



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

***ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE BIOPOLÍMEROS E POLPAS DE
FRUTAS TROPICIAS EM CISALHAMENTO ESTACIONÁRIO E
OSCILATÓRIO***

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Isabel Cristina Freitas**, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de março de 2002.

Campinas, 18 de março de 2002

Profa. **Dra. Florencia C. Menegalli**
Presidente da Banca

Izabel Cristina Freitas

Mestre em Engenharia de Alimentos

Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Profa. Orientadora

Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Profa. Co-orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas, Março de 2002.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
F884e
V _____ EX _____
TOMBO BCI 4973.1
PROC 16-837/02
C _____ DX _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 18/06/02
Nº CPD _____

CM00169251-6

BIBID 244901

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

F884e Freitas, Izabel Cristina
Estudo das interações entre biopolímeros e polpas de frutas tropicais em cisalhamento estacionário e oscilatório / Izabel Cristina Freitas. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Florencia Cecília Menegalli
Co-orientador: Rosiane Lopes da Cunha
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

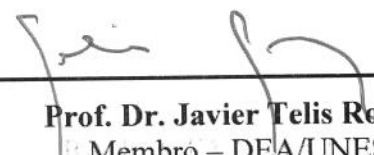
I.Reologia. 2.Viscoelasticidade. 3.Biopolímeros.
I.Menegalli, Florencia Cecília. II.Cunha, Rosiane Lopes da.
III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
ORIENTADORA – DEA/FEA/UNICAMP

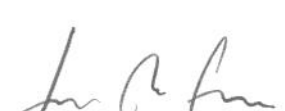
Prof. Dr. Carlos Ferreira Grosso
Membro – DEPAN/FEA/UNICAMP



Prof. Dr. Javier Telis Romero
Membro – DEA/UNESP

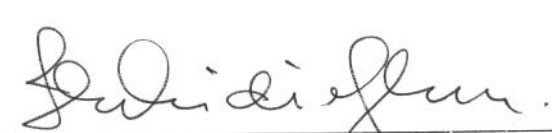


Prof. Dr. Paulo José Amaral Sobral
Membro – ZAZ/FZEA/USP



Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes
Membro – DEM/USP

Profa. Dra. Rosário E. S. Bretas
Membro – DEMA/UFSCAR



Prof. Dr. Fernanda E. X. Murr
Membro – FEA/DEA/UNICAMP

2002026935

As únicas pessoas que nunca fracassam
são as que nunca tentam.

(anônimo)

“ A persistência é o caminho do exito.”

(Chaplin)

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."

(Einstein)

DEDICO ESTE TRABALHO:

Aos meus pais, Divino e Izabel, minha eterna gratidão

Ao meu esposo, Claudio, meu amor sincero

Ao meu filho, Guilherme, minha razão de viver

À minha irmã, Carmem (in memoria), que esperava comemorar esta alegria comigo

AGRADECIMENTOS

À DEUS,

À Prof.^a. Dra. Florencia Cecilia Menegalli pela orientação e correção deste trabalho. Pela compreensão e paciência.

À Prof.^a. Dra. Rosiane Lopes da Cunha pela co-orientação, por todo incentivo, compreensão e amizade, além dos inestimáveis ensinamentos neste período de convivência.

À banca examinadora, pela atenção, correções, sugestões e contribuições no sentido de melhorar a qualidade deste trabalho

Ao pessoal da Cooperativa Agropecuária de Marília pela doação dos frutos maracujá e à Start & Arty pela doação das gomas guar e xantana.

Ao Prof. Renato A. Jorge do Instituto de Química/Unicamp pelo auxílio na análise de cromatografia. Em especial à amiga Andreлина (Lia) pelas análises de açúcares em HPLC de polpa de fruta, além é claro da amizade e carinho. A Ana Lourdes por viabilizar o uso do colorímetro

Obrigada. Ao Marcelo, Alessandra, Janda e a Ana (auxiliar de limpeza) pela ajuda e apoio na fase experimental.

Aos professores que me incentivaram e contribuíram para o meu crescimento.

À Vera e Eliana, amigas inesquecíveis, que sempre tão próximas nunca deixaram faltar o ânimo, o companherismo e a hora de lazer. Meu eterno obrigada.

À Katita (Ivanise) pelo apoio, discussões e sugestões durante todo o trabalho e principalmente pela amizade sempre demonstrada com muito amor e dedicação.

À Eliana pelo crescimento, cafezinhos, passeios e por tudo. Sua ajuda e seu carinho são inestimáveis. A Ana Braga e Alline pela valiosa colaboração na finalização deste trabalho, a amizade e a dedicação de vocês tornaram o trabalho mais alegre.

A minha família que incessantemente deram-me o incentivo, principalmente nos momentos de grandes desafios impostos pela vida. À família Moraes pela disponibilidade e amor. Em especial à Eunice, pelo abraço e paciência.

Ao Claudio, muito mais que marido e “super pai”, pelo companherismo, dedicação e apóio incondicional.

Aos meus sobrinhos e filho pela alegria de brincar e tornar a vida melhor.

À Vilma, Iara, Lucilene e Arimatéia amigos certos nas horas incertas

Aos amigos do Laboratório de Processos Mari, Edméia, Leila, Alfredo, Baroni, André, Sílvia, Fernanda, Karen e Leila pela solidariedade e bons momentos.

À todos aqueles, amigos embora não mencionados, sempre estiveram presentes ao meu lado ou em pensamento.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

Nomenclatura	xix
Resumo	xxi
Abstract.....	xxiii
Capítulo I	01
1.1 Introdução	01
1.2 Organização do trabalho	03
1.3 Objetivos	05
1.3.1 Geral	05
1.3.2 Específicos	05
1.4 Bibliografia.....	07
Capítulo II.....	09
<i>Revisão Bibliográfica</i>	09
2.1 Frutas	09
2.1.1 Maracujá	10
2.2 Hidrocolóides	11
2.2.1 Goma guar	12
2.2.2 Goma xantana	14
2.2.3 Pectina.....	17
2.3 Reologia	19
2.3.1 Caracterização reológica de um material	21
2.3.1.1 Fluidos newtonianos	22
2.3.1.2 Fluidos não newtonianos	22
2.4 Modelos reológicos	27
2.4.1 Modelos reológicos para o comportamento independente do tempo.....	27
2.4.2 Funções viscoelástica lineares	30
2.4.3 Modelos analógicos	35
2.5 Propriedades reológicas: efeito do tempo e concentração	38
2.6 Correlação entre propriedades reológicas dinâmicas e em estado estacionário	40
2.7 Caracterização de biopolímeros em solução	41
2.7.1 Soluções diluídas	41
2.7.2 Viscosidade intrínseca de soluções diluídas	42

2.7.1 Correlações empíricas de viscosidade intrínseca	46
2.8 Comportamento reológico de polpas de frutas	47
2.9 Referências Bibliográficas.....	49
Capítulo III	55
<i>Propriedades Reológicas de Guar e Xantana em Polpa de Maracujá</i>	<i>55</i>
3.1 Introdução	55
3.2 Material e Métodos	58
3.2.1 Material	58
3.2.1.1 Maracujá	58
3.2.1.2 Gomas	58
3.2.2 Métodos	59
3.2.2.1 Preparação das amostras.....	59
3.2.2.2 Análises físicas e químicas.....	60
3.2.2.3 Medidas reológicas.....	60
3.2.2.4 Análise dos dados experimentais	62
3.3 Resultados e Discussão	63
3.3.1 Composição dos sistemas	63
3.3.2 Cisalhamento em estado estacionário	63
3.3.2.1 Curva de escoamento.....	63
3.3.2.2 Efeito da temperatura	72
3.3.3 Cisalhamento oscilatório	78
3.3.3.1 Propriedades reológicas dinâmicas	78
3.3.3.2 Aplicação do modelo de Maxwell generalizado	85
3.3.4 Regra de Cox-Merz.....	89
3.3.5 Sobreposição tempo-temperatura	92
3.3.6 Efeito da temperatura e concentração	95
3.4 Conclusão.....	99
3.5 Referências Bibliográficas.....	99
Capítulo IV	105
<i>Caracterização reológica de polpa de maracujá integral com aditivos em cisalhamento estacionário e dinâmico: efeito tempo de armazenamento</i>	
4.1 Introdução	105
4.2 Material e Métodos	107

4.2.1 Material	107
4.2.2 Análises físicas e químicas	108
4.2.3.Determinação da cor	108
4.2.4 Medidas reológicas	109
4.2.5 Análise estatística.....	109
4.3 Resultados e Discussão	110
4.3.1 Análises químicas	110
4.3.2 Estudo da cor na polpa de maracujá congelada com e sem aditivos.....	116
4.3.3 Propriedades reológicas em função do tempo de armazenamento	119
4.3.3.1 Cisalhamento oscilatório	120
4.3.3.2 Módulos dinâmicos	130
4.4 Conclusões	142
4.5 Referências Bibliográficas.....	143
Capítulo V	147
<i>Propriedades Reológicas de sistemas-modelo de frutas com guar</i>	147
5.1 Introdução	147
5.2 Material e Métodos	149
5.2.1 Material.....	149
5.2.2 Métodos	149
5.2.2.1 Preparo das amostras	149
5.2.2.2 Medidas reológicas.....	149
5.2.3 Tratamento dos dados	150
5.3 Resultados e Discussão	152
5.3.1 Planejamento experimental de 1ª ordem.....	152
5.3.1.1 Cisalhamento estacionário: efeito dos componentes dos sistemas-modelo sobre a pseudoplasticidade	156
5.3.1.2 Ensaio oscilatório: efeito sobre os módulos dinâmicos (G' e G'') e viscosidade complexa.....	165
5.4 Conclusão.....	175
5.5 Referências Bibliográficas.....	177
Capítulo VI	179
<i>Polpas de frutas tropicais: aspectos reológicos e interações com guar ou xantana</i>	179
6.1 Introdução	179

6.2 Material e Métodos	182
6.2.1 Material	182
6.2.1.1 Polpas de frutas	182
6.2.1.2 Solutos	182
6.2.2 Preparação das amostras	182
6.2.3 Métodos analíticos	183
6.3 Medidas reológicas.....	183
6.3.1 Determinação das propriedades reológicas.....	183
6.3.2 Determinação da viscosidade intrínseca	184
6.3.3 Estimativa do peso molecular	185
6.4 Resultados.....	186
6.4.1 Análises físicas e químicas	186
6.4.2 Propriedades de escoamento	191
6.4.2.1 Efeito do conteúdo de polpa em suspensão.....	191
6.4.2.2 Efeito da adição de hidrocolóides	196
6.4.3 Viscosidade intrínseca	200
6.4.3.1 Viscosidade intrínseca de xantana em diferentes solventes	201
6.4.3.2 Viscosidade intrínseca de guar em diferentes solventes.....	205
6.4.4 Estimativa do peso molecular a partir de determinações de viscosidade intrínseca	211
6.5 Conclusões	211
6.6 Referências Bibliográficas.....	212
Capítulo VII.....	215
<i>Conclusões</i>	<i>215</i>
<i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	<i>217</i>
Anexos	219

NOMENCLATURA

c	Concentração em peso (%)
c^*	Concentração crítica (g/mL)
c^{**}	Segunda concentração crítica (g/mL)
De	Número de Deborah (adimensional)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
g_i	Coefficientes do modelo de Maxwell generalizado
G'	Módulo de armazenamento (Pa)
G''	Módulo de dissipação (Pa)
G^*	Módulo complexo ou dinâmico (Pa)
G_N^0	Módulo de platô (Pa)
$G(t)$	Módulo de relaxação de tensões (Pa)
G	Módulo de elasticidade (Pa)
Ge	Módulo de rigidez em equilíbrio
$J(t)$	Compliança (Pa)
$J_e^0(t)$	Compliança recuperável (Pa)
K	Índice de consistência (Pa.s ⁿ)
K_H	Coefficiente de interação ou coeficiente de Huggins
a_1, b_2	Constante de ajuste das equações (2.34) e (2.35), respectivamente
M	Peso molecular (g/mol)
n	Índice de comportamento de escoamento (adimensional)
R	Constante universal dos gases (kJ/mol K)
T	Temperatura (°C ou Kelvin)
T_e	Tempo de observação
t	Tempo (s)

LETRAS GREGAS

δ	Ângulo de fase (rad)
γ	Deformação
γ^0	Amplitude máxima de deformação
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação (s^{-1})
η	Viscosidade Newtoniana (Pa.s)
η_{ap}	Viscosidade aparente (Pa. s)
η_0	Viscosidade newtoniana máxima (Pa.s)
η_∞	Viscosidade newtoniana à taxas de deformação infinitas (Pa.s)
η_{inh}	Viscosidade inerente (mL/g)
η_{red}	Viscosidade reduzida (mL/g)
η_s	Viscosidade do solvente (Pa.s)
η_{sp}	Viscosidade específica
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca (mL/g)
η'	Viscosidade dinâmica ou parte real da viscosidade complexa (Pa.s)
η''	Parte imaginária da viscosidade complexa (Pa.s)
η_r'	Viscosidade dinâmica reduzida (Pa.s)
η_r''	Viscosidade imaginária (Pa.s)
η_r''	Viscosidade imaginária reduzida (Pa.s)
η^*	Viscosidade complexa (Pa.s)
λ	Tempo de relaxação (s)
ν	Viscosidade cinemática (cS)
ρ	Densidade (kg/m^3)
σ	Tensão de cisalhamento (Pa)
σ_0	Tensão de cisalhamento residual ou crítica ou inicial (Pa)
ω	Frequência angular (s^{-1})
τ	Tempo de retardação (s)

TESE DE DOUTORADO

Autora: Izabel Cristina Freitas

Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Co-Orientadora: Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Título: Estudo da interação entre biopolímeros e polpas de frutas tropicais através de testes em cisalhamento estacionário e oscilatório.

Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA – UNICAMP

RESUMO

O comportamento reológico de guar ou xantana em polpa de maracujá foi avaliado através de testes em cisalhamento estacionário e oscilatório. Nesses experimentos, verificou-se que as curvas de escoamento desses biopolímeros foram melhores ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulckley e que o modelo de Cross foi usado para a descrição dessas em um grande intervalo de taxa de deformação. Em sistemas de polpa de fruta, a xantana apresentou maior pseudoplasticidade e elasticidade do que a guar. Além disto, o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente de guar ou xantana, em polpa de maracujá, foi descrita por uma equação tipo Arrhenius e discutida em termos de energia de ativação. Nos sistemas MaG, esta energia decresceu com o aumento da taxa de deformação. Entretanto, em amostras MaX, a energia de ativação não variou com a taxa de deformação, porém apresentou uma redução com o aumento da concentração de xantana. O modelo generalizado de Maxwell foi usado com sucesso para descrever as características viscoelásticas das amostras estudadas.

A análise de variância e Teste de Tuckey foram usados para avaliar o efeito do tempo de estocagem sobre as características reológicas, físicas e químicas de guar ou xantana em polpa de maracujá. A estocagem não apresentou efeito significativo sobre a quantidade de sólidos solúveis, a acidez titulável total expressa como ácido cítrico, açúcares, pH, pectinas expressa como pectato de cálcio e cinzas. O estudo da cor da polpa foi feito usando o sistema Hunterlab $L^*a^*b^*$, sendo verificado que a adição de sacarose ou polissacarídeos (guar ou xantana) modificou inicialmente a cor da polpa de maracujá. Além disto, houve degradação da cor de cada amostra em função do tempo de armazenamento, sendo que essa foi menor para as amostras com xantana do que as com guar. As mudanças nos parâmetros reológicos obtidos em cisalhamento estacionário (pseudoplasticidade, viscosidade aparente) e oscilatório

(módulos dinâmicos, viscosidade complexa) foram observadas, principalmente, durante o segundo mês de armazenamento. As amostras sem biopolímeros (polpa integral e com açúcar) não apresentaram comportamento viscoelástico e a pseudoplasticidade foi alterada em função da formação de agregados dos componentes presentes, o que promoveu sinerese nessas amostras após o quarto mês de armazenamento. Nos demais sistemas estudados foi observado um aumento nos parâmetros reológicos (módulos dinâmicos e viscosidade aparente), o que foi associado à hidratação do polissacarídeo adicionado. Em polpa de maracujá, a xantana apresentou-se mais estável, enquanto a guar mostrou perda de elasticidade durante o tempo de armazenamento.

A influência das concentrações de açúcares, ácidos orgânicos e sais (cálcio e potássio) sobre as propriedades reológicas (viscosidade aparente, pseudoplasticidade, viscosidade complexa e módulos dinâmicos) foi analisada utilizando-se um planejamento fatorial completo. O principal componente a influenciar o comportamento reológico desses sistemas foi a guar, sendo que a presença de pectina também altera, em menores proporções, estas propriedades. A presença de açúcares influenciou negativamente as propriedades reológicas citadas acima, o que foi associado ao efeito desidratante desse co-soluto. Os ácidos orgânicos tornaram as amostras menos viscosas (reduziram o valor de G'') e reduziu o valor de pH, o que pode facilitar a cisão ácida da pectina.

Em regime diluído ($c < c^*$), a interação dos biopolímeros com os constituintes do meio foi observada em amostras com baixa concentração de polissacarídeos em polpas de frutas tropicais e em sistemas aquosos com co-solutos (açúcares e sais). Neste último, pode-se considerar que não houve alteração de viscosidade intrínseca de guar em função da concentração de sacarose e do cloreto de sódio. Nos soros de diferentes polpas de frutas, a viscosidade intrínseca de guar e xantana mudou em função da composição do solvente. Sistemas com baixos valores de pH apresentaram maior influência sobre a viscosidade intrínseca de xantana enquanto o teor de sólidos solúveis foi o principal responsável pelas alterações dessa resposta em amostras com guar. As constantes de Huggins de guar em soro de fruta foi maior que em sistemas aquosos, indicando maior interação dessa macromolécula nos sistemas alimentícios.

Palavras chaves: reologia, viscoelasticidade, maracujá, polpas de frutas, guar, xantana, modelo de Maxwell generalizado, tempo de armazenamento, sistemas-modelo, viscosidade intrínseca, cisalhamento oscilatório, cisalhamento estacionário.

DOCTORATE THESIS

Author: Izabel Cristina Freitas

Supervisor: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Co-Supervisor: Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Title: Study of the interaction between biopolymers and pulps of tropical fruits through tests in stationary and oscillatory shear.

Department of Food Engineering – FEA – UNICAMP

ABSTRACT

The rheological behavior of guar and xanthan gums in passion fruit pulp was evaluated by means of shear flow and oscillatory shear tests. Herschel-Bulckley model represented successfully biopolymers flow behavior and Cross model was used to describe those behaviors in a broad shear stress range. In pulp fruit systems, xanthan gum showed more pseudoplasticity and elasticity than guar. Moreover, the effect of temperature on the apparent viscosity of guar or xanthan in passion fruit pulp was described by Arrhenius equation and discussed in terms of activation energy. In passion fruit pulp - Guar systems, the increase in shear rate caused an energy decrease, indicating that as the shear rate increases the dependence of the apparent viscosity with the temperature decreases. However, for passion fruit pulp - Xanthan systems the activation energy was not modified with shear rate, still it showed lower values with the increase of xanthan concentration. The generalized Maxwell model was successfully used to describe the viscoelastic characteristics of the studied samples.

Variance analysis and Tuckey tests were used to evaluate the effect of storage time on the rheological, physical and chemical characteristics of guar and xanthan gums in passion fruit pulp. The storage did not show an effect on soluble solids content, total titrable acidity expressed as citric acid, sugars, pH, pectins expressed as calcium pectate and ashes. Color studies of passion fruit pulp was performed with auxiliary of a Hunterlab L*a*b* system and it was verified that the addition of sucrose or polysaccharides (guar or xanthan) modified initially the color of passion fruit pulp. In addition, there was a degradation of samples color during the storage time, which was more pronounced in samples with xanthan. Changes in rheological parameters obtained in shear flow (pseudoplasticity, apparent viscosity) and in oscillatory mode (dynamic modules, complex viscosity) were observed mainly during the second month of storage. Samples without biopolymers (pure pulp e pulp with sucrose) did

not show viscoelastic behavior and the pseudoplasticity was changed as aggregates were formed by the present components. This promoted the syneresis observed after the fourth storage month. In others studied systems, the increase of the rheological parameters (dynamic modules and apparent viscosity) were associated with the hydration of the added polysaccharide. Comparing guar and xanthan gums in passion fruit pulps, xanthan appeared to be more stable during storage time, and guar gum lost elasticity during this period.

The influence of sugars, organic acids and salts (calcium and potassium) concentrations on rheological properties (apparent viscosity, pseudoplasticity and dynamic modules) were analyzed using a complete factorial experimental design. The rheological properties were mainly influenced by guar concentration, and the effect of pectin on those properties was in a minor proportion. The presence of sugars affected negatively the rheological properties cited above, which was associated with the dehydrating effect of this cosolute. Moreover, samples showed lower viscous features (reduced G'' value) with organic acids addition, that reduces samples pH favoring acid breakage of the pectin molecule.

In diluted regime ($c < c^*$), the biopolymer-solute interactions was observed in tropical fruits pulps and in aqueous systems containing co-solutes (sugars and salts), with low polysaccharides concentration. In aqueous systems it can be considered that there was no alteration in intrinsic viscosity of guar as a function of the concentration of sucrose and sodium chloride. In serums of different fruit pulps, the intrinsic viscosity of guar and xanthan changed with the composition of the solvent. Xanthan intrinsic viscosity was great influenced by low pH values, while the soluble solids content was the main variable in guar systems. Huggins constant of guar in fruit serum was higher than in aqueous systems, indicating more interaction of this molecule in food systems.

Key words: rheology, viscoelasticity, passion pulp, guar, xanthan, Maxwell generalized model, storage time, model system, intrinsic viscosity, shear flow, Oscillatory shear tests.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

As frutas desempenham papel importante na saúde humana, pois além dos elementos energéticos, plásticos, catalíticos e sais minerais, fornecem fibras e água. As fibras constituem o meio mais efetivo para promover o funcionamento normal do intestino (CECCHI, 1978).

