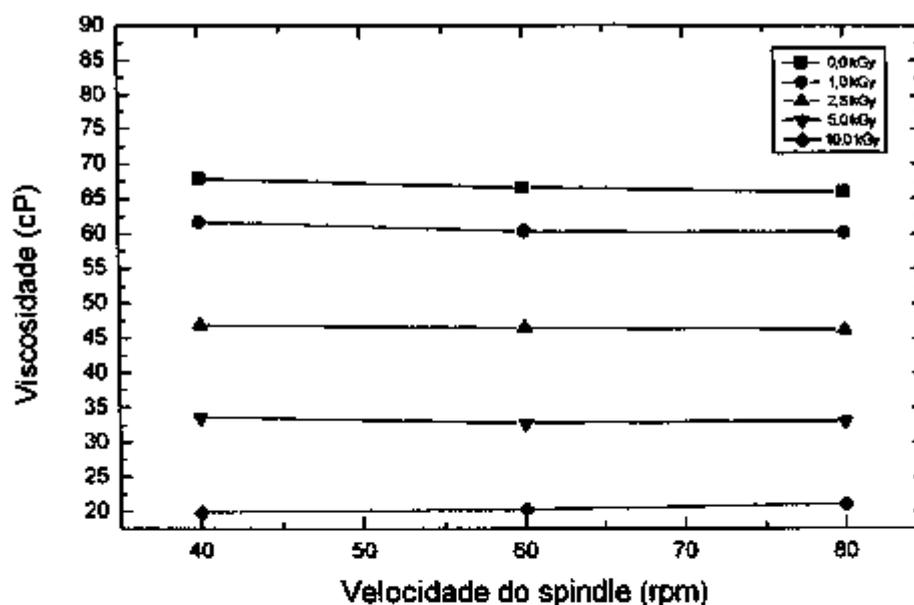


Figura 52- Viscosidade das soluções de alginato vs. velocidade do *spindle*, a 25°C.

Podemos observar, na figura 56 os espectros de absorção das soluções de alginato nas várias doses de radiação a que foram submetidas (0, 1.0, 2.5, 5.0 e 10.0 kGy). Há uma semelhança nos espectros obtidos das amostras irradiadas com as diversas doses e aquela não irradiada. Assim, a espectrofotometria não oferece meios de identificação das diversas amostras neste caso.

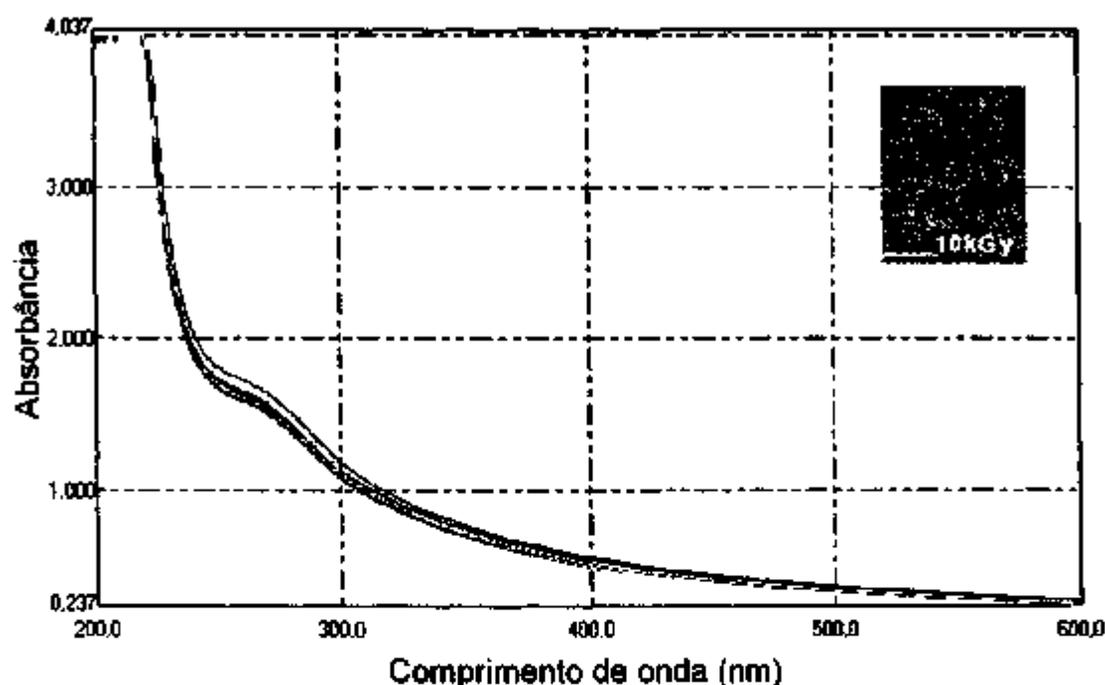


Figura 53- Espectrofotometria das soluções de alginato a 1,0% e 25°C.