A produção de frutos sempre foi uma fonte de recursos muito importante para o Brasil. Os frutos maduros têm vida de prateleira reduzida, mesmo quando armazenados sob refrigeração. Em países em desenvolvimento, as perdas de frutos pós-colheita ultrapassam 20% da produção (CARRARO & CUNHA, 1994; CHITARRA & CHITARRA, 1994). O processamento dessas matérias-primas proporcionaria disponibilidade de frutos climatéricos no período de entre safra, evitaria a ociosidade das fábricas nesse período, atenderia a demanda do comércio e, conseqüentemente evitaria um desequilíbrio acentuado dos preços.

O “flavour” exótico de frutos tropicais é de interesse crescente para consumidores do mundo todo. Esta crescente procura deve se não só à apreciação de novos sabores como também às características nutricionais desses alimentos.

A preservação de frutos na forma de polpa congelada resulta em um produto com excelentes características quanto à cor, sabor e aroma. Além disso, as polpas de frutas congeladas são muito utilizadas como insumo na formulação de novos produtos, tais como, sobremesas, geléias, sucos, néctares, bebidas tipo frapê, sorvete, etc. A textura desses alimentos processados pode ser controlada pela adição de hidrocolóides, como as gomas, prática que vem sendo adotada nesses últimos anos por algumas indústrias de polpas. Além disso, as gomas poderiam ser consideradas como um ingrediente funcional por aumentar a porcentagem de fibras dietéticas totais no organismo, melhorando a nutrição e a saúde do consumidor.

No caso de produtos congelados, a adição de um hidrocoloide atuando como espessante proporcionaria uma textura mais suave e agradável, devido à redução na taxa de crescimento de cristais de gelo. Além disso, esse ingrediente evitaria uma possível recristalização do gelo, quando o produto é submetido à oscilações de temperaturas durante estocagem e transporte.

Em bebidas de frutas de baixas calorias, a perda de consistência é usualmente compensada pela adição de agentes espessantes, que também contribuem para a estabilidade física do produto final (PASTOR, 1996). Informações sobre as interações relevantes entre biopolímeros e os constituintes de um produto alimentício facilitaria a formulação de produtos industrializados.

A adição de um hidrocolóide em polpas de fruta provoca alterações significativas nas propriedades reológicas. Portanto, o conhecimento de tais propriedades é interessante na engenharia de processos, tanto no conhecimento da estrutura, como no controle de qualidade e correlação com avaliação organoléptica. O caráter viscoelástico de uma amostra é avaliado através de testes oscilatórios.

Na literatura, existe pouca informação sobre o comportamento viscoelástico de biopolímeros em polpas de frutas, que seria determinado através de testes oscilatórios, os quais poderiam auxiliar na determinação da estrutura desses materiais alimentícios. A escolha do suco de maracujá deve-se a sua utilização em diversos produtos a base de frutas para acentuar o flavour. Além disso, seu caráter altamente ácido e a presença de pectina, componente importante em reologia de polpas de frutas, podem influenciar significativamente nas interações moleculares da polpa adicionada de goma.

Atualmente, os biopolímeros mais usados na indústria de alimentos são: pectina, carboximetilcelulose, xantana, guar, jataí e carragena. Dessas gomas, escolheu-se trabalhar com as gomas guar e xantana considerando-se que suas soluções são estáveis em uma extensa faixa de pH e temperatura. Além disso, apresentam comportamento reológico diferenciado, devido às diferentes interações intramoleculares.

A adição de goma guar em néctares de frutas facilita a dispersão homogênea da polpa. Sua resistência à ruptura sob condições de pH baixo, inerente de produtos a base de frutas, é um fator importante em sua aplicação (HERALD, 1982). As qualidades principais que contribuem para o uso de goma xantana em bebidas são sua solubilidade completa e rápida em baixos valores de pH, sua excelente propriedade de suspensão e sua compatibilidade com um intervalo extenso de componentes (PETTITT, 1982).

No Brasil, as gomas guar e xantana podem ser usadas como estabilizante e espessante (código de rotulagem E412 e E415, respectivamente). Na maioria dos alimentos, o limite máximo é de 1% no produto a ser consumido.

A utilização de gomas na formulação de alimentos é usada de forma empírica e o conhecimento de interações entre os constituintes de uma formulação pode contribuir para facilitar e adequar o desenvolvimento de processos e produtos, e também reduzir custo de produção. Então, medidas reológicas foram usadas para detectar possíveis interações entre componentes responsáveis pela estrutura do sistema. Além disso, nesse trabalho foi feito um estudo com o objetivo de entender o comportamento de duas gomas amplamente utilizadas em polpas de frutas, guar e xantana, e as interações com os componentes destes sistemas.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A apresentação deste trabalho encontra-se dividida em introdução (capítulo I), uma revisão bibliográfica geral sobre reologia de frutas e polissacarídeos (capítulo II) e quatro capítulos de resultados, contendo em cada um, Material e Métodos, Resultados e Discussão e Conclusões:

- *Capítulo I:* foi abordado uma introdução sob preservação de frutos e uso de biopolímeros em alimentos.
- *Capítulo II:* foi feita uma revisão bibliográfica sobre polpa de maracujá, polissacarídeos usados nesse trabalho (guar, pectina e xantana) e de reologia fundamental.
- *Capítulo III:* foi feita a comparação entre o comportamento reológico, apresentado por duas gomas com estrutura diferentes: guar, um polissacarídeo neutro e xantana, polieletrólito, dispersas em polpa de maracujá integral. Essas gomas têm estrutura molecular muito diferente em solução, desde que goma guar é um típico polissacarídeo enrolado aleatoriamente e a xantana tem uma conformação ordenada estabilizada a altas temperaturas e/ou força iônica.
- *Capítulo IV:* foi apresentado à análise da influência do tempo de armazenamento sobre as propriedades reológicas, químicas e de cor das amostras descritas no capítulo 3. Através dessas análises foi possível determinar se há degradação das macromoléculas adicionadas ou da polpa de maracujá em função do tempo de armazenamento.
- *Capítulo V:* nos capítulos anteriores observou-se o comportamento reológico de macromoléculas em uma polpa de fruta muito ácida. A complexidade do sistema alimentício não permitiu determinar a influência no comportamento reológico desses biopolímeros. Então, para facilitar a compreensão entre composição e as propriedades reológicas de um sistema, preparou-se amostras (soluções aquosas) de guar onde foram adicionados alguns co-solutos (açúcares, sais e pectina) em dois níveis diferentes de concentração. A influência desses co-solutos sobre as propriedades reológicas foi analisada através de um planejamento fatorial completo.
- *Capítulo VI:* foram determinados a viscosidade intrínseca e o coeficiente de interação de biopolímeros adicionados em “soros” de diversas polpas de frutas e em soluções aquosas, com açúcares ou sais. Através do coeficiente de interação é possível avaliar a qualidade do solvente e interações macromoleculares.
- *Capítulo VII:* foi feita uma conclusão geral deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.3 OBJETIVOS:

1.3.1 Geral:

Estudar os efeitos da temperatura, concentração de polissacarídeo e tempo de armazenamento sobre as propriedades viscoelásticas de guar ou xantana em suco de maracujá. Utilizou-se sistemas-modelo (açúcar, ácidos orgânicos, pectina e sais) e outras polpas de frutas com o intuito de verificar a influência da composição de frutos tropicais sobre as propriedades reológicas de guar e xantana.

1.3.2. Específicos:

⇒ Comparar o comportamento reológico de guar e xantana dispersas em suco de maracujá, em função da temperatura e da concentração desses biopolímeros;

⇒ avaliar o efeito do tempo de armazenamento sobre as características reológicas da polpa de maracujá com e sem espessante;

⇒ verificar ajuste de modelos reológicos dinâmicos e estacionários para predição do comportamento em diferentes frequências, taxas de deformação e temperaturas;

⇒ Elaborar sistemas modelo de goma guar, para melhor entendimento do comportamento desse biopolímero em sistemas-modelo alimentícios (água, açúcares, ácidos, sais e pectina);

⇒ Estudar o comportamento da goma guar e xantana em soluções diluídas – viscosidade intrínseca – usando polpas de frutas sem sólidos em suspensão (“soro”) para melhor entender a interação dessas gomas com componentes das frutas. Isto permitiria começar a entender a funcionalidade dos componentes das frutas no comportamento reológico.

Um fluxograma foi elaborado para melhor compreensão das etapas realizadas neste trabalho. A Figura 1.1 apresenta um fluxograma das etapas desenvolvidas para o estudo do comportamento reológico de guar e xantana dispersas em polpas de frutas.

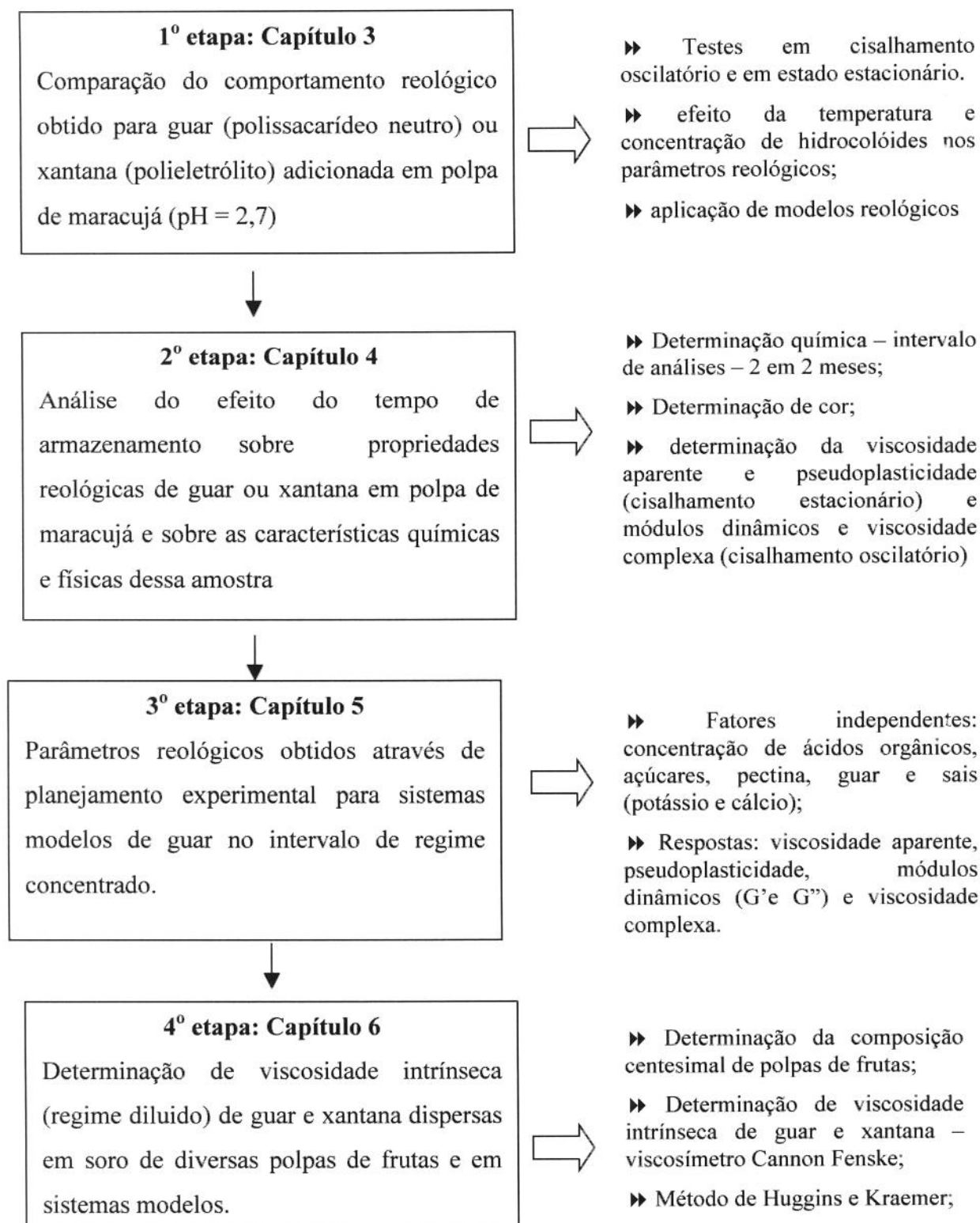


Figura 1.1 Fluxograma da etapas experimentais realizadas no desenvolvimento desse trabalho.

1.4 BIBLIOGRAFIA

- CARRARO, A.F. & CUNHA, M.M. **Manual de exportações de frutas**. Brasília, DF: M.A.A.R.A - S.D.R Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura. p.254, 1994.
- CECCHI, H.M Carotenóides, valor de vitamina A e outras determinações físicas, químicas, sensoriais de suco de caju e maracujá. Campinas, 1978, 111p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – FEA - Universidade Estadual de Campinas.
- CHITARRA, A.B.; CHITARRA, M.I.F. Fisiologia Pós-Colheita de Frutos e Hortaliças. XIV **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia** – Relatório dos Grupos de Trabalho, 17 a 20 junho de 1994 – São Paulo – SP. SBCTA: 41-56, 1994.
- HERALD, C.T. (1982) Guar gum. In *Food Hydrocolloids*, ed. Glicksman, M. Boca Rota/ Flórida. CRC Press, Inc. 172-182, vol.III.
- PASTOR, M.V., COSTELL, E.; & DURÁN, L. Effects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetness of low calorie peach nectars. **Journal of Texture Studies**, v.27, p.61-79, 1996.

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Frutas

A demanda de produtos derivados de frutas é baseada no seu valor nutritivo, cor, sabor e aroma. Geralmente, esses produtos são fontes de vitaminas, minerais, carboidratos e aminoácidos, etc., e sua composição química depende do mecanismo regulador genético e dos ambientes biológicos, químicos e físicos, aos quais as frutas estão sujeitas durante o crescimento e pós-colheita (CECCHI & AMAYA, 1981)

De acordo com a Legislação Brasileira de Alimentos (Resolução Nacional de Normas e Padrões para Alimentos 12/78, Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação, 1992), a polpa ou purê é por definição “o produto das partes comestíveis de frutas carnosas obtido por processos tecnológicos adequados”. É permitida a adição de sacarose na proporção declarada no rótulo.

A polpa de fruta congelada também é conhecida como semi-industrializada, pois é basicamente utilizada na elaboração de outros produtos tais como: néctar, suco, bebida tipo frapê, geléias, iogurtes, sobremesas, sorvetes, alimento infantil, etc.

2.1.1 Maracujá

O maracujá, fruto tropical nativo do Brasil, é conhecido por possuir polpa atrativa e de sabor exótico, sendo principalmente consumido na forma de suco, sorvete e também é usado para acentuar o sabor de sucos e refrigerantes de frutos menos aromáticos.

O maracujazeiro, nome indígena, mara-cuiá de comida preparada na cuiá, é nome geral de várias plantas do gênero Passiflora, da família Passifloraceae. O gênero Passiflora consiste cerca de 530 espécies tropicais e subtropicais, das quais apenas duas são economicamente viáveis: Passiflora edulis Sims, de casca roxa e Passiflora edulis F. flavicarpa Deg., de casca amarela (GRUPO EXECUTIVO DE IRRIGAÇÃO, 1978).

O maracujá amarelo é o mais cultivado no Brasil e no Havaí, sendo as culturas da Austrália, África do Sul e Nova Zelândia baseadas quase que exclusivamente no maracujá roxo. O maracujá roxo é superior ao amarelo, notadamente quanto ao aroma e sabor; enquanto que a espécie “amarela” é mais produtiva, os frutos são maiores e mais pesados quando comparados com os do outro tipo, além de ser mais ricos em carotenóides e acidez total (GRUPO EXECUTIVO DE IRRIGAÇÃO, 1978).

A caracterização química do suco natural de maracujá amarelo de acordo com diferentes autores é apresentada na Tabela 2.1. Os principais ácidos presentes no suco são: cítrico (maior concentração), málico, láctico, malônico e ascórbico. O teor de pectina na forma de ácido galacturônico determinado por ADORNO (1997) foi de 0,54 %, solúvel em água, 0,13%, em oxalato de amônio e 0,10%, em hidróxido de sódio 1N.

No Brasil, o maracujá desenvolve-se bem em quase todas as regiões, exceto aquelas sujeitas a geadas e ventos frios. Os principais Estados produtores são Pará, Bahia e São Paulo (CARRARO & CUNHA, 1994).

A época de colheita, no Estado de São Paulo, tem início a partir dos fins de dezembro e se estende até junho - julho do ano seguinte, podendo eventualmente ir até agosto. A maior safra, entretanto, ocorre de fevereiro a abril (MEDINA, 1980).

Tabela 2.1 Análises químicas de maracujá.

Determinações	LARA <i>et al.</i> , (1980)	GARRUTI (1989)*	LIRAFILHO (1995)*	RIGHETTO (1996)
pH	3,01	2,60	2,60	2,79
Teor de sólidos solúveis (°brix)	12,5	13,4	15,0	12,8
Acidez total (%) ácido cítrico)	3,97	3,64	6,60	4,17
Açúcares redutores (%)	8,27	5,60	3,70	5,21
Açúcares totais (%)	9,16	6,97	6,80	8,78
cinzas (%)	-	0,67	0,70	-
Ácido ascórbico (mg/100g)	9,21	-	-	17

* citados em ADORNO (1997)

2.2 Hidrocolóides

As gomas, biopolímeros ou hidrocolóides são muito usados em produtos alimentícios principalmente como agentes espessantes, gelificantes e estabilizantes. Geralmente, eles são usados em concentrações baixas e não contribuem para o “flavour” dos alimentos (SILVA & RAO, 1992). O uso dos biopolímeros como ingrediente funcional é baseado na habilidade de estruturar a fase contínua do meio (GIBOREAU *et al.*, 1994).

Goma geralmente é definida como qualquer polissacarídeo solúvel em água, proveniente de plantas ou de metabólitos de microrganismos e que possuem a capacidade de contribuir na viscosidade e gelificação dos produtos. As gomas alimentícias incluem galactomananas das sementes de guar e jataí; exsudados de plantas como a goma arábica e tragacanta; gomas derivadas de algas como ágar, carragena e alginatos; gomas derivadas da biossíntese microbiana como a xantana e gelana e finalmente, gomas produzidas pela modificação de polissacarídeos naturais como a carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMLC) e celulose microcristalina (MCC) (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1993). As gomas não são digeridas pelo organismo humano, podendo ser usadas para a obtenção de produtos com baixo conteúdo calórico (“diet” e

“light”) e também para melhorar a passagem desses produtos pelo trato gastro intestinal (KATZBAUER, 1998).

Na escolha de um hidrocolóide é necessário, em primeiro lugar, conhecer o tipo que possa ser adequado em função do sistema que vai ser estudado. Os fatores que podem ser mais relevantes e que deveriam ser levados em consideração nesta escolha são: tipo de aplicação do produto, aparência do produto final, propriedades óticas, custo, viscosidade, sabor, textura, odor, propriedades emulsificantes, compatibilidade com o sistema, estabilidade em distintas condições de estocagem, uso como conservantes e toxicidade do produto (GLICKSMAN, 1969).

Muitas vezes se utilizam misturas de gomas com o propósito de obter propriedades funcionais apropriadas e reduzir os custos. Por isto, uma análise cuidadosa da interação sinérgica polissacarídeo-polissacarídeo é relevante para melhor entender seu comportamento em diferentes processos de fabricação de alimentos, em seu manuseio e armazenamento (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1993).

Nos últimos anos, muito progresso tem sido feito no entendimento do comportamento de gomas alimentícias e suas misturas, com utilização de sistemas-modelo (FERNANDES *et al.*, 1994; LOPES DA SILVA *et al.*, 1993; ALLONCLE & DOUBLIER, 1991; KOKINI & PLUTCHOK, 1987; KOKINI *et al.*, 1984; FERRY, 1980)

Diante das características da polpa de fruta e das gomas existentes no mercado para utilização em alimentos e que poderiam ser empregadas, as gomas guar e xantana foram escolhidas para este estudo, por serem as mais comumente utilizadas por apresentarem poucas limitações técnicas (estabilidade de temperatura e pH) e um comportamento estrutural bem diferente em sistemas aquosos.

2.2.1 Goma Guar

A goma guar é um hidrocolóide natural não iônico, de alto peso molecular, encontrado no endosperma da semente *Cyamopsis tetragonoloba*, um membro da família das leguminosas, cuja estrutura molecular está esquematizada na Figura 2.1. É constituída por uma cadeia linear de D-manose que dá suporte a cadeias laterais de unidades simples de

galactose. As unidades de manose são unidas por ligações β (1 $\rightarrow$ 4), enquanto que as de galactose são ligadas à cadeia principal por ligações α (1 $\rightarrow$ 6) (HERALD, 1982).

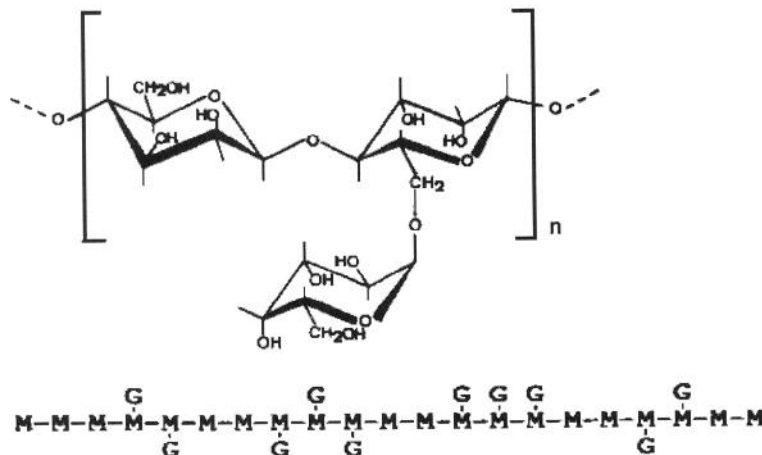


Figura 2.1 Estrutura molecular da goma guar. (Fonte HERALD, 1982)

Este polissacarídeo é estável no intervalo de pH de 1 a 10,5. É facilmente hidratável em água fria e possui viscosidade alta na presença de cátions. O açúcar pode competir com a goma pela água presente no meio e é necessária a utilização de um conservante no sistema, devido à degradação bacteriológica. A goma guar melhora a textura de queijos, retarda o encolhimento de produtos cárneos, é usada como espessante de molhos para saladas (GLICKSMAN, 1969).