Para todos os polissacarídeos usados, amostras irradiadas apresentaram um decréscimo na viscosidade em função da dose. No caso da carragenana, houve um decréscimo na viscosidade medida a 50°C de 35%, 49%, 61% e 66% quando aplicadas as doses respectivas de 1, 2,5; 5; e 10 kGy. Já no caso do agar o decréscimo na viscosidade medida a 60°C foi de 8%, 31%, 32% e 51% para as mesmas doses.

Quando analisada a variação da viscosidade de alginatos, o decréscimo encontrado na viscosidade, medida a 25°C, foi de 12%, 30%, 50% e 66% para as doses mencionadas anteriormente. Pelas diferenças nos pontos de fusão e gelificação dos 3 compostos, não foi possível medir todos eles na mesma temperatura. Mesmo assim, os compostos ensaiados apresentam radiosensibilidade semelhante, embora o agar apresenta-se como o aditivo aparentemente mais resistente à ação da radiação nas amostras ensaiadas. As

diferenças na estrutura destes produtos polissacarídicos não foram relevantes para produzir grandes diferenças na radiosensibilidade.

O fenômeno predominante na ação da radiação neste tipo de aditivos ficocolóides é sem dúvida a despolimerização das cadeias polissacarídicas. Entretanto, outros efeitos como modificações nas cadeias laterais, ligações intra- e intercadeias podem também estar ocorrendo simultaneamente.

Os ficocolóides objeto deste estudo são usados frequentemente em concentrações menores que 1%. Assim, a perda parcial de viscosidade pode não ser significativa para o produto final.

Este trabalho apresenta os resultados da ação da radiação desses aditivos quando irradiados isoladamente. Outros tipos de avaliações deverão ser realizadas de maneira a estabelecer a influência da radiação nas propriedades de produtos alimentícios que contenham esses ficocolóides. Essa é, em última instância, o principal alvo dos estudos que visam a aplicação da tecnologia da irradiação em alimentos em benefício da qualidade do produto.

As tendências na área de tecnologia de alimentos sinalizam um futuro promissor de aplicação deste tipo de aditivos. Novas pesquisas exploram a versatilidade desses tipos de hidrocolóides especialmente em sistemas com baixa quantidade de gordura para todos os segmentos de mercado da indústria alimentícia.

## 5 CONCLUSÃO

A viscosidade dos hidrocolóides testados no presente trabalho apresentaram um decréscimo quando submetidos a irradiação nas doses de até 10 kGy.

As agaranas mostraram redução de 51% à temperatura de 60°C, as carragenanas-66% à 50°C e os alginatos-66% à 25°C.

Devemos também levar em conta o fato de que esses ficocolóides estarão presentes em sistemas mais complexos, como no alimento, onde os efeitos da radiação sobre suas propriedades reológicas podem ser menores.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAZAFKAN, S. *Radiation protection on polyssacharides solutions and gels*. Salford : 1996. Thesis (Ph.D.) - Departament of Biological Sciences, University of Salford, United Kingdom.
- [2] WHO. *Food irradiation, the position of the World Health Organization: statement to the press, international conference on the acceptance, control of, and trade in irradiated food, 12-16 December 1988*. Geneva, 1989.
- [3] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Wholesomeness of Irradiated Food: Report of a Joint Food and Agriculture Organization; International Atomic Energy Agency; World Health Organization expert committee*. Geneva, 1981. (technical report series, 659).
- [4] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy: report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group*. Geneva, WHO, (technical report series, 890).
- [5] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. *Codex general standard for irradiated foods and recommended international code of practice for the operation of radiation facilities used for the treatment of foods*. Rome, 1984. v. 15.