A goma guar tem a capacidade de interagir sinergicamente com um grande número de polissacarídeos, tais como, xantana, agar e carragena resultando em um aumento da viscosidade ou inclusive na formação de gel (TAKO, 1992). A habilidade que as galactomananas tem de interagir sinergicamente com outros polímeros é geralmente favorecida pelo decréscimo do conteúdo de galactose (G) e pela configuração da distribuição da galactose sobre a cadeia principal de manose (M). Este tipo de comportamento sinérgico entre polissacarídeos é explorado comercialmente para desenvolver novas texturas (CUI *et al*, 1995).

As galactomananas de baixo teor de D-galactose são capazes de gelificação sem o auxílio de agentes reticulantes. Neste caso, as zonas de junção são formadas pela associação de segmentos não substituídos da cadeia principal. As regiões substituídas da molécula permanecem altamente hidratadas, o que impede a precipitação do polissacarídeo (LOPES, 1989). Além disso, a razão M/G das galactomananas também determina a temperatura de início de gelificação do sistema (FERNANDES, 1995).

Em solução, a existência de formas agregadas interfere na obtenção do peso molecular de galactomananas. A goma guar possui peso molecular que varia entre 2×10^5 e 2×10^6 Daltons e em solução tende a ser polidispersa. Estrutura do tipo “fita”, relativamente estendida e flexível, é característica desse biopolímero (LOPES, 1989) e, quando são submetidas a variações de temperaturas não alteram sua rotação ótica. Isto sugere que esses polissacarídeos não apresentam formas conformacionais diferentes (LAPASIN & PRICL, 1995).

Em indústria de alimentos, a goma guar pode ser usada em misturas prontas para bolo, pois diminui o tempo de processamento além de torná-lo mais resistente à pressão mecânica, diminui a absorção de água em produtos congelados, evita a imigração de ingredientes durante a preparação e defumação de carnes, previne a migração de gordura e separação de água durante a estocagem (WHISTLER & HYMOWITZ, 1979).

2.2.2 Goma Xantana

A xantana é um exopolissacarídeo produzido pelas bactérias *Xanthomonas campestris*, de alto peso molecular, que possui propriedades reológicas não usuais, tornando-a um aditivo alimentício muito versátil. (WHITCOMB & MACOSKO, 1978), cuja estrutura molecular primária é mostrada na Figura 2.2. Essa estrutura consiste de unidades β -D-glicose ligada nas posições 1- e 4-, como a celulose, com trissacarídeos carregados com duas manoses e uma unidade de ácido galacturônico nas cadeias laterais. Aproximadamente metade das unidades de D-manose é parcialmente acetilada (PETTIT, 1982; LAPASIN & PRICL, 1995). A proporção de substituintes acetato e piruvato podem variar de acordo com a linhagem da bactéria, das condições de fermentação e dos processos

pós-fermentativos empregados para a recuperação do biopolímero (ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987).

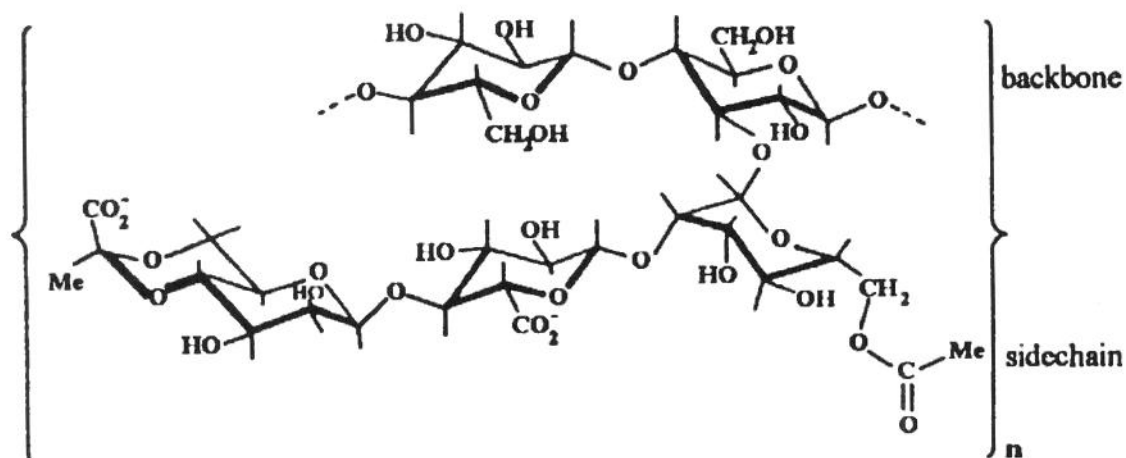


Figura 2.2 Estrutura molecular primária da goma xantana. (Fonte PETTIT, 1982).

Embora a estrutura primária é estabelecida, a estrutura secundária da goma xantana em estado sólido ainda está sob investigação. Dados de difração de raio X indicam uma conformação helicoidal de cinco dobras. No entanto, dados de cristalografia, indicam um outro modelo no qual a xantana adota a conformação de hélice dupla coaxial. Pesos moleculares médios para a xantana em soluções 0,001 – 1 M de NaCl estão no intervalo de $2 - 5,5 \times 10^6$ Da (LAPASIN & PRICL, 1995). Porém, valores de peso molecular da ordem de 13×10^6 e 50×10^6 Da já foram registrados. Esta discrepância está associada à ocorrência de associações laterais entre as cadeias rígidas do polímero em solução aquosa (LOPES, 1989).

A xantana é um polieletrólito não-gelificante que possui propriedades reológicas únicas, tais como alta viscosidade a baixas concentrações e baixas taxas de deformações, além de possuir forte pseudoplasticidade. Polieletrólitos são macromoléculas que contém um grande número de grupos ionizáveis que dão comportamento reológico e outras propriedades diferentes dos biopolímeros neutros (SILVA & RAO, 1992).

As soluções de xantana estão sujeitas a uma transição conformacional quando as propriedades físico-químicas da solução são alteradas. Uma conformação helicoidal ordenada é estabilizada pela alta força iônica e/ou baixas temperaturas favorecendo a agregação (LUNDIN & HERMANSSON, 1995).

A transição conformacional ordenada para desordenada da goma xantana, mostrado na Figura 2.3, pode ser caracterizada por métodos espectrofotométricos, como dicroísmo circular, ressonância magnética e rotação óptica; por métodos viscosimétricos e por calorimetria diferencial de varredura. Essa transição depende de numerosos parâmetros, tais como temperatura, concentração de sais e natureza dos íons em solução (LAPASIN & PRICL, 1995).



Figura 2.3 Esquema da transição conformacional ordenada→desordena da goma xantana.

Na presença de excesso de eletrólitos, as soluções de xantana mantêm viscosidade elevada. Geralmente, no caso de polieletrólitos, a eliminação da repulsão eletrostática induz à redução da viscosidade, devido à formação de estruturas mais compactas. O comportamento anômalo desse biopolímero é explicado pelo favorecimento energético de agregados moleculares, formados por cadeias em conformação ordenada (SOUTHWICK et al., 1982).

As soluções que contêm este polissacarídeo praticamente não sofrem influência do pH e da temperatura. A estabilidade da xantana em função do pH é importante para aplicações em alimentos ácidos, como molhos para saladas e sistemas de frutas (KATZBAUER, 1998). A xantana é solúvel em água fria e estável ao congelamento. Como

mentionado anteriormente, a xantana possui uma forte sinergia com galactomananas que é favorecida quando o grau de substituição da manose é menor. Em solução com a goma jataí, a xantana forma um gel elástico termo-reversível devido à ligação intermolecular entre as gomas (PETTIT, 1982).

A goma xantana é um estabilizante/espessante muito estável, mesmo para aplicações em sistemas com alta atividade enzimática. Apesar de sua cadeia principal ser semelhante a celulose, ela não sofre quebra pela ação das enzimas celulasas naturais e as enzimas produzidas por fungos só degradam as moléculas que apresentam conformação desordenada (KATZBAUER, 1998).

Em produtos de panificação, a adição de xantana melhora a coesão entre os grânulos de amido, contribui para a estrutura e aumenta a vida de prateleira devido a retenção de umidade. Nos produtos congelados, que mostram sinerese após um ou dois ciclos de congelamento-descongelamento, essa goma melhora a estabilidade do produto por ligações com água livre. Isto limita o crescimento de cristais de gelo resultando em uma melhor textura. No caso de bebidas, a xantana mantém a polpa de fruta em suspensão por um longo período de tempo, o que deixa a bebida “encorpada” resultando em uma sensação mais agradável na boca, com liberação de “flavor”. Isto é interessante na produção de bebidas “diet”, onde o açúcar é totalmente, ou parcialmente, trocado por adoçantes e a presença desse biopolímero melhora a consistência. Para produtos “light”, por exemplo molho de salada, a xantana aumenta a viscosidade da fase aquosa estabilizando o sistema (KATZBAUER, 1998).

2.2.3 Pectina

Pectinas, presentes na parede celular primária e na região intercelular da lamela média dos tecidos da planta, são as substâncias responsáveis pela força mecânica da parede celular de frutas e vegetais e pela adesão entre as células (HWANG & KOKINI, 1991).

A pectina tem grande importância na consistência de frutas e vegetais processados e na freqüente turvação indesejável que pode ocorrer durante o armazenamento destes produtos. Estes biopolímeros são considerados ácidos pectínicos solúveis em água, com

níveis variados de grupos metil-ester e são divididas de acordo com o grau de esterificação, em pectinas de baixo teor de metoxilação e de alto teor de metoxilação (CHOU *et al.*, 1991).

O grau de esterificação determina o mecanismo de formação de géis de pectina, e suas propriedades reológicas e de conformação. Em pectinas de alto teor de metoxilação (conteúdo de metoxilas > 50%), a formação de gel é governada por pontes de hidrogênios e interações hidrofóbicas. Pectinas com conteúdo de metoxilas menor que 50% forma gel por reação com íons cálcio pelo mecanismo da “caixa de ovo”, onde grupos carboxílicos de cadeias de pectinas diferentes são unidos por íons cálcio (GROSSO & RAO, 1998).

A estrutura molecular da pectina, esquematizada na Figura 2.4, consiste de uma cadeia principal linear de moléculas de ácido D-galacturônico parcialmente esterificadas com metanol unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e de L-ramnose ligada à cadeia principal em $\alpha(1\rightarrow2)$ (SILVA *et al.*, 1994). Açúcares neutros, tais como arabinose, galactose e ramnose podem ser constituintes integrantes da cadeia pectica principal ou podem estar agregados como cadeia secundária. Esses constituintes afetam fortemente a conformação da pectina (CHOU *et al.*, 1991).

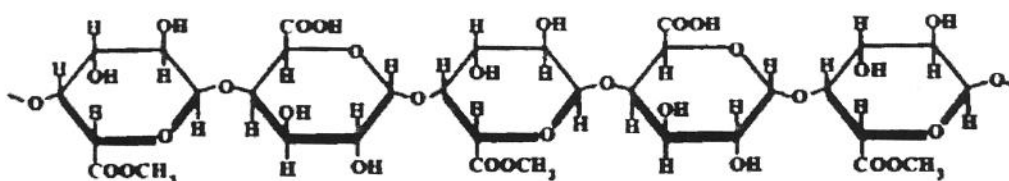


Figura 2.4 Estrutura molecular da pectina (Fonte LAPASIN & PRICL, 1995).

As propriedades reológicas deste biopolímero são afetadas pelo peso molecular, grau de esterificação, concentração de sais, pH e conformação da molécula. Devido à sua natureza polieletrólítica, em condições de alto grau de ionização dos grupos carboxílicos (próximo ao pH neutro) a pectina em solução mostra uma conformação desordenada. Em

condições de baixo grau de ionização, o seu comportamento reológico muda significativamente com o fenômeno da agregação (SILVA *et al.*, 1992).

Pectina é extensamente usada em indústrias de alimentos, de cosmético e de droga (medicamentos), em confeitaria, na preparação de geléias e flans, e em tratamentos medicinais como agente estabilizador e gelificante. Esse polissacarídeo também é usado como estabilizante em laticínios onde a função principal é atuar como agente protetor em complexo com a caseína ou proteínas do soro do leite com baixo pH (KARL & ARSLAN, 1999).

2.3 Reologia

Reologia é o estudo da relação que existe entre as forças externas que atuam sobre um corpo e a deformação ou escoamento que estas produzem (STEFFE, 1996)

Todos os materiais se deformam quando são submetidos a uma força externa. Se o material é um fluido, se deforma irreversivelmente, ou seja, escoar. A energia de deformação é dissipada dentro dos fluidos em forma de calor e não pode ser recuperada se a força aplicada for cessada. A magnitude física que representa as forças que causam o movimento denomina-se tensão. O efeito de uma tensão sobre o material é quantificado pelas variáveis deformação e taxa de deformação.

O conhecimento das propriedades reológicas dos produtos alimentícios é de grande interesse em projetos de engenharia de processos, na obtenção de informações sobre a estrutura ou conformação dos constituintes macromoleculares dos alimentos, no controle de qualidade da matéria-prima, no produto intermediário durante a sua industrialização e no produto final após o processamento e na análise sensorial da textura dos alimentos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1996; BARNES *et al.*, 1989).

Os alimentos são materiais estruturais e reologicamente complexos e inúmeros fatores podem influenciar em suas propriedades reológicas, tais como: variedade, grau de maturação, métodos de processamento, composição, temperatura, técnica instrumental e métodos analíticos (STEFFE *et al.*, 1996).

Ensaio reológico para a determinação das propriedades dos materiais, são realizados em condições de escoamento laminar. No escoamento turbulento, poucas são as informações geradas que podem ser usadas para determinar as propriedades dos materiais. Também, para serem significativos, os dados devem ser coletados dentro de uma faixa de taxa de deformação e intervalo de temperatura apropriados para o problema em questão, pois cada processo possui um valor ou intervalo de taxas de deformação e temperatura (STEFFE *et al.*, 1996).

No cisalhamento em estado estacionário, a velocidade não varia com o tempo e as tensões geradas pelo escoamento podem atuar tanto na direção paralela, tensão de cisalhamento, como na direção perpendicular ao cisalhamento, tensão normal. A tensão normal observada experimentalmente inclui a tensão que surge com o movimento do fluido e a pressão hidrostática isotrópica. Geralmente, a pressão isotrópica é eliminada porque considera-se a diferença entre tensões normais (BARBOSA-CANÓVAS *et al.*, 1996).

Os dados obtidos em estado estacionário são úteis na obtenção da curva de escoamento (tensão de cisalhamento em função de taxa de deformação) e de modelos de escoamento, na avaliação da influência de diversos fatores tais como temperatura, concentração, presença e tamanho de partículas em suspensão, etc., sobre as propriedades reológicas e também fornecem informações sobre a estrutura de polímero (conformação/ interação) (RAO, 1986).

No escoamento transiente, quando é imposta uma taxa de deformação instantânea sobre um material viscoelástico, a tensão de cisalhamento mostra um “overshoot” seguido por um declínio da tensão até um valor constante, quando o estado estacionário pode ser observado. A importância deste fenômeno está associado com percepção sensorial da consistência do produto e influencia operações unitárias tais como mistura ou bombeamento (GALLEGOS *et al.*, 1992).

2.3.1 Caracterização Reológica de um Material

A caracterização reológica de um material consiste em encontrar a relação que existe entre a tensão aplicada e a deformação ou taxa de deformação resultante. Esta relação é uma propriedade única do material a uma determinada temperatura.

Em cisalhamento simples, os materiais podem ser classificados reologicamente em diferentes classes de acordo com as curvas de escoamento, que representam a resposta da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) à uma tensão de cisalhamento (σ) aplicada ou vice-versa. Esta classificação é mostrada na Figura 2.5.

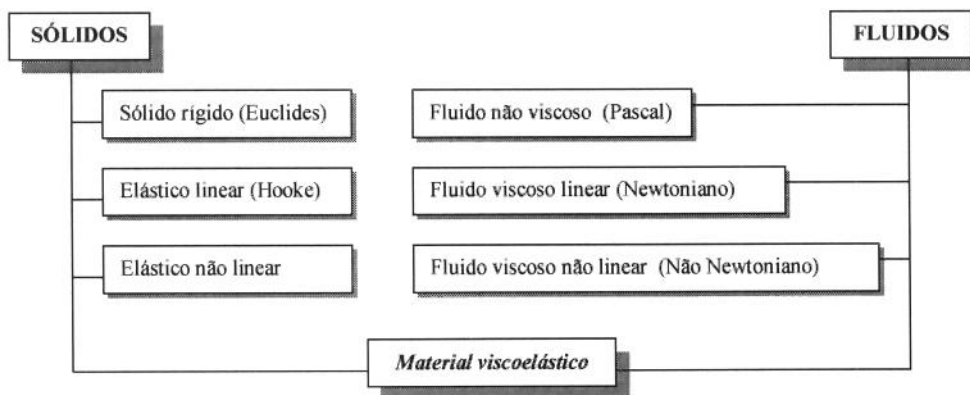


Figura 2.5 Classificação dos materiais segundo a relação entre tensão aplicada e a deformação produzida.

Em função do comportamento reológico, os fluidos podem ser basicamente classificados em newtonianos e não-newtonianos, enquanto que os sólidos se classificam em função da elasticidade.

O corpo elástico de Hooke é definido como um material que se deforma reversivelmente e esta deformação (γ) é proporcional à tensão. Quando o sólido de Hooke é distorcido por tensões cisalhantes, o módulo cisalhante ou módulo de rigidez (G) é dado por:

$$\sigma = G \gamma \quad (2.1)$$

No caso dos líquidos newtonianos, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação, através de uma constante denominada de viscosidade (η).

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

2.3.1.1 Fluidos newtonianos

A propriedade fundamental de um fluido newtoniano é a viscosidade (η). Esse parâmetro é definido como o quociente entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (ou gradiente de velocidade) (Eq. 2.2). A viscosidade representa a medida da resistência ao escoamento quando uma tensão de cisalhamento é aplicada.

As unidades da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação no Sistema Internacional de Medidas (S.I.) são [Pa] e [s^{-1}], respectivamente, e a viscosidade é medida em Pascal segundo (Pa·s). Outra medida bastante usada é o centipoise (cP) que pertence ao sistema CGS.

Nos fluidos newtonianos somente ocorrem efeitos de atrito mecânico e o nível energético dessas interações aproxima-se do nível energético para ruptura e formação de pontes de hidrogênio num líquido (BOBBIO & BOBBIO, 1992). As propriedades reológicas deste fluido são independentes da taxa de deformação e do histórico anterior de cisalhamento, dependendo somente da composição, temperatura e pressão.

Os gases e a maioria dos líquidos compostos por moléculas relativamente simples de baixo peso molecular apresentam comportamento newtoniano. Alguns exemplos de produtos alimentícios são: leite, óleos, chá, cerveja, vinho e sucos de frutas clarificados (RAO, 1996; BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1993; BARNES *et al.*, 1989).

2.3.1.2 Fluidos não-newtonianos

Todo o fluido cujo o comportamento da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, a uma dada temperatura e pressão, não é linear e não passa pela origem, é

denominado de fluidos não-newtonianos. A esta categoria pertencem a maioria das soluções de macromoléculas e suspensões (RAO, 1986). Neste caso, as interações entre os componentes de um fluido dependem e afetam a taxa de deformação causada por forças externas.

Na caracterização de fluidos não-newtonianos pode ser usada a viscosidade aparente (η_a) a uma taxa de deformação específica:

$$\eta_{a(\dot{\gamma})} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}_i} \quad (2.3)$$

onde σ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}_i$ é a taxa de deformação na qual se calculou η_a (BARNES *et al*, 1989).

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo ou ainda viscoelásticos.

a) Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Nesses fluidos, a taxa de deformação é função somente da tensão de cisalhamento. A Figura 2.6 (a) representa as diferentes curvas de escoamento para esta classe de fluidos. A maior parte dos alimentos tem comportamento não-newtoniano e a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação. Isto deve-se a orientação das moléculas na direção do escoamento o que torna a resistência ao escoamento cada vez menor. Estes fluidos são denominados pseudoplásticos e podem se exemplificados por algumas polpas de frutas, caldos de fermentação e melado de cana (RAO, 1986; BARNES, 1989).

Os fluidos estruturais, dentro da classe dos pseudoplásticos, mostram uma região de viscosidade constante a baixas taxas de deformação (η_0) seguida de uma região não linear a taxas de deformação intermediárias. A altas taxas de deformação existe novamente uma tendência a viscosidade constante (η_∞) (vide Fig. 2.6 (b)) . O aparecimento destas regiões está relacionado com as mudanças na estrutura do material em função da taxa de deformação aplicada. Este efeito é muito comum em soluções de macromoléculas e óleos lubrificantes.

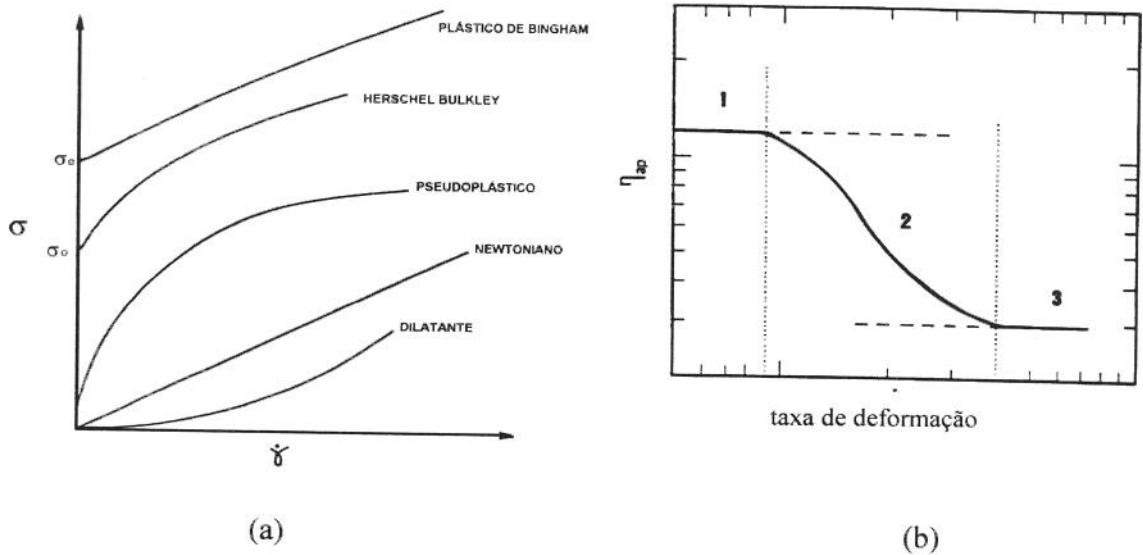


Figura 2.6 (a) Curva de escoamento de fluidos independentes do tempo; (b) curva típica de viscosidade aparente em função da taxa de deformação para fluidos não-newtonianos com três regiões diferentes: (1) primeira região newtoniana; (2) região pseudoplástica e (3) segunda região newtoniana.