- [6] ICGFI *Fichas Descritivas do Grupo Consultivo Internacional Sobre Irradiação de Alimentos*. Roma, 1990.
- [7] MASTRO, N. L. Alimentos Esterilizados para Uso em Hospitais e Rações Militares. *Rev. Bras. Pesq. Desenvol.* v. 2, n. 1, p. 1-4, 1999.
- [8] INTERNATIONAL CONSULTATIVE GROUP ON FOOD IRRADIATION. *Training Manual on Operation of Food Irradiations Facilities*. Documento, 14. Vienna, 1992.
- [9] BRASIL. Decreto n. 72 718 de 29 de Agosto de 1973. República Federativa do Brasil Diário Oficial [da]. Brasília, D.F., seção 1-parte 1, artigos 3º, 9º, 10º.
- [10] KOOIJ, J. V. Food preservation by irradiation. *Int. At. Energy Agency Bull.*, v. 23, n. 3, p. 33-36, 1981.
- [11] MARCOTTE, M. Irradiated strawberries enter the U.S. market. *Food Technol.*, v. 46, n. 5, p. 80-86, 1992 apud PSZCZOLA D. E., 20 ways to market the concept of food irradiation, *Food Technol.*, v. 51, n. 2, p. 46-48, 1997.
- [12] PSZCZOLA, D. Irradiated produce reaches Midwest market, *Food Technol.*, v. 46, n. 5, p. 89-92, 1992 apud PSZCZOLA D. E., 20 ways to market the concept of food irradiation, *Food Technol.*, v. 51, n. 2, p. 46-48, 1997.
- [13] PSZCZOLA, D. Irradiated poultry makes U.S. debut in Midwest and Florida markets, *Food Technol.*, v. 47, n. 11, p. 89-96, 1993 apud PSZCZOLA, D. E. 20 ways to market the concept of food irradiation, *Food Technol.*, v. 51, n. 2, p. 46-48, 1997.
- [14] PSZCZOLA, D. E. 20 ways to market the concept of food irradiation, *Food Technol.*, v. 51, n. 2, p. 46-48, 1997.

- [15] HOBAN, T.J. Consumer acceptance of biotechnology in the United States and Japan, *Food Technol.*, v. 53, n. 5, 1999.
- [16] LOAHARANU, P. Cost/Benefit Aspects of Food Irradiation, A Summary of the report and recommendations of the Working Group of the FAO/IAEA/WHO International Symposium, *Food Technol.*, v.1, p. 104-108, 1994.
- [17] LOAHARANU, P. Food Irradiation in Developing Countries: A Practical Alternative, *Int. At. Energy Agency Bull.*, v. 1, p. 30-34, 1994.
- [18] MCMURRAY, C. H.; PATTERSON, M. F; STEWART, E. M Food Irradiation: a question of preservation, *Chem. Ind.*, p. 433-438, 1998.
- [19] TUNES, S. A salvo do tempo, *Rev. Globo Ci.* v. 9, p. 24-29, 1994.
- [20] IDEC (Instituto de Defesa do Consumidor) *Rev. Def. Consum.*, n. 26, p. 11-13, 1997.
- [21] YUDKIN, J. *The Penguin Encyclopaedia of Nutrition*. Harmondsworth: Penguin Books, 1986.
- [22] MAIA, M. C. A.; ARAÚJO, I. O.; MOTHÉ, C. G. *Comportamento térmico de polissacarídeos hidrossolúveis em salsichas*. In: 2º Simpósio latino americano de ciência de alimentos, p. 122, 1997.
- [23] HAINES, J.; PATEL, P.D. Antibody-and lecitin-based assays for the rapid analysis of food grade gums and thickeners, *Trends Food Science Technol.*, v. 8, n. 12, p. 395-400, 1997.