No caso de soluções poliméricas, o comportamento pseudoplástico também pode estar associado à mudança de conformação do polímero com a taxa de deformação e ao efeito do escoamento na ruptura de interações ou enfraquecimento dos entrelaçamentos moleculares.

O comportamento dilatante, menos comum que o anterior, é encontrado em soluções de amido, suspensões de proteínas e certas dissoluções de polímeros e detergentes (GIL MADIEDO, 1996). Tais substâncias apresentam um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Uma explicação para isto, no caso de suspensões, é que a medida que se aumenta a tensão de cisalhamento, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é incapaz de preencher os espaços devido ao aumento de volume que frequentemente acompanha este fenômeno. Então, ocorre o contato direto com as partículas sólidas e conseqüentemente o aumento da viscosidade aparente.

Os materiais também podem apresentar ou não uma tensão inicial de escoamento (σ_0) ou tensão residual, que pode ser definida como a tensão de cisalhamento mínima necessária para o fluido escoar. Vários pesquisadores (ASTARITA, 1990; BARNES, 1995, CHENG *et al.*, 1986; GALLEGOS, 1997) contestam a existência deste parâmetro, pois argumentam que se é dado tempo suficiente, qualquer fluido escoar. Apesar disso, não há dúvidas sobre a importância desse parâmetro em cálculos de engenharia. Várias são as maneiras de se obter esse parâmetro, porém as mais comuns são a extrapolação dos dados à taxa de deformação zero ou uso de reômetro de tensão controlada (STEFFE, 1996).

O comportamento físico de fluidos com tensão inicial de escoamento é usualmente explicado em termos de sua estrutura interna, a qual é capaz de impedir o movimento para valores de tensão de cisalhamento menores que um valor limite σ_0 . Para σ maior que σ_0 a estrutura interna colapsa, permitindo que haja escoamento. A estrutura interna pode recuperar-se quando σ passa a ser menor que σ_0 (BARNES, 1989; RAO, 1996).

Os fluidos com tensão inicial de escoamento podem ser classificados em plásticos de Bingham e Herschel-Bulkley. No caso dos plásticos de Bingham, os fluidos escoam livremente após vencerem a σ_0 . Os fluidos de Herschel-Bulkley representam a grande maioria dos materiais que necessitam de σ_0 para escoar e como exemplo desse tipo de comportamento tem-se gorduras, chocolate fundido, purê de batatas, creme batido, catchup, maionese, mostarda ou espumas de proteínas.

b) Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

Nesses fluidos, a viscosidade aparente varia tanto com a tensão de cisalhamento, como com a duração de sua aplicação. Estes são divididos em fluidos tixotrópicos e reopéticos. Aqueles cuja viscosidade aparente diminui com o aumento do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento são chamados de tixotrópicos. Nesses fluidos, as mudanças no comportamento reológicos com o tempo devem-se provavelmente às mudanças estruturais no fluido. A tixotropia é um fenômeno de perda estrutural temporária reversível e no caso de perda irreversível da estrutura deve-se empregar o termo reomalaxis. Dentro desse grupo tem-se, como exemplos, suco concentrado de maracujá (VITALI *et al.*, 1974), leite condensado açucarado, clara de ovo, maionese (RAO, 1977) entre outros.

No outro grupo, a viscosidade aparente dos fluidos aumenta com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento e são denominados reopéticos. Esses são casos muito complexos e raros, não sendo muito frequentes no campo de alimentos.

O comportamento desses fluidos, normalmente, não é incluído nos cálculos de engenharia, devido à complexidade do fenômeno que está associado à elasticidade dos fluidos.

c) Fluidos Viscoelásticos

Soluções de biopolímeros exibem comportamento intermediário entre um sólido perfeitamente elástico e um líquido puramente viscoso, ou seja, são sistemas viscoelásticos (SILVA & RAO, 1992).

Em um líquido perfeitamente viscoso, a tensão de cisalhamento depende apenas da taxa de deformação. O trabalho mecânico necessário para produzir qualquer deformação é dissipado instantaneamente. Por outro lado, em um sólido perfeitamente elástico, a tensão depende somente da magnitude de deformação sofrida. O trabalho mecânico empregado na deformação é armazenado em forma de energia elástica (GRAESSLEY, 1984). Nos materiais viscoelásticos, ao mesmo tempo em que uma parte da energia recebida durante a sua deformação é armazenada, a outra é dissipada. A tensão depende do histórico da deformação.

Todos os materiais apresentam grau distinto de propriedades viscosas e elásticas. O predomínio de uma dessas características é indicado pela magnitude do tempo característico do material (tempo de relaxação, λ) em relação ao tempo de observação (T_e). Esta relação é denominada de número de Deborah (De):

$$De = \frac{\lambda}{T_e} \quad (2.4)$$

onde λ é o tempo de relaxação e T_e representa a escala de tempo necessária para que ocorra mudanças significativas para um material determinado.

Se $De \ll 1$, o comportamento será predominantemente viscoso (material fluido), no entanto se $De \gg 1$, o material é predominantemente sólido. A situação de $De \approx 1$, corresponde a um comportamento viscoelástico (BARNES *et al.*, 1989).

A análise de um material viscoelástico é bastante facilitada quando o mesmo apresenta comportamento linear entre a tensão e a deformação, ou seja, em qualquer instante ou frequência, é independente da magnitude de tensão ou deformação aplicada, sendo considerado apenas função do tempo (BARBOSA-CÁNOVAS, *et al.*, 1996; FERRY, 1980). No intervalo linear trabalha-se com deformações muito pequenas e a estrutura molecular praticamente não é afetada. Neste caso, pode-se dizer que os efeitos elásticos seguem a Lei de Hooke e os efeitos viscosos obedecem à Lei de Newton (BARNES *et al.*, 1989).

2.4 Modelos Reológicos

2.4.1 Modelos Reológicos para o Comportamento Independentes do Tempo

A descrição do comportamento reológico é feito através de modelos empíricos, que são usados para relacionar tensão de cisalhamento com taxa de deformação, facilitando os cálculos de engenharia. Deve-se preferir sempre os modelos mais simples, uma vez que são empíricos e somente poderão ser aplicados às faixas de taxa de deformação de acordo com o experimento que gerou o ajuste do modelo.

A maioria dos alimentos fluidos não segue o simples modelo newtoniano no qual uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento é observada (Eq. 2.2). Geralmente tais fluidos apresentam natureza não newtoniana, e as suas propriedades reológicas dependem da tensão aplicada sobre estes, a uma temperatura constante, podendo depender também da duração do cisalhamento (HOLDSWORTH, 1971).

Dos modelos reológicos, os mais comumente utilizados são: Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) e Herschel-Bulckley. O modelo de Cross foi utilizado para permitir a análise de mudanças estruturais ocorridas nos sistemas estudados.

a) *Lei da Potência*

Neste modelo, a relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação é dada pela equação (2.5), sendo necessários dois parâmetros (K e n) para caracterizar o comportamento reológico do fluido.

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

ou ainda pode ser descrito como:

$$\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2.6)$$

onde K : índice de consistência (Pa.s^n); n : índice de comportamento do fluido. Para $n > 1$ o fluido é tido como dilatante e para $n < 1$ o fluido comporta-se como pseudoplástico.

Este modelo descreve o comportamento da viscosidade aparente, a taxas de deformação moderadas, de soluções aquosas de gomas alimentícias sob condições de processo. Entretanto, o modelo lei da potência não pode descrever a viscosidade a taxas de deformações muito baixas (η_0) e nem o comportamento viscoelástico de um material (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1993). A maior parte dessas soluções apresentam comportamento pseudoplástico ($n < 1$) com viscosidade newtoniana máxima a baixas taxas de deformação (MORRIS *et al.*, 1981).

Geralmente, os sucos de frutas despectinizados e clarificados apresentam comportamento newtoniano ($n = 1$). No entanto, as polpas de frutas apresentam comportamento não newtoniano do tipo pseudoplástico e tixotrópico (SARAVACOS & KOSTAROPOULOS, 1995)

b) *Herschel-Bulkley*

Este modelo que utiliza três parâmetros, também empírico, foi desenvolvido para fluidos pseudoplásticos que possuem tensão inicial de escoamento. Sua equação pode ser descrita por:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

onde σ_0 : tensão inicial de escoamento (Pa).

Em dispersões, a tensão inicial de polissacarídeos resultam das pontes de hidrogênio intermoleculares e entrelaçamentos moleculares. A magnitude dessa tensão é importante em operações de bombeamento, determinação da estabilidade de suspensões, aparência de materiais de cobertura, e aceitabilidade de consumo de um produto (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1993).

GUERRERO & ALZAMORA (1998) estudaram o comportamento de escoamento de polpas de mamão, manga e pera em função da temperatura (10 a 55°C), da adição de glicose (12 a 21°Brix) e do pH (3 e natural). Após eliminado a dependência do tempo, o escoamento foi adequadamente descrito pelo modelo de Herschell-Bulckley. Este modelo também foi utilizado com sucesso na caracterização reológica de amostras comerciais: molho de maçã, “papinha de nenê” (banana e pera), mostarda e Catchup (BARBOSA-CÁNOVAS & PELEG, 1983). Amostras de geléia de fruta (morango, pera, ameixa e damasco) foram cisalhadas para destruir a estrutura de gel e na análise dos dados experimentais das curvas de escoamento obtidas através do uso de um viscosímetro de cilindros concêntricos foram utilizados os modelos de Casson, Herschell-Bulckley, para fluidos independentes do tempo e de Weltmann, para fluidos dependentes do tempo (CARBONELL, et al., 1991).

c) Cross

A equação de Cross, inicialmente desenvolvida para dispersões, ajusta-se muito bem à curva de escoamento experimental de várias soluções e dispersões de polissacarídeos em um amplo intervalo de taxas de deformação, estendendo-se em alguns casos da primeira à segunda zona newtoniana. Este modelo pode dar estimativas confiáveis de η_0 (Pa.s) e de constantes de tempo de escoamento (JACON et al., 1993).

$$\sigma = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}]} \quad (2.8)$$

onde λ é o tempo de relaxação e o adimensional n corresponde ao expoente da Lei da potência; η_0 e η_{∞} : viscosidade a $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ e $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, respectivamente (Pa.s). Quando verifica-se que $\eta < \eta_0$ e $\eta > \eta_{\infty}$, a equação (2.8) estima o comportamento tipo lei da potência.

SILVA et al. (1992) obtiveram um bom ajuste dos dados experimentais usando o modelo de Cross para descrever o comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de deformação de goma jataí, pectina de alto teor de metoxilação (ATM) e de misturas de jataí com pectina (ATM). O modelo de Cross mostrou alta precisão para descrever o comportamento de escoamento de soluções de goma mesquita (YOO et al., 1994).

2.4.2 Funções Viscoelásticas Lineares

Na caracterização da viscoelasticidade linear existem vários tipos de experimentos que determinam as relações entre tensão, deformação e tempo. Os mais importantes são os testes de compliança e recuperação de fluência, relaxação de tensões e testes dinâmicos oscilatórios.

a) Ensaios de compliança e recuperação de fluência

O ensaio de fluência consiste em aplicar uma tensão de cisalhamento constante (σ_o) a um material por um certo tempo, obtendo-se a deformação resultante em função do tempo ($\gamma(t)$). A função definida neste ensaio é a compliança ($J(t)$):

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_o} \quad (2.9)$$

Quando o material se comporta como sólido elástico, a compliança deixa de variar com o tempo (t), alcançando rapidamente um valor de equilíbrio (J_e) característico do material. No entanto, para fluidos viscosos a compliança ($J(t)$) apresenta uma variação linear dada pela equação (2.10):

$$J(t) = \frac{t}{\eta} \quad (2.10)$$

onde η é a viscosidade do material (Pa.s).

Existem três estágios que caracterizam a curva de fluência de um material viscoelástico. Em primeiro lugar, a resposta do material é uma compliança elástica instantânea J_o . Em seguida, um período transiente é observado, no qual exibem-se as propriedades elásticas e viscosas. Finalmente, a tempos longos, a deformação aumenta

linearmente com o tempo e se aproxima de um escoamento estacionário com a taxa de deformação constante. O tempo do ensaio tem que ser o suficientemente longo para que o sistema alcance o estado estacionário. A análise desta parte linear da curva (equação 2. 11) pode dar informações sobre o comportamento do escoamento a tensões de cisalhamento muito baixas. No teste de recuperação obtém-se um parâmetro, J_e^0 denominado compliança recuperável, que é uma medida da elasticidade dos materiais viscoelástico (GIBOREAU *et al.*, 1994).

$$J(t) = J_e^0 + \frac{t}{\eta} \quad (2.11)$$

onde J_e^0 é a compliança em estado estacionário.

b) Relaxação de tensões

Neste ensaio aplica-se uma deformação constante (γ_0) ao material, obtendo-se como resposta a tensão de cisalhamento resultante em função do tempo ($\sigma(t)$). Este ensaio permite definir o módulo de relaxação em cisalhamento ($G(t)$):

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2.12)$$

Os sólidos elásticos alcançam uma situação de equilíbrio que permite definir o módulo de rigidez em equilíbrio (G_e) constante. Entretanto os líquidos relaxam rapidamente. Os materiais viscoelásticos relaxam sua estrutura ao longo do tempo chegando a um tensão de equilíbrio, cujo valor depende da estrutura molecular.

A partir das curvas de relaxação de tensões, pode-se também obter o tempo de relaxação, um parâmetro viscoelástico bastante importante, definido como o tempo necessário para que a tensão seja reduzida para $1/e$ do valor inicial, onde e é a base do logaritmo neperiano. O tempo de relaxação é uma medida da taxa de dissipação de tensão pelo material e também pode ser obtido a partir da curva de fluência através do produto entre a viscosidade newtoniana máxima (η_0) e a compliança recuperável (J_e^0) (GRAESSLEY, 1984).

c) Ensaio dinâmico ou oscilatórios

Uma alternativa aos ensaios estacionários são os ensaios de deformação oscilatória, que foram utilizados neste trabalho. Os testes dinâmicos são particularmente úteis para caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em solução (SILVA & RAO, 1992).

Na determinação de dados experimentais dinâmicos pode-se usar reômetros capilares ou rotacionais, que são os mais comumente utilizados. Estes sistemas são amplamente descritos na literatura (BARBOSA-CANÓVAS *et al.*, 1996, LAPASIN & PRICL, 1995; BARNES *et al.*, 1989 e RAO, 1986).

Num experimento dinâmico ou periódico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal a uma frequência (ω), é aplicada no material, e a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação observada, bem como a taxa de amplitude são medidas (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1993).

A deformação (γ) varia com o tempo de acordo com a relação:

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t \quad (2.13)$$

onde γ^0 é a amplitude máxima de deformação e ω é a frequência de oscilação. A tensão correspondente (σ) pode ser representada como a soma dos componentes que estão em fase com a deformação, e 90° fora de fase com a deformação:

$$\sigma = \gamma^0 (G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t) \quad (2.14)$$

onde $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ são os módulos de armazenamento e dissipação de energia, respectivamente. No caso de um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é estocada, isto é, G'' é zero e a tensão e deformação estarão em fase, já para um líquido perfeitamente viscoso toda energia é dissipada na forma de calor, ou seja, G' é zero e a tensão e deformação estarão 90° fora de fase (Figura 2.7) (RAO, 1992).

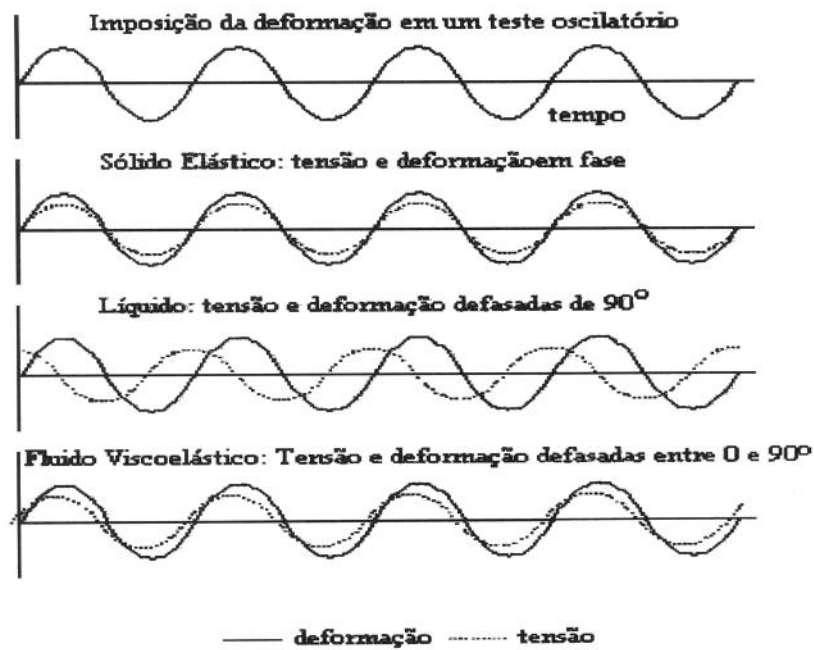


Figura 2.7 Respostas para materiais viscoelásticos, elásticos e viscosos para um teste oscilatório (Fonte RAO, 1992)

Considerando o ângulo de fase (δ) com que a deformação está deslocada da tensão, a tensão correspondente à equação (2.14) pode ser expressa como:

$$\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.15)$$

onde σ^0 é a amplitude máxima de tensão. As equações (2.14) e (2.15) podem ser combinadas para obter:

$$G'(\omega) = (\sigma^0 / \gamma^0) \cos \delta \quad (2.16)$$

$$G''(\omega) = (\sigma^0 / \gamma^0) \sin \delta \quad (2.17)$$

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan \delta \quad (2.18)$$

O módulo complexo é dado por:

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (2.19)$$

De maneira similar, a viscosidade dinâmica e a rigidez dinâmica são componentes da viscosidade dinâmica complexa, η^* :

$$\eta^* = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)} = \frac{\sigma}{i\omega\gamma} = \eta' - i\eta'' \quad (2.20)$$

onde η' representa a componente viscosa da viscosidade complexa e η'' , a componente elástica.

Os dados experimentais de G' e G'' podem ser graficados em função da frequência (ω) produzindo o “espectro mecânico”, cuja interpretação é análoga ao espectro de relaxação, considerando que baixas frequências correspondem a grandes intervalos de tempo e vice-versa (GIBOREAU *et al.*, 1994). A Figura 2.8 mostra um espectro mecânico completo para polímeros de alto peso molecular.

A influência da frequência oscilatória sobre o módulo de armazenamento e a viscosidade complexa, aumenta quando a concentração de biopolímeros, densidade de entrelaçamentos, ou desenvolvimento estrutural em solução diminuem. Em baixas frequências, ambos os módulos crescem com o aumento da frequência. $G'(\omega)$ permanece sempre menor que $G''(\omega)$, isto é, a resposta viscosa domina, indicando que as cadeias moleculares podem se desentrelaçar e rearranjar-se durante o longo período de oscilação. Neste caso, comportamento do escoamento é controlado pelo movimento translacional das macromoléculas. Em frequências intermediárias, G' torna-se maior que G'' , tornando-se relativamente constante, o que demonstra que os curtos períodos de oscilação não permitem o desentrelaçamento das moléculas, sendo assim, os entrelaçamentos desempenham o papel de zonas de junção intermoleculares temporárias. Uma nova inversão nas magnitudes é observada na região de transição e finalmente, quando o estado vítreo é atingido, G'' diminui e G' torna-se predominante.

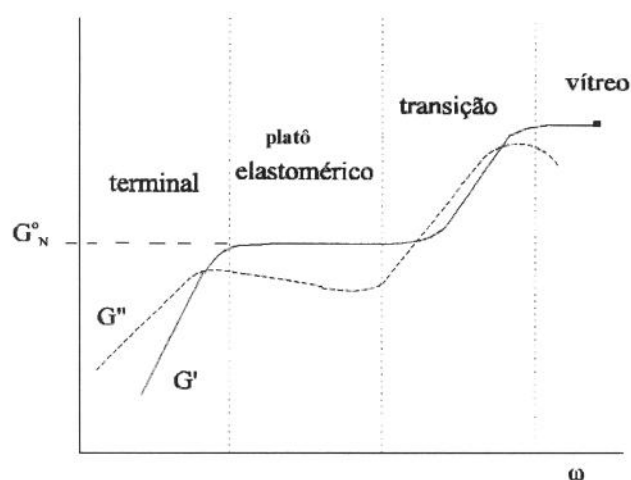


Figura 2.8 Espectro mecânico típico para sistemas poliméricos (Fonte: GRAESSLEY, 1984).

Estas regiões características podem ser associadas qualitativamente com diferentes tipos de respostas moleculares e aparecem com diferentes graus de definição e proeminência, dependendo do peso molecular do polímero, se está amorfo ou cristalino, acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea, e ainda concentrado ou diluído em algum solvente (GRAESSLEY, 1984; FERRY, 1980).

2.4.3 Modelos Analógicos

Uma aproximação clássica para a descrição da resposta dos materiais que apresentam propriedades viscoelásticas está baseada em analogias com a resposta de certos elementos mecânicos. Os modelos mecânicos unidimensionais consistem de molas e amortecedores arranjados em série, Modelo de Maxwell, ou em paralelo, Modelo de Kelvin-Voigt (Figura 2.9). A mola representa as características elásticas e os amortecedores, as características viscosas de um material viscoelástico.

G

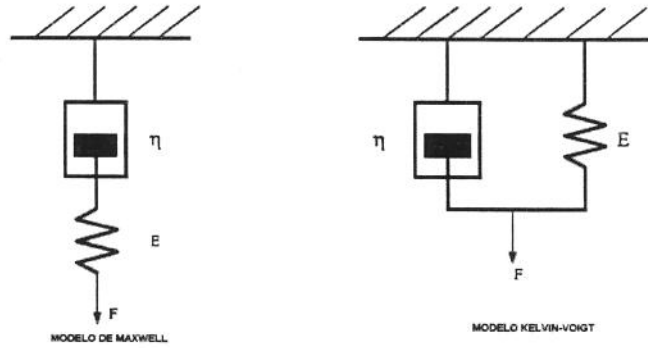


Figura 2.9 Diagrama esquemático dos modelos de Maxwell e Kelvin-Voigt.

a) Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell é comumente visualizado como uma combinação em série de uma mola hookeana de rigidez G , e um amortecedor newtoniano de viscosidade η . Quando um sistema é submetido a uma tensão (σ), a deformação total é a soma da deformação elástica da mola (γ_e) e da deformação do amortecedor (γ_v):

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (2.21)$$

Derivando a expressão anterior em relação ao tempo, obtém-se:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.22)$$

Agrupando os termos da equação anterior tem-se:

$$\sigma + \lambda \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.23)$$

onde λ é o tempo de relaxação definido como o quociente entre a viscosidade newtoniana e o módulo de elasticidade (G) (LAPASIN & PRICL, 1995).

Se $G \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$, trata-se de um fluido newtoniano e a velocidade de relaxação de tensões é infinita. Entretanto, para $\eta \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow \infty$, trata-se de um sólido hookeano, no qual não há relaxação de tensões.

b) *Modelo de Kelvin-Voigt*

Este modelo corresponde a uma mola disposta em paralelo com um amortecedor hidráulico. Neste caso, a deformação é a mesma para os dois elementos mecânicos e a tensão total é a soma da componente elástica (σ_e) e da componente viscosa (σ_v):

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (2.24)$$

podendo ser reescrita como:

$$\sigma/G = \tau \dot{\gamma} + \gamma \quad (2.25)$$

onde τ , (η/G) , é o tempo característico do material (tempo de retardação). Se $G = 0$ tem-se fluido newtoniano, enquanto $\eta = 0$, sólido hookeano.

c) *Modelo Generalizado de Maxwell*

É um dos modelos mais usados para descrever o comportamento de um material viscoelástico. Neste caso, faz-se a suposição que o fluido possui vários tempos de relaxação ao invés de um.

O modelo analógico correspondente consiste na disposição em paralelo de vários elementos individuais como descritos no modelo de Maxwell (vide Figura 2.10).

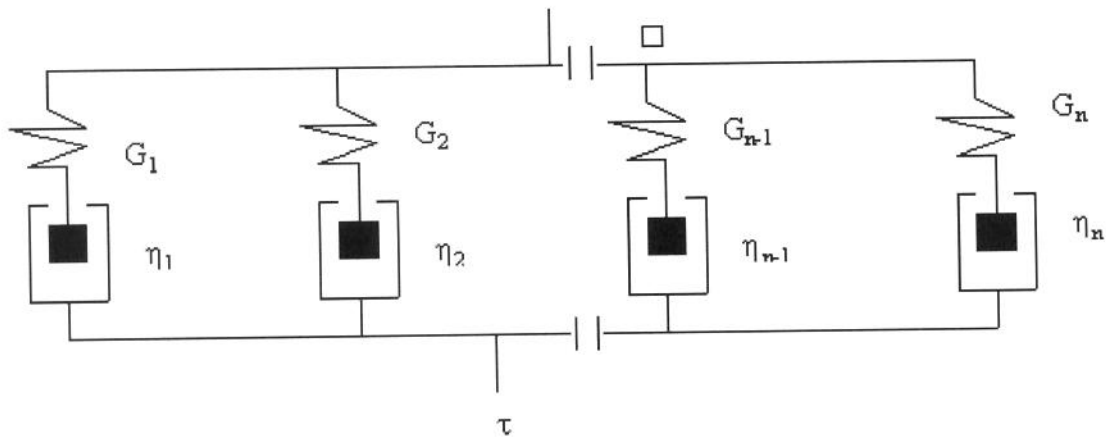


Figura 2.10 Diagrama esquemático do modelo de Maxwell Generalizado

A equação (2.23) é válida para cada elemento do sistema e pode ser representada por:

$$\sigma_i + \lambda_i \dot{\sigma}_i = \eta_i \dot{\gamma}_i \quad (2.26)$$

Se o sistema consta de n elementos, tem-se:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (2.27)$$

$$\eta_o = \sum_{i=1}^n \eta_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i G_i \quad (2.28)$$

Para o módulo de relaxação tem-se:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{\left(\frac{-t}{\lambda_i}\right)} \quad (2.29)$$

Além do módulo de relaxação, este modelo prediz outras funções viscoelásticas lineares. Assim, o módulo de cisalhamento complexo é dado por:

$$G^*(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j i \omega \lambda_j}{1 + i \omega \lambda_j} \quad (2.30)$$

sendo suas componentes:

$$G'(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j \omega^2 \lambda_j^2}{1 + \omega^2 \lambda_j^2} \quad (2.31)$$

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j \omega \lambda_j}{1 + \omega^2 \lambda_j^2} \quad (2.32)$$

2.5 Propriedades Reológicas: Efeito da Temperatura e Concentração

a) Temperatura

Os alimentos fluidos são sujeitos a diferentes temperaturas durante o processamento, estocagem, transporte e consumo. Por esta razão, as propriedades são estudadas em função

da temperatura. Em geral, o efeito da temperatura sobre a viscosidade (η), ou viscosidade aparente (η_a), determinada a uma taxa de deformação específica, pode ser expressa pela relação de Arrhenius:

$$\eta = A \exp(E_a / RT) \quad (2.33)$$

onde A é o parâmetro pré-exponencial, e η a viscosidade a uma temperatura específica, E_a é a energia de ativação (kJ/ gmol), R a constante dos gases (kJ/gmol K) e T a temperatura absoluta (K). De modo geral, quanto maior for a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (HOLDSWORTH, 1971). Para fluidos não newtonianos, além da viscosidade aparente a uma taxa de deformação específica, o índice de consistência do modelo de Ostwald-de-Waele pode ser ajustado em função da temperatura (RAO, 1986).

HOLDSWORTH (1971) examinou os dados publicados de energia de ativação referentes a viscosidades aparentes de polpas e sucos de frutas, e concluiu que quanto menor o valor do índice de comportamento do fluido (n), menor é o efeito da temperatura sobre a energia de ativação, isto é, menor a energia de ativação.

b) Temperatura-Concentração

Existem equações que combinam o efeito da temperatura e concentração, sendo as mais usadas:

$$\eta = a_1 c^{b_1} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.34)$$

$$\eta = a_2 \exp\left(\frac{E_a}{RT} + b_2 c\right) \quad (2.35)$$

onde a_i e b_i são constantes de ajuste. Estas equações foram aplicadas para descrever o efeito combinado de temperatura e concentração de diversos produtos alimentícios (RAO *et al.*, 1974; VITALI & RAO, 1984; IBARZ *et al.*, 1992a e 1992b).

2.6 Correlação entre Propriedades Reológicas Dinâmicas e em Estado Estacionário

a) Regra de Cox-Merz

A correlação entre propriedades reológicas dinâmicas e em estado estacionário tem sido investigada para dispersões de hidrocolóides alimentícios. O princípio de sobreposição de Cox-Merz (eq. 2.36), que prevê a coincidência entre os valores de viscosidade aparente em função da taxa de deformação em cisalhamento estacionário e de viscosidade complexa em função da frequência, foi confirmado experimentalmente para vários polímeros sintéticos (FERRY, 1980), bem como para a maior parte das soluções de biopolímeros (MORRIS *et al.*, 1981).

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (2.36)$$

Desvios da relação empírica de Cox-Merz foram encontrados para vários sistemas biopoliméricos. Usualmente esses desvios são associados com a alta densidade dos entrelaçamentos, como é o caso de amostras de galactomananas (MORRIS *et al.*, 1981; MILLS & KOKINI, 1984), ou por desenvolvimento de agregação intermolecular ou da estrutura em solução, como no caso da goma “Karaya” (MILLS & KOKINI, 1984), goma xantana (ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987), e dispersões de pectina de alto teor de metoxilação (SILVA *et al.*, 1992).

b) Superposição tempo-temperatura

O princípio de superposição tempo-temperatura ou método das variáveis reduzidas permite a ampliação da escala de frequência a uma determinada temperatura e baseia-se na suposição de que todos os tempos de relaxação possuem igual dependência da temperatura.

O deslocamento dos dados é efetuado a partir de um fator de correção da densidade com a temperatura, devido ao efeito da expansão térmica causada pela natureza entrópica da energia elástica armazenada, o que equivale a multiplicar os valores de G' e G'' por $(T_{ref}/T \rho)$. Além disso, a frequência vem multiplicada pelo fator a_T que é a razão entre os máximos tempos de relaxação a diferentes temperaturas e o máximo tempo de relaxação à temperatura de referência (SILVA *et al.*, 1994).

$$a_T = \frac{\eta_0 T_{ref} \rho_{ref}}{\eta_{0,ref} T \rho} \quad (2.37)$$

onde o subíndice está relacionado com a temperatura de referência, η_0 é a viscosidade newtoniana máxima, T é a temperatura absoluta e ρ é a densidade da solução.

CUNHA et al. (1997) observaram que a aplicabilidade deste método está associada à sistemas que possuem comportamento termoreologicamente simples, como é o caso das soluções aquosas de gomas, enquanto que para sistemas mais complexos, por exemplo polpa de morango com guar, a superposição das curvas foi inviável.

c) *Gráfico Cole-Cole*

O gráfico Cole-Cole é uma representação de $\eta''(\omega)$ em função de $\eta'(\omega)$ no plano complexo, e constitui um instrumento adicional para a caracterização do comportamento viscoelásticos de materiais diferentes, sendo possível distinguir soluções poliméricas de sistemas estruturados. Esse método gráfico pode ser mais sensível que o espectro mecânico convencional (G' ou $G'' = f(\omega)$) para as diferenças no comportamento viscoelástico de um polímero. No caso de soluções fracamente estruturadas obtém-se curvas semelhantes a um semi-círculo, que perde a forma e se torna mais aberta, quando esse mesmo sistema forma gel.

HAQUE et al. (1993) mostraram como derivados de celulose hidrofóbica alcançam uma gelatinização termoreversível com o aumento da temperatura, seguindo um processo de dois estágios, através da representação no gráfico Cole-Cole. NAKAMURA (1991, citado em PRICL & LAPASIN, 1995) apontou como a representação Cole-Cole preve a variação das propriedades mecânicas dinâmicas com as mudanças de temperatura para sistema aquoso de xantana.

2.7 Caracterização de Biopolímeros em Solução

2.7.1 Soluções diluídas

Soluções diluídas são sistemas onde as cadeias dissolvidas não interagem entre si, mas ocorrem somente interações hidrodinâmicas intramoleculares. Esta condição é obtida

para valores muito baixos de concentração de polímero (c), isto é, para c tendendo a zero. No caso de macromoléculas flexíveis, os novelos individuais são bem separados um do outro e são livres para moverem-se independentemente. Quando estes sistemas são cisalhados, o comportamento da molécula simples não é afetado pela presença de outra molécula, e a resposta reológica total da solução pode ser considerada como a soma das contribuições individuais de cada molécula. O aumento de c gradualmente, conduz à um aumento na probabilidade estatística de interações intermoleculares. A colisão entre moléculas torna-se mais frequente e causa a sobreposição ou interpenetração numa fração complexa.

2.7.2 Viscosidade intrínseca de soluções diluídas

Medidas de viscosidade de soluções poliméricas, além do interesse prático, fornecem informações valiosas para a caracterização molecular de polímeros. A viscosidade de soluções macromoleculares é influenciada por uma série de fatores, tais como tamanho e conformação da molécula, volume ocupado em solução, peso molecular e sua distribuição, concentração em polímero, flexibilidade da cadeia, temperatura e velocidade de cisalhamento empregadas para obtenção da medida (HARDING, 1998).

A viscosidade de soluções diluídas tem recebido um tratamento teórico considerável, pois permite o conhecimento do volume hidrodinâmico de um determinado polímero. Em termos práticos, o efeito do soluto macromolecular dissolvido/ disperso em solução é dado pela viscosidade relativa (η_{rel}) ou pela viscosidade reduzida (η_{red}) onde:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_s \quad (2.38)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.39)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = (\eta_{rel} - 1) / c \quad (2.40)$$

η é a viscosidade da solução (ou dispersão), η_s é a viscosidade do solvente e c é a concentração em % (p/v). O sistema de unidade C.G.S. é o mais usado, sendo que a unidade de η_{rel} é ml/g. Um termo relacionado é a viscosidade inerente (η_{inh}) que é definida por:

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / c \quad (2.41)$$

Por causa dos efeitos de não idealidade e/ou fenômenos associativos, ambas η_{red} e η_{inh} são dependentes da concentração. O limite quando a concentração tende a zero de ambas η_{red} e η_{inh} é definido como viscosidade intrínseca $[\eta]$, presumidamente assim nomeada por ser um fator intrínseco da macromolécula dissolvida ou dispersa. A viscosidade intrínseca é dependente do volume hidrodinâmico ocupado por unidade de massa da macromolécula, um parâmetro estrutural, interpretada em termos de conformação molecular, hidratação e flexibilidade das cadeias de polímeros em solução (HARDING, 1998).

Na caracterização de polímeros pode-se estimar o volume hidrodinâmico de uma molécula através da viscosidade intrínseca $[\eta]$, e assim obter informações de maneira indireta do seu peso molecular. A viscosidade intrínseca é comumente usada no estudo de alterações conformacionais de polímeros pela simplicidade da medida. Sua dimensão é de volume por unidade de massa (LAUNAY *et. al*, 1986).

Existem vários caminhos para a determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ para soluções diluídas (RAO,1992). As duas equações comumente empregadas para determinar $[\eta]$ de gomas alimentícias são as de Huggins (eq. 2.42) e Kraemer (eq. 2.43). Os valores de viscosidade intrínseca podem ser estimados pela extrapolação das curvas obtidas de η_{red} e η_{inh} em função da concentração, quando esta tende a zero.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (2.42)$$

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad (2.43)$$

onde K_H e K_K são as constantes de Huggins e Kraemer (adimensionais). K_H é uma medida das interações hidrodinâmicas entre macromoléculas, seu valor é característico de uma série homóloga de polímero num dado solvente. Essas duas constantes estão teoricamente relacionadas por: $K_H - K_K = 0,5$.

Experimentalmente K_H varia de 0,3 a 0,4 em solventes bons. Entretanto, outros valores podem ser observados. A constante de Huggins assume valores inferiores a 0,3 quando o polímero é submetido a altas taxas de deformação; geralmente em taxas de deformação maiores que 2000 s^{-1} . Valores maiores que 0,7 podem ser obtidos decorrentes

da presença de entrelaçamentos intermoleculares (“entanglements”) na solução polimérica (LAPASIN & PRICL, 1995).

No caso de soluções de gomas polieletrólitos, deve-se considerar a força iônica no cálculo da viscosidade intrínseca. A maioria dos biopolímeros carregados são polieletrólitos aniônicos, com grupos carboxílicos e sulfatos, como por exemplo, carragena, xantana, pectina e alginatos. Com todos os outros fatores mantidos constantes, os polieletrólitos terão conformação mais expandida do que os biopolímeros não iônicos devido às repulsões eletrostáticas intermoleculares que se desenvolvem entre as cargas iguais de grupos carregados. A intensidade das forças repulsivas dependem primeiramente do (i) número, posição e grau de dissociação de grupos ionizáveis, e (ii) da força iônica e a natureza dos íons da solução (SILVA & RAO, 1992).

No caso de polieletrólitos não neutralizados, a viscosidade reduzida aumenta consideravelmente com a diluição, o que torna impossível a extrapolação à concentração zero, para a obtenção da viscosidade intrínseca. O escoamento da solução na ausência de eletrólitos normalmente provoca deformações na capa de solvatação dos macroíons, com consequente dissipação de energia e aumento do volume hidrodinâmico. De modo semelhante, em regime não diluído, o choque entre estas partículas em escoamento pode ocasionar alterações na atmosfera iônica que as envolve. Em regime diluído, o grau de associações iônicas entre o polieletrólito e os íons de carga oposta torna-se menor. A carga líquida da cadeia de polímero aumenta e a expansão do macroion aumenta a viscosidade da solução. Estes fenômenos são chamados de efeitos eletroviscosos, e, via de regra, induzem a um aumento de viscosidade na solução de polieletrólitos. Em vista disso, a viscosidade intrínseca de um polieletrólito deve ser determinada apenas em soluções salinas, a fim de reduzir a um valor mínimo repulsões intra e intermoleculares. Nestas condições, as dimensões do novelo de uma molécula de polieletrólito são equivalentes àquelas de um novelo de polímero não iônico.

De maneira geral, os valores de viscosidade intrínseca de polissacarídeos são bastante elevados, quando comparados à maioria dos polímeros sintéticos de mesmo peso molecular, devido à flexibilidade baixa das cadeias de natureza glicídica. Fatores que aumentam o volume hidrodinâmico das macromoléculas, tais como a restrição da rotação

em torno de ligações covalentes e presença de cargas não neutralizadas na cadeia polimérica, tendem a aumentar a viscosidade de polímeros em solução. Os altos valores de viscosidade intrínseca tem sido atribuídos à restrição do movimento rotacional em torno da ponte de oxigênio em virtude do impedimento estérico entre unidades monossacarídicas adjacentes.

O efeito da temperatura sobre a viscosidade relativa de soluções poliméricas pode ser atribuído a dois aspectos principais: influência da temperatura no movimento browniano das partículas do sistema e na capacidade de agregação intermolecular. Para alguns polímeros, deve-se ainda considerar a existência de conformações ordenadas e desordenadas, que vão contribuir diferentemente para a viscosidade da solução, e que são promovidas pelas variações na temperatura.

Quanto ao efeito da concentração, a viscosidade em sistemas polímero-solvente aumenta rapidamente com a concentração em polímero, em virtude das interações intermoleculares e da formação de entrelaçamentos. Estudos viscométricos, realizados com gomas hidrossolúveis, demonstram que a variação da viscosidade específica, a baixas taxas de deformação, com a concentração apresenta uma quebra nítida de sua linearidade. A concentração na qual isto é observado é denominado concentração crítica (c^*). Acima deste valor crítico, os entrelaçamentos intermoleculares são significativos. O valor de c^* reflete o volume ocupado pelo novelo polimérico isolado.

A equação de Huggins que relaciona $\log \eta_{sp}$, à taxa de deformação zero, com o $\log$ de $c[\eta]$ evidencia também a mudança no comportamento viscométrico de polissacarídeos, com o aumento da concentração. Esta variação ocorre sempre em valores de η_{sp} próximos a 10 cP. A viscosidade de 10 cP significa a viscosidade máxima na qual os novos macromoleculares encontram-se ainda isolados.

O parâmetro $c^*[\eta]$ (“dimensionless coil overlap parameter”) é adimensional e pode ser definido como o volume total ocupado pelos novos poliméricos, isto é, $c^*[\eta]$ é a medida da fração de volume presente na solução. O parâmetro $c^*[\eta]$ é independente do tipo e peso molecular do polímero, e assume valores próximos a 4 para grande parte dos polissacarídeos, em conformação enovelada.

Galactomananas, como as gomas guar e de alfarroba, apresentam $c[\eta]$ inferior a 4. O desvio de comportamento destes polissacarídeos pode ser atribuído à formação de um certo número de entrelaçamentos intermoleculares, entre segmentos de cadeia de arranjo regular. Polissacarídeos em conformação ordenada (hélice simples ou conjugadas) apresentam também um valor de $c[\eta]$ menor que 4.

2.7.3 Correlações empíricas de $[\eta]$

A viscosidade intrínseca de um polímero depende de sua conformação e de seu peso molecular. É comprovado experimentalmente que a viscosidade intrínseca de compostos macromoleculares, em um dado solvente aumenta com o peso molecular. Esta relação constitui a base do método viscosimétrico para a avaliação do peso molecular de um polímero, a partir da equação de Mark-Houwink-Sakura (WANG et al. 2000).

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (2.44)$$

onde K e α são constantes a uma temperatura específica para um dado sistema polímero-solvente e dependem da flexibilidade do polímero. Para a maioria dos polímeros lineares flexíveis, o valor de α pode variar de 0,5 a 0,8. A rigidez da molécula contribui para valores de α superiores a 0,8. Se o polímero adota uma conformação mais compacta em solução, ou porque ele é altamente ramificado ou por causa de atrações segmento-segmento intramoleculares, α é usualmente pequeno. O parâmetro K é dependente predominantemente da geometria e das ligações interesídus dentro da cadeia de polímero (LAPASIN & PRICL, 1995). DOUBLIER & LAUNAY (1981) encontraram para α o valor de 0,98, aproximadamente, para sistemas aquosos de gomas guar e jataí.