- [24] STANLEY, N.F. '*Agars*' in *Food Polysaccharides and Their Applications* [ed] Stephen, A.M., 1995. p. 187-204 apud HAINES, J.; PATEL, P.D. Antibody-and lecitin-based assays for the rapid analysis of food grade gums and thickeners, *Trends Food Science Technol.*, v. 8, n. 12, p. 395-400, 1997.
- [25] MITCHELL, J.R.; HILL, S. E.; JUMEL, K.; HARDING, S.E.; AIDOO, M. 'The use of antioxidants to control viscosity and gel strength loss on heating of galactomannan systems' in gums and Stabilisers for the Food Industry 6. In: INTERNATIONAL CONFERENCE, [s.d.] Oxford., *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference* Oxford: IRL Press, 1992. p. 303-310 apud HAINES, J.; PATEL, P.D. Antibody-and lecitin-based assays for the rapid analysis of food grade gums and thickeners, *Trends Food Science Technol.*, v. 8, n. 12, p. 395-400, 1997.
- [26] MORRIS, V.J. *Designing polysaccharides for synergistic interactions' in gums and stabilisers for the food industry.* In: INTERNATIONAL CONFERENCE, [s.d.] Oxford., *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference* Oxford: IRL Press, 1992. p. 161-171 apud HAINES, J.; PATEL, P.D. Antibody-and lecitin-based assays for the rapid analysis of food grade gums and thickeners, *Trends Food Science Technol.*, v. 8, n. 12, p. 395-400, 1997.
- [27] McHUGH, D.J. ed. Production and Utilization of Products From Commercial Seaweeds. *FAO Fish. Tech. Pap.*, n. 288, p. 189, 1987.
- [28] SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 12 486. Normas Técnicas Especiais Relativas a Alimentos e Bebidas, Governo do Estado de São Paulo. Diário Oficial [do] Estado de São Paulo, de 20 de Outubro de 1978,

- [29] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 9 de 08 de Março 1985. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos do Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. República Federativa do Brasil Diário Oficial [da], Brasília. D.F. 13 de Março de 1985. Seção 1.
- [30] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 30 de 25 de Setembro de 1989. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos do Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. República Federativa do Brasil Diário Oficial [da], Brasília. D.F. 28 de Setembro de 1989. Seção 1.
- [31] FERREIRA, A. B. H. *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Nova Fronteira, 1986. p 1227.
- [32] CAMPOS, S. D. S. Curso: reologia e textura de alimentos, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1989. p.1-10.
- [33] HOWARD, D.W. Viscosity Measurement-A Look at Viscosity, *Food Technol.* v. 7, p 82-84, 1991.
- [34] JENKINS, D.J.A. et al. Dietary fibers, fibre analogues and glucose tolerance: importance of viscosity, *British Medical Jour.*, v. 6, p. 1932-1934, 1978 apud CAMPOS, S. D. S. Curso: reologia e textura de alimentos, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1989. p.1-10.
- [35] BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. *More Solutions to Sticky Problems: A Guide to Getting More From your Brookfield Viscosimeter*, Stoughton, [s.d.].
- [36] BIRD, R.B.; et al *Transport phenomena.*, New York, John Willei & Sons, 1965. p.780 apud CAMPOS, S. D. S. Curso: reologia e textura de alimentos, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1989. p.1-10.

- [37] VAN WAZER, J.R.; LYONS, J.W.; KIM, K.Y.; COLWELL, R.E. *Viscosity and flow measurement: A laboratory book of rheology*, New York, Intersciences, 1963, p. 406 apud CAMPOS, S. D. S. Curso: reologia e textura de alimentos, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1989. p.1-10.
- [38] FERREIRA, L. S.; DEL MASTRO, N. L. Mudanças Reológicas em Ovo Irradiado. In *Congress of Food Science and Technology*, 15. August 1996, Campinas, SP, 4-7. [não publicado].
- [39] O SISTEMA E A INDÚSTRIA AGROALIMENTAR NO BRASIL, DIAGNÓSTICO DE COMPETIVIDADE. *Indicadores Tendências, ABIA*. n. p.41, 1993.
- [40] LEPKI, L. F. S. F. *Efeito da Radiação Ionizante na Viscosidade do Ovo Industrializado*. São Paulo: 1998. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [41] PORTUGAL, A.,D. *O Estado de São Paulo* 26 Ag. 1997.Caderno B, p 2.
- [42] Calendário: Publ. Pró-Reitoria Cult. Ext. Univ. USP, p. 3, Ago. de 1999.
- [43] LIMA K.S.C.; SABAA-SRUR, A.U.O. Doce cremoso de goiaba adicionado de goma guar e seu efeito hipoglicêmico em indivíduos sadios e diabéticos, *Ci. Tecnol. Alimentos*, v. 19, n. 1, p. 14, 1999.
- [44] DELONG, E.F. 'Marine Microbial Diversity: The Tip of the Iceberg', *Trends Biotechnol.*, n. 15, p. 203-207, 1997 apud DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.