A independência do expoente α com o peso molecular tem sido experimentalmente verificado para polímeros flexíveis sobre várias décadas de peso molecular, onde α torna-se uma função decrescente do peso molecular acima de um peso molecular crítico. Na Tabela 1 são dados os valores das constantes da equação (2.51) para guar e xantana

Tabela 2.2. Parâmetros de Mark-Houwink-Sakura

Biopolímero	$K \times 10^6$	α	Nota
Guar	7,76	0,98	
	380	0,723	
Xantana	170	1,14	$\Delta M_w = 0,31 - 7 \times 10^6$ (0,1 M NaCl)
		1,20	$M_w > 1,5 \times 10^5$ (0,01 M NaCl)
		1,32	$M_w < 1,5 \times 10^5$ (0,01 M NaCl)
		0,95	$M_w > 1,5 \times 10^5$ (0,01 M NaCl, 80°C)
	63	0,93	0,5% NaCl

(Fonte: LAPASIN & PRICL, 1995)

O comportamento reológico de polímeros altamente emaranhados é controlado pelos entrelaçamentos. Nesses casos, o peso molecular geralmente é muito alto e, acima de um valor de peso molecular crítico a relação entre a viscosidade newtoniana e o peso molecular é dada por um expoente de 3,4 (FERRY, 1980)

$$\eta_0 \propto M^{3,4} \quad (2.52)$$

Um grande número de modelos tem sido usado para deduzir a relação entre viscosidade intrínseca e peso molecular (LAUNAY *et al.*, 1986), incluindo o modelo de esfera equivalente (equação Flory-Fox), o modelo “random light” para moléculas de cadeia flexível, o modelo de cadeia “worm-like”, e a elipsóide de revolução e cilindro reto para moléculas rígidas alongadas. As diferenças encontradas entre os valores de viscosidade intrínseca dependem das características estruturais, tais como o peso molecular (comprimento da cadeia), diferentes graus de substituição e raio de giro.

2.8 Comportamento Reológico de Polpas de Frutas

As referências mais recentes relatam como principais fatores responsáveis pelo comportamento reológico dos produtos derivados de frutas: o tipo de fruta, o teor de sólidos como açúcares, pectina e fibras e a temperatura.

Como todos os produtos líquidos derivados de frutas são sistemas bifásicos compostos por partículas sólidas dispersas em um meio aquoso, o comportamento reológico destes sistemas também será influenciado pela concentração, composição química, tamanho, forma e distribuição das partículas que compõe a fase dispersa (COSTELL &

DURÁN, 1982). Estes autores afirmam que quanto maior o tamanho médio das partículas suspensas, menor será o valor do índice de comportamento e portanto o escoamento do purê de fruta será mais pseudoplástico.

VITALI *et al.* (1974) estudaram o comportamento de suco de maracujá a concentrações no intervalo de 15-33° Brix e temperaturas entre 20-50° C, usando um reômetro rotacional. O modelo de Ostwald-De-Waele determinou o comportamento reológico deste produto. Na temperatura de 21,6 °C e na concentração de 15,6 °Brix, os valores de K e n para este modelo foram 71 mPa.sⁿ e 0,74, respectivamente. A magnitude dos efeitos da temperatura e concentração sobre a viscosidade aparente foi encontrada ser dependente da taxa de deformação.

TANGLERTPAIBUL & RAO (1987) obtiveram curvas de escoamento de produtos concentrados a partir do suco de tomate, o qual foi produzido utilizando-se “finishers” com diferentes aberturas. Esses autores concluíram que o diâmetro na abertura do “finisher” afeta o tamanho das partículas e, conseqüentemente, a viscosidade do suco. Porém, observou-se que não necessariamente a tela de maior diâmetro foi o que resultou no concentrado mais consistente. Isto pode ser explicado pelo fato que as peneiras de menor diâmetro reduzem o tamanho das partículas do suco, entretanto, essas partículas menores podem aumentar a viscosidade do suco, devido à maior área superficial por elas ocupadas.

MONOHAR *et al.* (1990) estudaram o efeito das pectinas nas propriedades reológicas da polpa de manga, e chegaram à conclusão de que a remoção da pectina dessas fez com que o valor do seu coeficiente de consistência caísse drasticamente.

Nos estudos de LOZANO & IBARZ (1994), a reologia das polpas de pêssego e ameixa foi avaliada com praticamente os mesmos teores de sólidos solúveis, pectina e fibras. No entanto, diferenças entre os parâmetros tixotrópicos de ambas foram observadas, e tal diferença deve-se às diferentes estruturas microscópicas das duas frutas.

IBARZ *et al.* (1996) constatou comportamento newtoniano no suco comercial de maracujá (suco despectinizado e clarificado), a várias temperaturas. Segundo os autores, o teor insignificante de pectina no suco foi o responsável por tal comportamento.

GUERRERO et al. (1997) caracterizaram o escoamento de purê de banana conservado através de métodos combinados e armazenados a temperaturas de 5 e 25°C. O produto apresentou características tixotrópicas e pseudoplásticas, com tensão inicial definida e foi bem ajustada aos modelos de Weltmann e Herschel-Bulckley. Foi constatado também um importante efeito da temperatura nas propriedades de escoamento do purê.

ADORNO (1997) estudou a influência da temperatura (10 a 50 °C) e da concentração (10 a 40 °Brix) sobre as propriedades reológicas de suco de maracujá e determinou que o modelo de Herschel-Bulkley, foi o que melhor ajustou os dados experimentais. Os parâmetros σ_0 , K e n obtidos desses modelo para o suco a 10 °Brix e 20 °C foram 0,18 Pa; 4 mPa.sⁿ e 0,67 (0 – 200 s⁻¹), respectivamente. Para todas as temperaturas, σ_0 e K aumentaram com o aumento da concentração, enquanto n diminuiu com o aumento

PELEGRINE (1999) analisou o comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi (integral e centrifugada e despectinizada) e constatou que a presença da pectina exerce efeito crescente na viscosidade aparente com a taxa de deformação. Quanto aos sólidos em suspensão, verificou-se que a presença desses componentes modifica bastante o índice de consistência da polpa de manga e de abacaxi. Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo a pseudoplasticidade maior para as polpas integrais. A pseudoplasticidade é influenciada, em grande parte, pela presença de sólidos suspensos.

2.9 Referências Bibliográficas

- ABIA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. (1992) *Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos*. 5. rev. São Paulo: ABIA, v.1.
- ADORNO, R.A.C. Reologia de sucos de frutas tropicais: manga, maracujá, mamão e goiaba. Campinas, 1997, 178p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) – FEA, Universidade Estadual de Campinas
- ALLONCLE, M. & DOUBLIER, J.L. Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid and gels. **Food Hydrocolloids**, v.5, p.455-467, 1991.
- ASTARITA, G. The engineering reality of the yield stress. **Journal Rheological**, v.34, p.275-277, 1990.

- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. & PELEG, M. Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. **Journal of Texture Studies**, v.14, p.213-234, 1983.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., IBARZ, A. & PELEG, M. Propriedades reológicas de alimentos fluidos. Revisión. **Alimentaria**, p.39-89, 1993..
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., MA,L., KOKINI, J.L. & IBARZ, A. **The rheology of semi-liquid foods**, 1996, Campinas. Apostila do curso Tópicos especiais em Engenharia de Alimentos, Campinas: UNICAMP, 1996. 77 p.
- BARNES, H.A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscosimeters: its causes, character and cure. **Journal of Non Newtonian Mechanics**, v.56, p.221-251, 1995.
- BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K. () **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. 199 p.
- BOBBIO, F.O. & BOBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo: Varela 1989.
- BOBBIO, F.O. & BOBIO, P.A.. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela,1992.
- CARBONELL, E; COSTELL, E.; DURÁN, L. (1991) Rheological behaviour of sheared jams. Relation with fruit content. **Journal of Texture Studies**, 22, 33-43.
- CARRARO, A.F. & CUNHA, M.M. **Manual de exportações de frutas**. Brasília, DF: M.A.A.R.A - S.D.R Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura. p.254, 1994.
- CECCHI, H.M.; AMAYA, D.R. Carotenóides e valor de vitamina A em suco de maracujá processado. **Ciência e cultura**, v.33, n.1, p.72-76, 1981.
- CHARM, S.E. The direct determination of shear stress-shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. **Journal of Food Science**, v.28, p.107-113, 1962.
- CHENG, D.C-H Yield stress: a time-dependent property and how to measure it. **Rheologica Acta**, v.25, p.542-554,1986.
- CHOU, T.C., PINTAURO, N. & KOKINI, J.L. Conformation of citrus pectin using small amplitude oscillatory rheometry. **Journal of Food Science**, v.56, n.5, p.1365-1371, 1991.
- COSTEL, E.; DURÁN, L. Reología físico-química de los zumos y purés de fruta. **Revista Agroquímica Tecnología de Alimentos**, v.22, n.1, p.80-94, 1982
- DURÁN, L. & COSTELL, E. Rheology of apricot puree. Characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, v.13, p.43-58, 1982.
- CUI, W.; ESKIN, N.A.M.; BILIADERIS, C.G. & MAZZA, G. Sinergistic interactions between yellow mustard polysaccharides and galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p.123-127,1995.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. (1997) Análise da influência da pectina na viscoelasticidade de goma guar em polpa de morango. In: Workshop sobre Biopolímeros, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 114-118.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. Análise da viscoelasticidade de gomas guar e xantana em polpa de morango. In: Workshop sobre Biopolímeros, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 119-125, 1997.

- DOUBLIER, J.L. & LAUNAY, B. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum. **Journal Texture Studie**, v.12, p.151-172, 1981.
- FERNANDES P.B Influence of galactomannan on the structure and thermal behaviour of xanthan/galactomannan mixtures. **Journal of Food Engineering**, v.24, p.269-283, 1995.
- FERNANDES P.B., GONÇALVES, M.P. & DOUBLIER, J.L. Rheological description at the minimum gelling conditions of kappa-carrageenan/locust bean gum systems. **Food hydrocolloids**, v.8, n.3-4, 345-349, 1994.
- FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641 p.
- GALLEGOS, C "Rheology: Introductory , Concepts and Industrial Applications. Curso de Atualização do Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA - Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- GALLEGOS, C.; BERJANO, M.; GUERRERO, A.; MUNÓZ, J. & FLORES, V. Transient flow of mayonnaise described by a nonlinear viscoelasticity model. **Journal of Texture Studies**, v.23, p.153-168, 1992.
- GIBOREAU, A., CUVÉLIER, G. & LAUNAY, B. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v.25, p.119-137, 1994.
- GIL MADIEDO, J.M. Caracterización Reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación. Sevilla, 1996. 234 p. Tese de doutorado. Facultad de Química – Universidad de Sevilla .
- GLICKSMAN, M. **Gum technology in the food industry**. London: Academic Press, Inc., 1969.
- GRAESSLEY, W.W. **Viscoelastic and flow in polymers melts and concentrated solutions**. In **Physical properties of polymers**. eds. Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Madelkern, L.; & Koenig, J.L. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1984, p.97-153.
- GROSSO, C.R.F.; RAO, M.A. Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin+Ca²⁺ + sugar gels. **Food Hydrocolloids**, v.12, 357-363, 1998.
- GRUPO EXECUTIVO DE IRRIGAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA AGRICULTURA **Aspectos tecnológicos de alguns produtos agropecuários de interesse da área de irrigação do nordeste: maracujá**. Campinas. 1978. GEIDA - FCTPTA. 67p.
- GUERRERO, S.N.; ALZAMORA, S.M. Effect of pH, temperature, and glucose addition on flow behaviour of fruit purées: II. Peach, papaya and mango purées. **Journal of Food Engineering**, v.37, p.77-101, 1998.
- GUERRERO, S.N.; ALZAMORA, S.M.; GERSCHENSON, L.N. Flow behaviour of processed banana purée. **Food Science and Technology International**, v.3, p.103-111, 1997.
- HAQUE, A.; MORRIS, E.R. Thermogelation of methylcellulose. Parte I: molecular structures and processes. **Carbohydrate Polymers**, v.22, p.161-173, 1993.
- HARDING, S.E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. **Prog. Biophys. Molec. Biol.**, v.68, n.2-3, p.207-262, 1998.
- HERALD, C.T. (1982) Guar gum. In **Food Hydrocolloids**, ed. Glicksman, M. Boca Rota/ Flórida. CRC Press, Inc. 172-182, vol.III.

- HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v.2, n.4, p.393-418, 1971.
- HWANG, J. & KOKINI, J.L. Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. **Journal of Texture Studies**, v.22, p.123-167, 1991.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; EXPLUGAS, S. Rheological of clarified passion fruit juices. **Fruit Processing**, v.8, p.330-333, 1996.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S.; VICENTE, M. Rheological of clarified pear juice concentrates. **Journal of Food Engineering**, v.15, p.49-61, 1992a.
- IBARZ, A.; PAGÁN, J.; MIGUELSANZ, R. Rheological of clarified fruit juices. II. Blackcurrant juices. **Journal of Food Engineering**, v.15, p.63-73, 1992b.
- JACON, S.A.; RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; WALTER, R.H. The isolation and characterization of a water extract of konjac flour gum. **Carbohydrate Polymers**, v.20, p.35-41, 1993.
- KAR, F.; ARSLAN, N. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.40, p.285-291, 1999.
- KATZBAUER, K. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.81-84, 1997.
- KOKINI, J.L. & PLUTCHOK, G.J. Predicting steady and oscillatory shear rheological properties of CMC/guar blends using the Bird-Carreau constitutive model. **Journal of Texture Studies**, v.18, p.31-42, 1987.
- KOKINI, J.L., BISTANY, K.L. & MILLS, P.L. Predicting steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and carrageenan using the Bird-Carreau constitutive model. **Journal of Food Science**, v.49, p.1569-1572, 1984.
- LAPASIN, R. & PRICL, S. **Rheological of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**, Glasgow, Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, 1^a ed. 1995, 620p.
- LARA, J.C.; TOCCHINI, R.P.; HASHIZUME, T.; MEDINA, J.C. Processamento: produtos, caracterização e utilização. In: ITAL. **Maracujá**. Campinas: ITAL, 1980. Série Frutas Tropicais.
- LAUNAY, B., DOUBLIER, J.L., CUVELIER, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In **Function Properties of Foods Macromolecules**, eds. Mitchell, J.R. & Ledward, D.A. Elsevier Applied Science Publisher, New York. p. 1 – 78, 1986.
- LOPES, L.M.A. **Caracterização viscosimétrica de misturas das gomas xantana e guar**. Rio de Janeiro, 1989. p. 327. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LOZANO, J. E.; IBARZ, A. Thixotropic behaviour of concentrated fruit pulps. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.27, p.16-18, 1994.
- LUNDIN, L. & HERMANSSON, A.M. Supermolecular aspects of xanthan-locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.26, p.129-140, 1995.

- MA, L. & BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Review: rheological properties of food gums and food gum mixtures. **Revista Espanola de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.33, n.2, p.133-163, 1993.
- MEDINA, J.C; GARCIA; J.J.LM.; LARA, J.C.C.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V.A; CANTO, W.L. **Maracujá – da cultura ao processamento e comercialização**. Campinas: ITAL, 1980. (série frutas tropicais, n.6).
- MILLS, P.L. & KOKINI,J.L. Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. **Journal of Food Science**, v.49, p.1-4, 1984.
- MONOHAR, B.; RAMAKRISHNA, P.; RAMTEKE, S. Effect of pectin content on flow properties of mango pulp concentrates. **Journal Texture Studies**, v.21, p.179-190, 1990.
- MORRIS, E.R.; CUTLER, A.N.; MURPHY, S.B. & REES, D.A. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.1, p.5-21, 1981.
- PELEGRINE, D.H. **Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi**. Campinas, 1999. 114 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - FEA, Universidade Estadual de Campinas.
- PETTIT, D. **Xanthan gum**. In **Food Hydrocolloids**, Flórida: ed. Glicksman, M. Boca Rota/ CRC Press, Inc. vol.II., 1982, p.127-149,
- RAO, M.A. **Propriedades Reológicas dos Alimentos**. Curso de Atualização do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da Universidade de São Paulo, out. 1996.
- RAO, M.A. Measurement of viscoelastic properties of fluid and semisolid foods. In **Viscoelastic Properties of Foods**, London/ New York: eds. Rao, M.A. & Steffe, J.F. Elsevier Applied Science. 1992, p. 207-231.
- RAO, M.A. Rheological properties of fluid foods. In **Engineering Properties of Foods**, New York: eds M.A. Rao & S.S.H. Rizvi. Marcel Dekker, Inc., 1986, p.1-48.
- RAO, M.A. Rheology of liquid foods - a review. **Journal of Texture Studies**, v.8, n.2, p.257-282, 1977.
- RAO, M.A.; PALOMINO, L.N. & BERNHARDT, L.W. Flow properties of tropical fruit purees. **Journal of Food Science**, v.39, v.160-161, 1974.
- RICHARDSON, P.H.; WILLMER, J.; FOSTER, T.J. Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.339-348, 1998.
- RIGHETTO, A.M. **Estabilidade físico-química e sensorial de suco de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), puro e adoçado, congelado**. Londrina, 1996. Dissertação (Mestrado, Centro de Ciências Agrárias). Universidade Estadual de Londrina.
- ROCHEFORT, W.E. & MIDDLEMAN, S. Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. **Journal of Rheology**, v.31, n.4, p.337-369, 1987.
- SARAVACOS, G.D Effect temperature on viscosity of fruit and purées. **Journal of Food Science**, v.35, p.123-125, 1970.
- SARAVACOS, G.D. Tube viscometry of fruit purees and juices. **Food Technology**, v.22, p.1585-1592, 1968.

- SARAVACOS, G.D.; KOSTAROPOULOS, A.E. Transport properties in processing of fruit and vegetables. **Food Technology**, p.99-105, 1995.
- SILVA, J.A., & RAO, M.A. Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In **Viscoelastic Properties of Foods**, London/ New York: eds. Rao, M.A. & Steffe, J.F. Elsevier Applied Science. 1992, p. 207-231.
- SILVA, J.A., GONÇALVES, M.P. & RAO, M.A. Rheological properties of high-methoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. **Journal Food Science**, v.57, n.2, p.443-448, 1992.
- SILVA, J.A., GONÇALVES, M.P. & RAO, M.A. Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. **Journal Food Engineering**, v.18, p.211-228, 1993.
- SILVA, J.A.L.; GONÇALVES, M.P. & RAO, M.A. Influence of temperature on the dynamic and steady-shear rheology of pectin dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v.23, p.77-87, 1994.
- SOUTHWICK, J.C.; JAMIESON, A. M. & BLACKWELL, J. Conformation of xanthan dissolved in aqueous urea and sodium chloride solutions. **Carbohydrate Research**, v.99, p.117-127, 1982.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**., Michigan: 2^a ed, Freeman Press. 1996, 418 p.
- TAKO, M. Synergistic interaction between xanthan and konjac - glucomannan in aqueous media. **Biosciences Biotechnology and Biochemistry**, v.56, p.1188-1192, 1992.
- TANGLERTPAIBUL, T. & RAO, M.A. Intrinsic viscosity of tomato serum as affected by methods of determination and methods of processing concentrates. **Journal of Food Science**, v.52, n.6, p.1642-1645, 1987.
- VITALI, A.A. & RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v.49, p.882-888, 1984.
- VITALI, A.A.; ROIG, S.M. & RAO, M.A. Viscosity behaviour of concentrated passion fruit juice. **Confructa**, v.19, n.5, p.201-206, 1974.
- WANG, Q.; ELLIS, P.R.; ROSS-MURPHY, S.B. The stability of guar gum in aqueous system under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v.14, n.2, p.129-134, 2000.
- WHISTLER, R.L.; HYMOWITZ, T. **Guar: Agronomy, production, Industrial Use and Nutrition**. Indiana: purdue university Press, 1979, 124p.
- WHITCOMB, P.J. & MACOSKO, C.W. Rheology of xanthan gum. **Journal of Rheology**, v.22, n.5, p.493-505, 1978.
- YOO,B., FIGUEIREDO, A.A.; RAO, M.A. Rheological properties o mesquite seed gum in steady and dynamic shear. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.27, p.151-157, 1994.

Capítulo 3 - PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GUAR E XANTANA EM POLPA DE MARACUJÁ

3.1. Introdução

O conhecimento das propriedades de escoamento de polissacarídeos dispersos em soluções aquosas é importante na caracterização desses materiais para seu uso na indústria de alimentos em diversos setores, principalmente em produtos lácteos, congelados, pratos prontos e preparados em pó. A função desses ingredientes é melhorar as propriedades funcionais dos alimentos, atuando como agente gelificante ou apenas espessante, estabilizando emulsões, incorporando ar ou substituindo um componente como a gordura (SAVAGE, 2000; GIBOREAU et al., 1994). Muitos não são metabolizados e seus valores calóricos são baixos, sendo assim úteis no desenvolvimento de produtos “diet”. Pequenas quantidades dessas macromoléculas podem afetar drasticamente as propriedades reológicas do meio alimentício no qual elas são adicionadas (KOKINI et al., 1984).

As propriedades reológicas de soluções poliméricas dependem do peso molecular e de sua distribuição, da forma e conformação que suas moléculas adotam no solvente, sendo que no caso de alimentos e bebidas, o solvente é uma solução aquosa de outros solutos. Assim sendo, as soluções de gomas são dispersões e/ou agregados de moléculas hidratadas e seu comportamento reológico também é função da flexibilidade da cadeia

macromolecular, da concentração do polímero e das condições de medidas tais como temperatura e taxa de deformação (BRISCOE et al., 1998).

As interações das cadeias de polímero com outras moléculas de soluto e solvente possivelmente existentes no sistema aquoso, como as interações polímero-polímero e polímero-solvente, dependem da natureza dos monossacarídeos (monômeros) que constituem a macromolécula e da forma como eles estão ligados, ou seja, da estrutura primária. Além desta, em solução, os polissacarídeos podem assumir estruturas secundárias, tais como hélices, e estruturas terciárias e quaternárias, formadas pela união destas hélices (LAPASIN & PRICL, 1995).

A estrutura rígida da xantana, causada pela presença das ligações β (1 $\rightarrow$ 4), e a natureza específica das ramificações podem explicar o seu comportamento reológico, que é diferente dos outros polissacarídeos aniônicos (MORRIS et al., 1983). As características mais representativas do escoamento de soluções de goma xantana são: alta pseudoplasticidade, inclusive a baixas concentrações, alta resistência à degradação por cisalhamento, excelente estabilidade térmica em meios ácido ou alcalino (pH entre 1,5 a 13), compatibilidade e estabilidade com a maioria dos íons metálicos e capacidade de gelificar quando misturada com certos polissacarídeos de origem vegetal, também não gelificantes (LAPASIN & PRICL, 1995).

Estas propriedades são devidas não só à capacidade de agregação e à forma de bastão rígido que as moléculas apresentam em solução, mas também às diferentes conformações que a xantana pode assumir em solução. Esse polissacarídeo apresenta uma temperatura característica de transição conformacional (T_m), com uma conformação desordenada acima de T_m e uma conformação ordenada (“hélice”) abaixo de T_m . A concentração e a natureza do íon presente na solução podem influir no valor de T_m (BRESOLIN et. al., 1999, YELAMPIEVA et. al., 1999).

ROCHEFORT & MIDDLEMAN (1987) determinaram através de medidas dinâmicas com xantana que existe uma transição conformacional em temperaturas de aproximadamente 50-60° C em soluções com baixa concentração de sal, e que esta transição se desloca para temperaturas maiores ($T > 80^\circ$ C) em alta concentração de sal. Na conformação ordenada, as ramificações envolvem e, conseqüentemente, protegem a cadeia

principal. Esse arranjo estrutural é portanto, responsável pela elevada estabilidade à degradação, característica desse polissacarídeo.

O aquecimento de soluções de xantana, normalmente acima de 60°C, ou a dissolução do polissacarídeo em água destilada, propicia a quebra de interações entre as cadeias laterais e o esqueleto polimérico. A estrutura assim constituída confere à molécula uma pequena flexibilidade e caracteriza a conformação desordenada (NORTON et al., 1984). O aumento do volume hidrodinâmico, decorrente do afastamento das ramificações em relação à cadeia principal, faz com que a viscosidade do polissacarídeo em conformação desordenada torne-se maior (MORRIS et al., 1983)

As galactomanas em solução não alteram sua rotação ótica quando submetidas a variações de temperatura, o que sugere que estes polissacarídeos não apresentam conformações diferentes. Às galactomanas é atribuída uma estrutura tipo “fita”, relativamente estendida e flexível, e considera-se que a presença de grupos D-galactose não afeta a conformação da cadeia principal (NOBLE et al., 1986). A existência de forma agregada em solução, como no caso da xantana, também interfere na obtenção do peso molecular das galactomanas. A formação de agregados em galactomanas, pela associação lateral dos segmentos moleculares, ocorre sempre através das regiões não substituídas da cadeia principal (NEUKOM, 1982). Devido à natureza não iônica da goma guar, sua viscosidade é praticamente constante dentro de uma ampla faixa de pH (WANG et al., 2000; HERALD, 1982).

Propriedades reológicas de goma alimentícias e de suas misturas dispersas em água foram extensivamente estudadas em estado estacionário (PASTOR et al., 1996; SILVA et al., 1994; HOLME et al., 1988, KOKINI et al., 1984; MORRIS et al., 1981; WHITCOMB & MACOSKO, 1978) e em cisalhamento oscilatório (MA & BARBOSA-CÁNOVAS, 1997, SILVA et al., 1994; RICHARDSON et al., 1989; CUVELIER & LAUNAY, 1986 ; ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987, FERNANDES et al., 1994; TAKO, 1992; KOKINI & PLUTCHOK, 1987). Entretanto, pouco trabalho foi feito para entender o comportamento desses biopolímeros dispersos em sistemas mais complexos, como exemplo, polpas de frutas.

O objetivo desse estudo foi caracterizar dois polissacarídeos diferentes, guar (polissacarídeo neutro) e xantana (polieletrólito), dispersos em polpa de maracujá, com base em suas propriedades em cisalhamento oscilatório e estacionário. Os efeitos da temperatura e da concentração desses biopolímeros sobre as propriedades reológicas e viscoelásticas dessas amostras foram verificadas. A influência da temperatura sobre essas propriedades é interessante para estudar a estabilidade de produtos formulados. Os resultados foram analisados com teorias da ciência de polímeros, dando ênfase à aplicação do modelo de Maxwell generalizado, para a caracterização do comportamento viscoelástico dos biopolímeros, a aplicabilidade da regra de Cox-Merz e do princípio de sobreposição tempo-temperatura. Nos dados obtidos por cisalhamento estacionário foram testados alguns modelos reológicos (Ostwald-de Waele, Herschel Bulkley e Cross).

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Material

3.2.1.1 Maracujá

Usaram-se maracujás (*Passiflora edulis f. flavicarpa* degener) maduros doados pela Cooperativa de Agricultores de Marília/SP e processados em polpa na Planta Piloto da Tecnologia (DTA/ Unicamp), de acordo com o item 3.2.2.1

3.2.1.2 Gomas

Gomas guar e xantana em pó, cedidas pela empresa Start & Arty (Campinas/SP) foram usadas. Estas foram empregadas na proporção de 0,3, 0,7 e 1% (p/p) em relação à polpa de maracujá. O boletim analítico dos polissacarídeos, fornecido pela empresa, é mostrado no Anexo 1.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Preparação das amostras

O fluxograma de operações utilizadas na preparação das amostras está apresentado na Figura 3.1. Os frutos foram selecionados manualmente, com a finalidade de eliminar frutos verdes e deteriorados. Na sequência, os frutos, lavados em água potável com hipoclorito de sódio (40mL/20 L de água), foram cortados ao meio, despulpados manualmente e passados por um “finisher” com abertura de 0,5 mm de diâmetro. Em seguida, a goma guar ou xantana foi misturada com a polpa de fruta em um multiprocessador, sendo que posteriormente toda a suspensão foi homogeneizada com auxílio de um agitador tipo hélice (1750 rpm) durante uma hora. Foram preparadas amostras com três concentrações diferentes de goma (0,3, 0,7 e 1% em peso de goma/peso de polpa), além de amostras de polpa de maracujá adicionada de sacarose (3:1) e de polpa integral, para controle. A goma em pó e a polpa de fruta foram pesadas em balança analítica e semi analítica, respectivamente, na quantidade necessária para cada concentração.

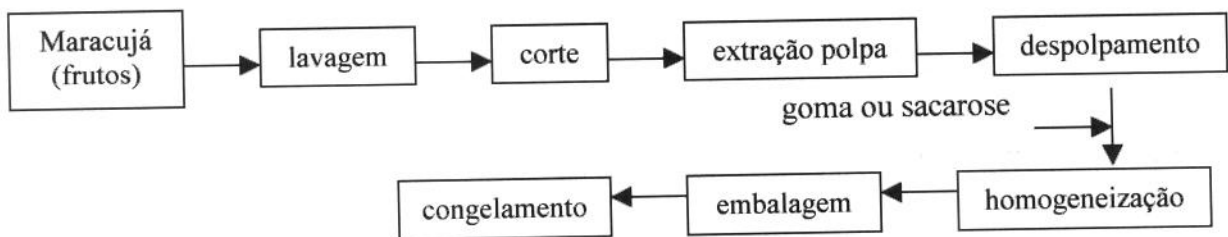


Figura 3.1 Fluxograma para obtenção de polpa de maracujá congelada sem e com aditivos (sacarose ou gomas)

Após a mistura com gomas, as polpas foram acondicionadas em embalagens plásticas de polietileno com dimensões de 15 x 20 cm, que quando cheios adquiriram o formato de uma placa com espessura de 1 cm, aproximadamente, facilitando o congelamento.

O congelamento foi feito a -35°C por 15 min em túnel construído pelo laboratório de Refrigeração do Departamento de Engenharia de Alimentos e as amostras ficaram estocadas por aproximadamente 1 ano a -18°C , em “freezer” comercial.

No decorrer do texto as amostras serão designadas como Ma, MaA, MaG e MaX para polpa de maracujá integral, polpa de maracujá com sacarose, polpa de maracujá com guar e polpa de maracujá com xantana, respectivamente. No caso das amostras com polissacarídeos, a concentração será acrescentada após a letra da goma, ou seja, MaG0,3 e MaX0,3, representam as amostras com 0,3% (p/p); MaG0,7 e MaX0,7, com concentração de 0,7% (p/p); MaG1 e MaX1, com concentração de 1% (p/p).

3.2.2.2 Análises físicas e químicas

Umidade, acidez total (% de ácido cítrico), pH, açúcares redutores e totais, pectina (como pectato de cálcio), proteínas e lipídeos foram determinados na polpa de maracujá de acordo com os métodos apresentados por RANGANNA (1977). O conteúdo de sólidos solúveis foi medido usando um refratômetro (marca *Zeiss*) e expresso em °Brix. Um pHmetro *Analyser 300*, calibrado com soluções padrões de pH 7,0 e 4,0, foi usado nas medidas de pH. As análises foram realizadas em triplicatas e no caso da pectina, duplicata. Os métodos analíticos se apresentam descritos no Anexo 1.

A medida experimental de atividade de água das amostras foi feita em um higrômetro Aqua-Lab digital, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., EUA), acoplado a um banho termostático para manter constante a temperatura ($25 \pm 0,3$ °C) durante as medidas, que foram realizadas em triplicatas.

3.2.2.3 Medidas reológicas

Ensaio estacionários e oscilatórios foram realizados para determinar as curvas de escoamento e as propriedades viscoelásticas das amostras. As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500 (TA Instruments, Inglaterra), computadorizado, pertencente ao laboratório de Engenharia de Processos (DEA/ Unicamp), que está esquematizado na Figura 3.2. As geometrias usadas foram: cilindros concêntricos (32 cm de altura; 13,83 cm e 15 cm de diâmetro interno e externo, respectivamente) para análises de Ma, MaA e MaG0,3 e cone-placa (2° e 6 cm de diâmetro) para as demais condições.

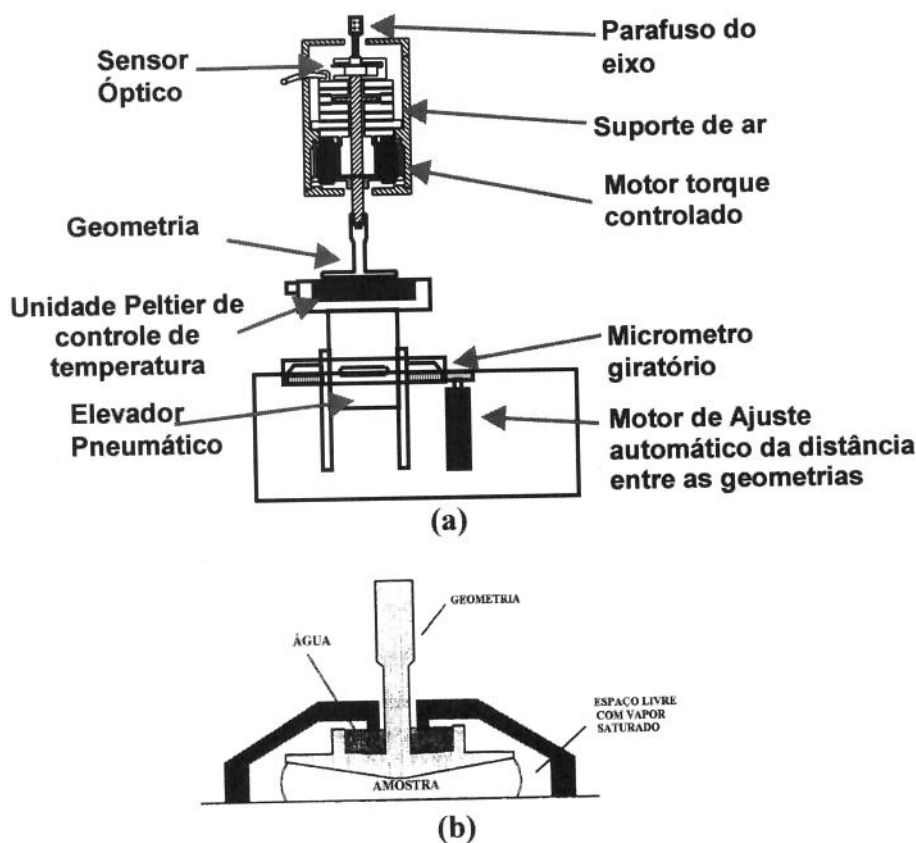


Figura 3.2 Desenho esquemático: (A) Reômetro Carri-Med CSL² 500 ; (B) geometria cone-placa

A temperatura de análise foi mantida constante através de um sistema “peltier” instalado na placa inferior, para geometria cone-placa. No caso de cilindros concêntricos, usou-se um banho termostático acoplado ao cilindro inferior.

Um sistema de proteção (Fig. 3.2.b) foi colocado sobre a geometria superior para prevenir a evaporação do solvente e consequentemente evitar ressecamento das amostras nas bordas da geometria, principalmente nos experimentos a 35°C.

Nos ensaios estacionários, a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação foi obtida usando-se um programa de tensão controlada, onde foram impostas três rampas crescentes e decrescente para a obtenção do intervalo de 0-100 s⁻¹, com duração de 2 minutos cada.

Para realização dos ensaios dinâmicos, determinou-se previamente, a região de viscoelasticidade linear, realizando-se uma varredura de tensão de cisalhamento a frequência constante de 3,6 rad/s. No âmbito da viscoelasticidade linear, os valores de tensão e deformação estão relacionados linearmente. Em seguida, foram feitos experimentos de varreduras de frequências no intervalo de 0,063 a 62,3 rad/s, com um valor de tensão dentro da região linear. As varreduras de frequências foram feitas sempre com o maior valor possível de tensão dentro da linearidade, pois assim se minimizam os problemas referentes à sensibilidade do equipamento. Além disso, em frequências mais altas poderia aparecer o fenômeno de ressonância em amostras de baixa viscosidade, proporcionando dados não confiáveis (FERRY, 1980). Os módulos de estocagem (G') e dissipação (G''), viscosidade complexa (η^*) e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) foram determinados em função da frequência.

Os testes oscilatórios foram realizados a 5, 20 e 35°C, enquanto que as curvas de escoamento foram obtidas a sete temperaturas diferentes: 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

3.2.2.4 Análise dos dados

As curvas de escoamento obtidas foram ajustadas aos modelos de Ostwald-De-Waele (Equação 2.5), Herschel-Bulkley (Equação 2.7) e Cross (Equação 2.8). Nos ensaios dinâmicos, usou-se o modelo de Maxwell generalizado (Equações 2.31 e 2.32).

Os modelos foram ajustados aos dados com o auxílio do software Estatística (Statsoft, v.5.0). Em todas as modelagens realizadas, foram determinados e analisados os seguintes parâmetros de ajuste: coeficiente de correlação (R^2) e o qui-quadrado (χ^2), sendo definidos pelas equações abaixo:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \pm \sqrt{\frac{\sum (y_{pre} - \bar{y})^2}{\sum (y_{obs} - \bar{y})^2}} \quad (3.1)$$

$$\chi^2 = \sum (y_{obs} - y_{pre})^2 \quad (3.2)$$

onde SQR: soma quadrática da regressão; SQT: soma quadrática total; y_{pre} : valores previsto pelo modelo; y_{obs} : valores observados experimentalmente.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Composição dos sistemas

Os resultados das análises físicas e químicas das amostras usadas nos ensaios reológicos são mostrados na Tabela 3.1, onde se pode observar que a quantidade de goma adicionada à polpa de maracujá integral não alterou os valores obtidos nas determinações físicas e químicas realizadas. A adição de sacarose (25%) à polpa alterou os valores de atividade de água (a_w), umidade e sólidos solúveis, como era esperado. A determinação de pectina pelo método de Carré & Haynes (RANGANNA, 1977) para as amostras com goma (xantana ou guar) não foi possível devido a limitações técnicas (etapas de ebulição e filtração). No caso de polpa integral, observou-se uma concordância dos resultados, de uma forma geral, como os apresentados na bibliografia (RIGHETTO, 1996).

Na Tabela 3.1 é interessante notar o baixo valor de pH, característico dessa polpa, o que dificulta crescimento de microrganismos. O valor do pH também interfere na dissolução de polissacarídeos. As gomas guar e xantana são estáveis no pH do meio dispersante e no intervalo de temperatura estudado. Porém, em condições de elevada acidez ($\text{pH} < 2$) e temperaturas superiores a 50°C , a guar tem susceptibilidade à degradação (WANG et al., 2000), enquanto que a xantana é extremamente estável nessa situação (LAPASIN & PRICL, 1995; BEMILLER et al., 1996).

3.3.2 Cisalhamento em estado estacionário

3.3.2.1 Curva de Escoamento

Os modelos reológicos Ostwald-de-Waele (Lei da potência) e Herschel-Bulckey foram ajustados aos dados experimentais obtidos para todas as amostras e o modelo de Cross foi usado somente para os sistemas com biopolímeros (guar ou xantana). Os parâmetros de escoamento relativos a esses modelos são mostrados nas Tabelas 3.2 a 3.6 e os ajustes matemáticos são apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4. Todos os sistemas estudados não mostraram tixotropia.

Tabela 3.1 Resultados das determinações físicas e químicas da polpa de maracujá com e sem aditivos (sacarose ou polissacarídeos)

Análises	Amostras							
	Ma	MaA	MaG0,3	MaG0,7	MaG1	MaX0,3	MaX0,7	MaX1
% Sólidos Solúveis	11,8	31,0	12,4	12,6	12,6	12,0	12,2	12,2
% Umidade	85,0	68,2	84,7	84,8	84,4	85,0	85,0	84,9
% Açúcares totais	5,70	23,01	5,68	6,19	6,55	6,03	6,16	6,39
% Açúcares redutores	2,46	2,11	2,66	2,44	2,37	2,55	2,35	2,30
% Acidez (ac. Cítrico)	4,33	4,03	4,29	3,90	4,00	3,98	3,88	3,90
% gordura	0,19	0,17	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18
% proteína	1,12	1,14	1,12	1,12	1,12	1,12	1,13	1,14
% cinzas	0,52	0,55	0,53	0,54	0,53	0,52	0,56	0,56
% fibras	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10	0,11	0,12	0,12
% pectina	0,47	0,49	*	*	*	*	*	*
pH	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	2,9
A _w	0,98	0,96	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

(*) valores não determinados

base de cálculo:100g de amostra (polpa + aditivo)

Tabela 3.2 Parâmetros de modelos reológicos para as amostras Ma e MaA a diferentes temperaturas

Amostra	T (°C)	Ostwald de Waele				Herschel-Bulckey				
		K (mPas ⁿ)	n	R ²	X ²	σ ₀ (mPa.)	K (mPa.s ⁿ)	n	R ²	X ²
Ma	5	50,25	0,71	0,997	0,02	50,3	32,5	0,80	0,998	0,02
	10	44,89	0,71	0,997	0,02	47,3	28,9	0,80	0,998	0,01
	15	41,97	0,71	0,996	0,02	60,8	26,2	0,80	0,997	0,01
	20	35,88	0,71	0,994	0,03	65,0	23,8	0,80	0,998	0,01
	25	32,65	0,71	0,991	0,03	54,0	20,3	0,80	0,995	0,01
	30	28,74	0,71	0,993	0,02	47,8	17,9	0,80	0,996	0,01
	35	26,88	0,71	0,993	0,02	38,8	16,9	0,80	0,995	0,01
MaA	5	121,62	0,68	0,999	0,05	72,7	95,0	0,73	0,999	0,03
	10	106,19	0,68	0,999	0,04	64,5	80,8	0,73	0,999	0,02
	15	91,37	0,68	0,998	0,06	70,5	71,4	0,73	0,998	0,03
	20	81,98	0,68	0,998	0,02	47,2	63,7	0,73	0,999	0,02
	25	74,11	0,68	0,998	0,02	37,4	59,1	0,73	0,999	0,02
	30	69,70	0,68	0,997	0,03	70,3	51,9	0,73	0,998	0,02
	35	63,45	0,68	0,996	0,04	61,4	48,3	0,73	0,998	0,08

T: Temperatura

Tabela 3.3 Parâmetros de modelos reológicos para MaG a diferentes temperaturas

C (%p/p)	T (° C)	Ostwald-de-Waele				Herschel-Bulckey				
		K (Pa.s ⁿ)	N	R ²	X ²	σ ₀ (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	X ²
0,3	5	0,93	0,50	0,999	0,36	-0,30	1,11	0,48	0,999	0,05
	10	0,89	0,50	0,999	0,39	-0,31	1,08	0,46	0,999	0,07
	15	0,75	0,51	0,999	0,22	-0,26	0,97	0,47	0,999	0,05
	20	0,66	0,52	0,999	0,14	-0,24	0,85	0,47	0,999	0,04
	25	0,55	0,53	0,999	0,08	-0,14	0,63	0,51	0,999	0,04
	30	0,47	0,54	0,999	0,07	-0,06	0,47	0,54	0,999	0,06
	35	0,42	0,54	0,999	0,05	-0,02	0,48	0,53	0,999	0,05
0,7	5	7,53	0,34	0,984	137	-9,31	17,1	0,20	0,999	2,98
	10	6,38	0,35	0,987	99,0	-7,90	14,1	0,22	0,999	2,35
	15	5,40	0,38	0,989	68,7	-6,74	11,9	0,24	0,999	2,32
	20	4,15	0,42	0,991	48,6	-2,82	6,83	0,33	0,999	5,38
	25	3,40	0,44	0,993	31,1	-1,53	4,77	0,37	0,998	7,05
	30	2,63	0,46	0,996	9,50	-1,86	3,86	0,39	0,999	1,81
	35	2,27	0,47	0,997	7,26	-1,51	3,25	0,41	0,999	1,78
1,0	5	19,58	0,29	0,974	1225	-57,8	80,4	0,08	0,999	34,2
	10	18,11	0,28	0,960	1133	-44,6	64,6	0,10	0,999	32,8
	15	16,42	0,30	0,966	954	-34,5	52,4	0,13	0,998	31,1
	20	15,42	0,32	0,971	879	-24,5	41,2	0,16	0,998	41,5
	25	12,68	0,34	0,974	670	-17,5	30,8	0,19	0,998	45,2
	30	9,78	0,38	0,979	457	-8,0	18,2	0,27	0,997	69,0
	35	8,27	0,40	0,982	321	-5,3	13,8	0,30	0,996	65,9