- [45] SELBY, H.H.; WHISTLER, R.L. *Agar in Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives* 3.ed., WHISTLER, R.L. and BEMILLER, J.N., 1993. Apud: DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.
- [46] AZERO, E.G; ANDRADE, C.T. Efeito do Tempo de Pré-Tratamento da Alga *Hypnea musciformis* Sobre as Propriedades Mecânicas e Reológicas de Soluções de k-Carragenanas *Anais Assoc. Bras. Quím.*, v.46, n. 4, p. 250-255, 1997.
- [47] DE PAULA, E.J.; PEREIRA, R.T.L. Cultivo de Algas: Da "Marinomia" à Maricultura da Alga Exótica, *Kappaphycus alvarezii* para Produção de Carragenanas no Brasil. *Panorama Aqüicult.*, v.8, n. 48, p. 10-15, 1998.
- [48] ALGA Alienígena, Rev. Isto É, n. 1517, p.52, 1998.
- [49] IZZO, M; STAHL, C.; TUAZON, M. Using Cellulose Gel and Carrageenan to Lower Fat and Calories in Confections, *Food Technol.*, v. 7, p. 45-48, 1995.
- [50] DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.
- [51] ALGAS e alimentação humana. *França-Flash Meio Ambiente Agricult.*, v.3, n. 12, 1997.
- [52] SCHAT, R. Algas: pouca concorrência, grande potencial, *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 16 set. 1997. Caderno C, p. 6.
- [53] EXTRACTOS NATURALES GELYMAR. *Carrageninas*. Santiago, [s.d.].

- [54] KNUTSEN, S.H. MYSLABODSKI, D.E., LARSEN, B AND USOV, A. I. A Modified System of Nomenclature for Red Algal Galactans, *Bot. Mar.* v. 37, n. 2, p. 163-169, 1994.
- [55] McNAUGHT, A.D. 'Nomenclature of Carbohydrates. Recommendations, *Carbohyd. Res.*, n. 297, p.1-92, 1996.
- [56] OLIVEIRA, E. C. Fotos obtidas de slides do Dr. Eurico Cabral de Oliveira, Instituto de Biociências da USP.
- [57] BUDAVARI, S. ; O'NEIL, M.J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. *The Merck Index, an encyclopedia of chemicals and drugs*, 19. ed., p.1741, 1996.
- [58] RUDOLPH, B. '*Seaweed Products – Economic Importance of Red Algae*' in *The Marine and Freshwater Natural Products*, Chapman & Hall, Chapter 22B apud DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.
- [59] THERKELSEN, G.H. "*Carrageenan in Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives* (3<sup>rd</sup> edn), Whistler, R.L. and BeMiller, J.N., eds, p. 145-180, 1993 apud DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.
- [60] BOISSON-VIDAL, C. *et al Biological Activities of Polysaccharides From Marine Algae in Drugs Future*, v.20, p. 1237-1249, 1995 apud DE RUITIER, G. A.; RUDOLPH, R Carrageenan biotechnology, *Trends Food Sci. Technol.*, v. 8, n. 12, p. 389-401, 1997.

- [61] LE QUESTEL, J.-Y.; CROS, S.; MACKIE, W.; PÉREZ, S. Computer Modelling of Sulfated Carbohydrates; Applications to Carrageenans, *J. Biol. Macromol.*, v.17, p. 161-174, 1995
- [62] VIEBKE, C.; BORGSTRÖM, J.; PICULELL, L. Characterisation of Kappa and Iota-carrageenan Coils and Helices by MALLS/GPC, *Carbohydr. Polym.* v. 27, p. 145-154, 1995.
- [63] ARNOTT, S., FULMER, A.; SCOTT, W. E.; DEA, I. C. M.; MOORHOUSE, R.; REES, D. A. The agarose double helix and its function in agarose gel structure, *J. Mol. Biol.* [on line] n. 90, pp 269, 1974, [cited 25th April 1998]. Available in URL <<http://pdb.weizmann.ac.il/pdb-bin/pdbmain>>.
- [64] MORAIS, C.; VALLE J.L.E.; PIZZINATTO A. Colóides de Algas Marinhas.II, Considerações Sobre as Carragenanas. *Colet. ITAL*, v.19, n. 1, p. 12-24, 1989.
- [65] TOKUDA, H., *et al.* *Seaweeds of Japan*, Tokyo, Midori Shobo, 1991. p. 17-46.
- [66] GLICKSMAN, M. *Seaweed extracts. Gum technology in the food industry.*, New York, N. Y.: Academic Press, 1969, p. 199-273.
- [67] ARNOTT, S., FULMER, A.; SCOTT, W. E.; DEA, I. C. M.; MOORHOUSE, R.; REES, D. A. I-carrageenan molecular structure and packing of polysaccharide double helices in oriented fibres of divalent cation salts, *J. Mol. Biol.* [on line] n. 90, p 253, 1974. [cited 25th April 1998] Available in URL <<http://pdb.weizmann.ac.il/pdb-bin/pdbmain>>.
- [68] MORAIS, C.; VALLE J.L.E.; PIZZINATTO A. Colóides de Algas Marinhas.III, Considerações Sobre o Agar-Agar, *Colet. ITAL*, v.19, nº 2, p. 121-128; 1989.

- [69] AGAR BRASILEIRO. *Agar agar*. João Pessoa, PB, [sd].
- [70] OLIVEIRA FILHO, E.,C.; QUÉJE, N. *O gênero Laminaria (Phaeophyta) no Brasil, ocorrência e potencialidade econômica*. São Paulo, SP: Inst. Pesq. Tecnológicas, 1978. (Pesquisa & desenvolvimento, 1)
- [71] VINCENT, D. L., Oligosaccharides from alginic acid, *Chem. Ind.*, p. 1109-1111, 1960 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [72] HIRST, E. L.; PERCIVAL, E.; WOLD J. K., The structure of alginic acid. Part 4. Partial hydrolysis of the reduced polysaccharide, *J. Chem. Soc.*, p. 1493-1499, 1964 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [73] NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [74] HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSROD, O. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chem. Scand.*, v. 20, p. 183-190, 1966 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [75] HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSROD, O. Studies on the sequence of the uronic acid residues in alginic acid. *Acta Chem. Scand.*, v. 21, p. 691-704, 1967 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).

- [76] HAUG, A.; MYKLESTAD, S.; LARSEN, B.; SMIDSRØD, O. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta Chem. Scand.*, v. 21, p. 768-778, 1967 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [77] HAUG, A.; LARSEN, B., Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. *Acta Chem. Scand.*, v. 16, p. 1908-1918, 1962 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [78] HAUG, A., Composition and properties of alginates, *Norwegian Institute Seaweed Research*, Trondheim, Norway, n. 30, 1964 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [79] MORAIS, C.; VALLE J.L.E.; PIZZINATTO A. Coloides de algas marinhas I. Considerações sobre alginatos. *Colet. ITAL*, v.18, n. 2, p.103-113, 1988.
- [80] MACDOWELL, R. H., New developments in the chemistry of alginates and their use in food., *Chem. Ind.*, n.9, p. 391-395, 1975 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [81] HERMANS, P. H., Gels. In *Colloid Science*, v. 2, p.483-651, ed. H. R. KRUYT, Elsevier, Amsterdam, 1949 apud NUTRASWEET KELCO. *Alginates*. 4.ed. [s.l.], 1996. (also available in URL <[www.nutrasweetkelco.com](http://www.nutrasweetkelco.com)>).
- [82] BERNARDES, D. M. L.; DEL MASTRO, N. L. Termoluminetría e Viscosimetría na Detecção de Especiarias Processadas por Radiação. In *Brazilian Society of Food Science and Technology Congress*, 14., June 1994, São Paulo, SP.

- [83] ALISTE, A. J.; DEL MASTRO, N. L. Efeito da radiação na viscosidade de agar para uso na indústria alimentícia. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1998, Belo Horizonte. [a ser publicado].
- [84] URBAIN, W. M. *Food Irradiation*. New York, N.Y: Academic Press, 1986, p 351.
- [85] VILLANUEVA, R. D.; RUMBAOA, R. O.; GOMEZ, A. V.; LOQUIAS, M. M.; DE LA ROSA, A. M.; MONTAÑO, N. E.  $\gamma$ -Irradiation in the extration of agar from *Gilidiella acerosa* (Fosskaal) Feldmann et Hamel, *Bot. Mar.*, v. 41, p. 199-201, 1998.