Tabela 3.4 Parâmetros de modelos reológicos para MaX a diferentes temperaturas

C (%p/p)	T (° C)	Ostwald-de-Waele				Herschel-Bulckey				
		K (Pa.s ⁿ)	N	R ²	X ²	σ ₀ (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	X ²
0,3	5	1,21	0,37	0,999	0,44	0,10	1,12	0,38	0,999	0,42
	10	1,05	0,37	0,999	0,22	0,09	1,00	0,38	0,999	0,17
	15	0,95	0,37	0,999	0,16	0,07	0,89	0,38	0,999	0,23
	20	0,83	0,37	0,999	0,09	0,05	0,78	0,38	0,999	0,10
	25	0,76	0,37	0,999	0,10	0,04	0,75	0,38	0,999	0,12
	30	0,70	0,37	0,999	0,08	0,04	0,67	0,38	0,999	0,11
	35	0,67	0,36	0,999	0,06	0,04	0,62	0,38	0,999	0,08
0,7	5	8,57	0,22	0,999	1,96	1,65	7,05	0,25	0,999	0,40
	10	8,23	0,22	0,999	1,48	1,70	6,68	0,25	0,999	0,29
	15	8,01	0,21	0,999	1,60	1,84	6,32	0,25	0,999	0,32
	20	7,80	0,21	0,998	1,53	1,73	6,00	0,25	0,995	0,54
	25	7,35	0,21	0,999	1,28	1,36	5,92	0,25	0,998	3,41
	30	7,18	0,22	0,999	7,56	0,84	6,00	0,25	0,994	14,55
	35	6,30	0,23	0,999	6,07	0,60	5,58	0,25	0,994	13,45
1,0	5	20,61	0,16	0,998	17,56	2,69	18,27	0,18	0,998	15,90
	10	19,91	0,16	0,998	16,70	2,63	17,55	0,18	0,998	13,70
	15	19,44	0,16	0,998	15,07	2,46	16,17	0,18	0,998	9,77
	20	18,96	0,16	0,998	9,24	2,33	16,14	0,18	0,998	8,97
	25	18,78	0,16	0,998	18,92	2,26	16,67	0,18	0,999	6,68
	30	18,71	0,16	0,997	24,08	2,20	15,55	0,18	0,999	6,96
	35	18,06	0,16	0,995	36,14	2,10	15,40	0,18	0,999	5,70

Tabela 3.5 Modelo de Cross para a guar.*

C (%p/p)	T (° C)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ (s)	N	R ²	X ²
0,3	5	2,40	-0,003	5,80	0,51	0,999	0,04
	10	2,23	0,000	3,39	0,55	0,999	0,05
	15	2,08	0,000	3,60	0,50	0,999	0,04
	20	1,68	0,000	3,55	0,53	0,999	0,03
	25	1,73	0,000	3,15	0,51	0,999	0,05
	30	1,49	0,006	2,82	0,51	0,999	0,05
	35	1,44	0,007	2,04	0,51	0,999	0,04
0,7	5	24,84	-0,008	3,58	0,27	0,999	0,27
	10	17,16	-0,003	2,29	0,26	0,999	0,42
	15	12,97	-0,007	2,05	0,30	0,999	0,36
	20	11,78	-0,049	3,11	0,37	0,999	0,49
	25	10,71	-0,069	5,17	0,44	0,999	0,51
	30	4,06	-0,041	1,19	0,43	0,999	0,15
	35	3,93	-0,047	1,65	0,47	0,999	0,11
1,0*	5	132,52	-0,028	6,77	0,18	0,997	5,02
	10	100,94	-0,044	5,55	0,20	0,998	3,29
	15	69,95	-0,047	4,02	0,22	0,999	1,55
	20	58,23	-0,055	3,42	0,24	0,999	1,39
	25	39,28	-0,064	2,53	0,26	0,999	1,23
	30	27,98	-0,081	2,06	0,29	0,999	1,64
	35	19,38	-0,094	1,76	0,33	0,999	1,81

* Dados obtidos por extrapolação

Tabela 3.6 Modelo de Cross para a xantana.*

C (%p/p)	T (° C)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ (s)	N	R ²	X ²
0,3	5	10,9	0,017	17,8	0,28	0,999	0,04
	10	9,24	0,013	15,9	0,28	0,999	0,02
	15	8,31	0,011	14,3	0,28	0,999	0,02
	20	6,33	0,009	12,8	0,28	0,999	0,02
	25	5,52	0,008	11,8	0,28	0,999	0,01
	30	4,94	0,007	10,5	0,28	0,999	0,01
	35	3,85	0,007	7,82	0,28	0,999	0,01
0,7	5	504,2	0,029	156,6	0,20	0,999	0,29
	10	381,4	0,020	120,1	0,20	0,999	0,14
	15	367,6	0,018	111,9	0,19	0,999	0,14
	20	320,7	0,017	100,5	0,19	0,999	0,17
	25	301,2	0,016	88,8	0,19	0,999	0,15
	30	261,8	0,015	73,8	0,19	0,999	0,24
	35	223,9	0,013	70,0	0,19	0,999	0,87
1,0*	5	4398	0,043	495	0,14	0,998	11,2
	10	3931	0,035	455	0,14	0,998	8,75
	15	3606	0,028	422	0,14	0,998	9,55
	20	3313	0,023	397	0,14	0,998	8,98
	25	3138	0,019	372	0,14	0,998	11,1
	30	2897	0,012	348	0,14	0,998	8,77
	35	2559	0,009	307	0,14	0,998	11,0

* Dados obtidos por extrapolação

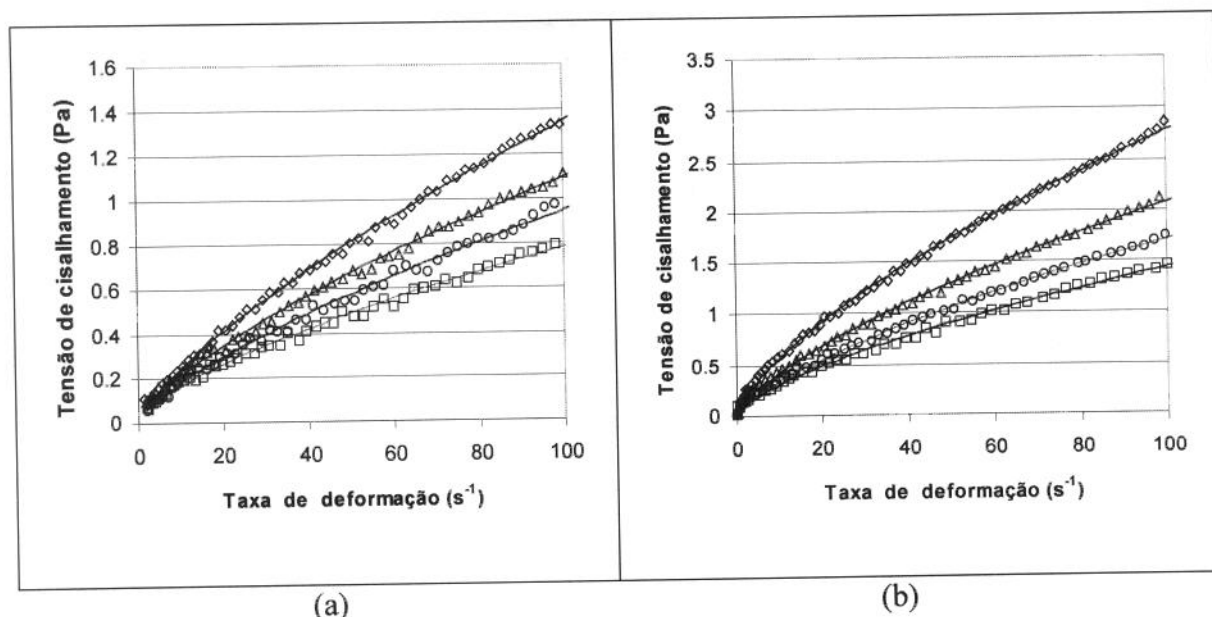


Figura 3.3 Curva de escoamento para as amostras: (a) polpa de maracujá e (b) polpa de maracujá com sacarose (3:1) a diferentes temperaturas. ($\diamond$) 5°C; (Δ) 15°C; (O) 25°C; ($\square$) 35°C. Modelo: Ostwald-De-Waele (—)

Os modelos Ostwald-de Waele e Herschel-Bulckey são simples e de fácil uso, sendo o de Ostwald (lei da potência com dois parâmetros) preferível pela fácil aplicação de K e n nos cálculos de engenharia. No entanto, esses modelos não representam situações de escoamento transiente ou alongamento/ relaxação de biopolímeros. Neste caso, o modelo de Cross (quatro parâmetros) pode ser usado, o que o torna importante sob o ponto de vista estrutural, pois o uso em projetos é limitado pelo excesso de parâmetros de ajustes (LAPASIN & PRICL, 1995).

O modelo de Ostwald-de-Waele foi usado com sucesso para as amostras: Ma, MaA, MaG0,3 e MaX0,3, no intervalo de 0-100s⁻¹. Apesar do ajuste com o modelo de HB ter sido ligeiramente superior nessas amostras, a tensão de cisalhamento residual foi menor que 1 Pa (Tabelas 3.3 e 3.4), e esse valor não é significativo quando se usa geometria de cilindros concêntricos (PASTOR et al., 1996, 1994). Por outro lado o modelo de Ostwald- De-Waele para os resultados de MaG0,7 e MaG1,0 não demonstrou um ajuste satisfatório (Figuras 3.4 (MaG0,7) e (MaG1))

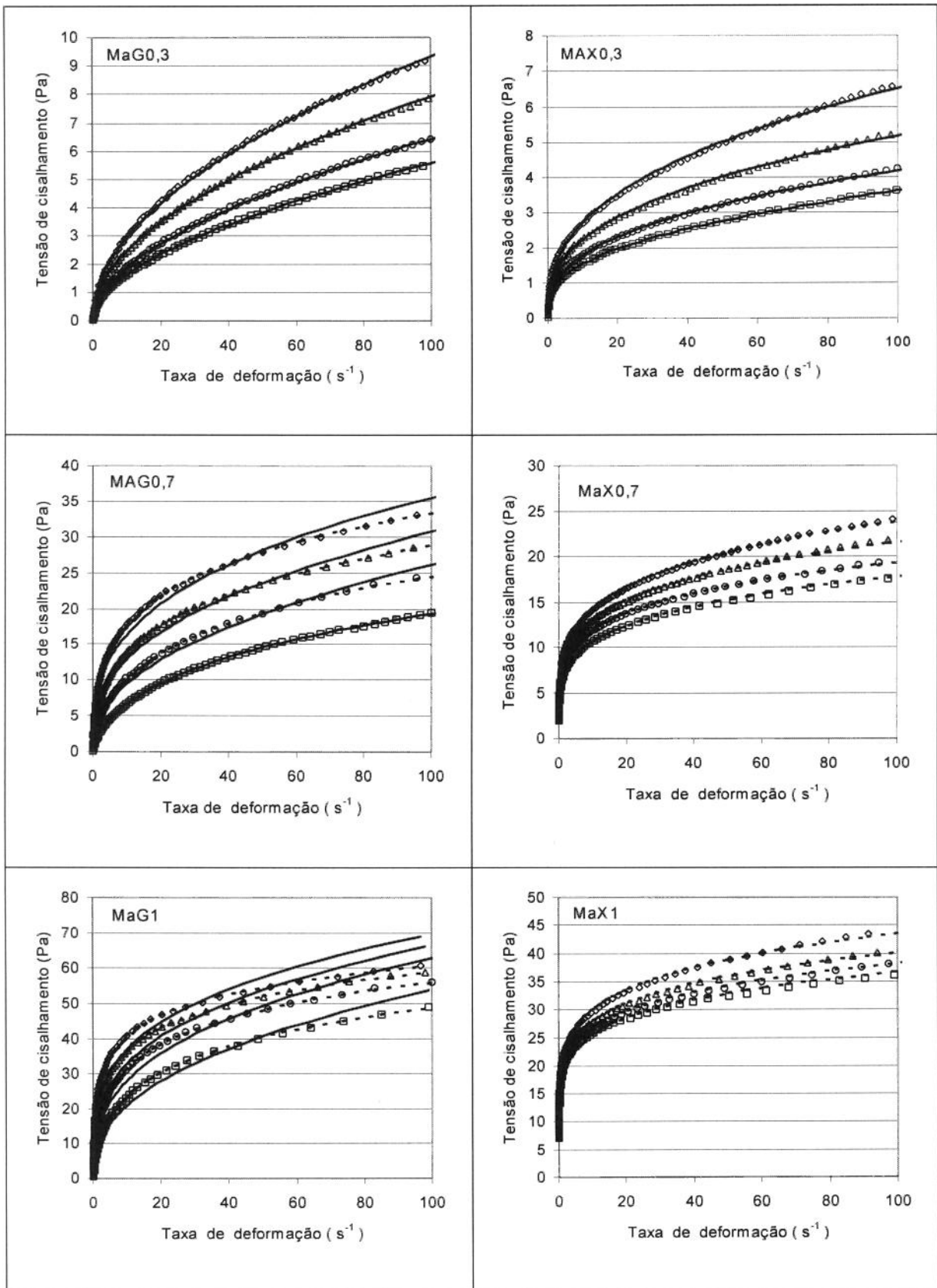


Figura 3.4 Curvas de escoamento de guar e xantana em polpa de maracujá a diferentes temperaturas. (◇) 5°C; (Δ) 15°C; (○) 25°C; (□) 35°C. Modelos: Ostwald-De-Waele (—) e Herschel-Bulkley (---).

O modelo Herschel-Bulkley apresentou valores de qui-quadrado menores para a concentração de 0,7 e 1% p/p de biopolímero (guar ou xantana) quando comparado ao modelo Lei da potência (Tabelas 3.3 e 3.4). No entanto, os valores de tensão residual de cisalhamento para a guar são negativos e portanto sem significado físico: de fato, na Figura 3.4 pode-se observar que a tensão de cisalhamento tende a zero, quando o material está em repouso. Por outro lado, o ajuste com o modelo de Ostwald-De-Waele também não foi satisfatório para a concentração de 1% de goma guar, pois os valores de qui-quadrado no ajuste do modelo são altos. Verificou-se que o modelo de lei da potência foi mais adequado para as amostras com concentrações de 0,3% em todas as temperaturas e com 0,7% a temperaturas superiores a 20° C. No entanto, no caso da xantana o modelo HB foi mais adequado que o de Ostwald-De-Waele para descrever o escoamento desse biopolímero nas demais condições ($1,3 < \sigma_0 < 2,7$).

O índice de comportamento de escoamento (n , lei da potência) foi menor que um para todas as amostras, o que caracteriza comportamento não newtoniano e pseudoplástico. A pseudoplasticidade dos biopolímeros pode ser caracterizado através da inclinação das curvas de escoamento, que diminuíram com o aumento da taxa de deformação.

MA E BARBOSA-CANÓVAS (1993) usaram o modelo Ostwald-De-Waele para obter os parâmetros reológicos de xantana dispersa em água na concentração de 0,5, 0,75 e 1% a 25° C no intervalo de 10 a 100 s⁻¹. Nessas condições, os autores não verificaram mudança de n com a concentração (0,23; 0,21 e 0,22, respectivamente). No entanto, a xantana dispersa em polpa de maracujá apresentou variação de n em função da concentração, sendo que o valor de n para a concentração de 0,7 e 1% (p/p) foi de 0,25 e 0,18, respectivamente, a 20° C e no intervalo de 0 a 100s⁻¹.

A xantana possui um caráter pseudoplástico mais acentuado que a guar quando dispersa no mesmo solvente, o que pode ser observado nas Tabelas 3.3 e 3.4 (xantana: 0,18 - 0,38 e guar: 0,28 - 0,54). Apesar dos índices de consistência serem muito próximos para os dois biopolímeros em polpa de maracujá, estes valores do índice de comportamento fazem com que a xantana apresente uma maior redução na viscosidade aparente a medida que a taxa de deformação aumenta.

A dependência da viscosidade com a taxa de deformação das dispersões de biopolímeros pode estar associada à zonas de junções ou áreas de interações suficientemente frágeis que podem ser rompidas quando a tensão é aplicada. Com o aumento da taxa de deformação, a habilidade para reformar as zonas de interação pode ser dificultada, resultando em uma redução de viscosidade a taxas de deformação mais altas (JAMPEN et al., 2000)

Em taxas de deformação superiores a 1s^{-1} , os valores de viscosidade aparente foram maiores para as amostras com guar, conforme pode ser observado na Figura 3.5 LAUNAY et al. (1986) discutem que a pseudoplasticidade da xantana é influenciada por outros fatores, além da baixa resistência que essas macromoléculas oferecem para serem orientadas no sentido do escoamento. Esses autores sugerem que a molécula de xantana pode existir em repouso em um estado de equilíbrio de agregação e que a extensão dessa agregação é reduzida sob cisalhamento. Em condições experimentais, a baixas taxas de deformação, os efeitos dos dois fatores (orientação e agregados) são simultaneamente detectados e, em taxas de deformação mais altas a agregação molecular desaparece, ocorrendo uma forte redução na viscosidade aparente. Esse efeito provavelmente também é comum para a goma guar, que forma entrelaçamentos em soluções. No entanto, como a xantana é mais elástica que a goma guar, e apresenta estrutura tipo “líquido-cristalino”, a medida que a taxa de deformação aumenta, a redução na viscosidade é mais acentuada para este biopolímero que para a guar que possui estrutura enovelada (“random coil”).

O modelo de Cross foi usado para verificar a dependência da viscosidade com a taxa de deformação. Este modelo tem a vantagem de prever a viscosidade a qualquer taxa de deformação, incluindo a determinação dos parâmetros de η_0 e η_∞ por extrapolação. Nas Tabelas 3.5 e 3.6 observa-se que a equação de Cross apresenta excelente ajuste aos dados experimentais das amostras com polissacarídeos, e com isso torna-se possível estabelecer um modelo preditivo válido para uma ampla faixa de taxas de deformação. O valor de η_∞ das amostras de guar devem ser bastante baixas, dado que o ajuste por extrapolação levou a valores negativos.

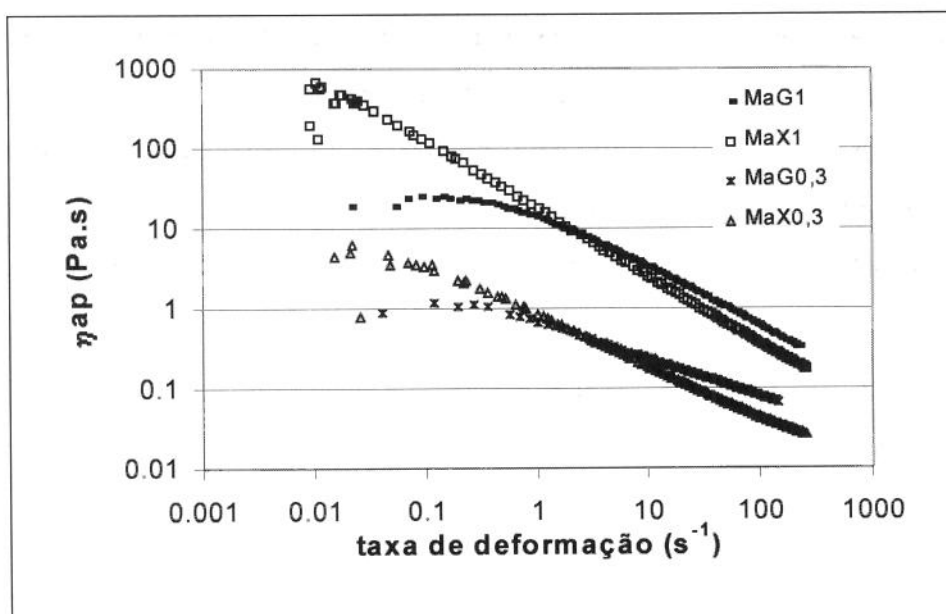


Figura 3.5 Viscosidade aparente MaG e MaX em função da taxa de deformação. $T = 20^{\circ}\text{C}$

DOUBLIER & LAUANY (1981) demonstraram que a constante de tempo (λ) da equação de Cross para solução de guar decresce quando a temperatura aumenta. Neste caso, assumiu-se que as forças atrativas entre cadeias sensíveis à temperatura, provavelmente pontes de hidrogênio, foram relevantes. Este comportamento também foi notado para guar ou xantana dispersas em polpa de maracujá, onde verificou-se a redução do tempo de relaxação em função do aumento da temperatura (Tabelas 3.5 e 3.6). É interessante observar que o aumento da concentração de guar não levou a grandes modificações em λ , porém para a xantana o tempo de relaxação aumenta fortemente com o aumento do teor de polissacarídeo. Os valores de viscosidade newtoniana a baixas taxas de deformação e a constante de tempo para guar foram menores do que para a xantana, o que mais uma vez confirma que xantana em polpa de maracujá forma um sistema mais estruturado que a guar no mesmo alimento.

O modelo de Cross foi utilizado com sucesso para várias soluções e dispersões de polissacarídeos sobre um intervalo extenso de taxas de deformação: AQUARONE (1997) - dispersões de CMC; DOUBLIER & LAUNAY (1981) - galactomananas; CUVELIER & LAUNAY (1986) - soluções aquosa de xantana de 0,02 a 2 g/L, permitindo extrapolar os valores de η_0 quando esta zona newtoniana não é facilmente alcançada experimentalmente.

Nos reogramas (viscosidade aparente em função da taxa de deformação) foi notado um platô a baixas taxas de deformação (η_0) nos sistemas MaG e MaX0,3, sendo que os valores experimentais obtidos foram similares aos determinados pelo ajuste da equação de Cross. No entanto, para 0,7 e 1% (p/p) de xantana em polpa de maracujá, os valores de η_0 foram obtidos por extrapolação pelo modelo de Cross, pois não foi verificado um platô.

3.3.2.2 Efeito da Temperatura

Analisando-se os reogramas (Figura 3.4), foi possível avaliar o comportamento de guar e xantana em polpa de maracujá em função da temperatura. Nesses gráficos observa-se que para uma taxa de deformação fixa, a tensão de cisalhamento diminui à medida que aumenta a temperatura. Esse comportamento é comum em sucos e polpas de frutas, uma vez que a maioria desses produtos apresenta-se na forma de sólidos dispersos em meio líquido e um aumento na temperatura causa uma redução da viscosidade da fase líquida, aumentando a mobilidade das partículas em suspensão e diminuindo, consequentemente, a viscosidade desses produtos (SARAVACOS, 1968; MIZRAHI, 1979). No entanto, alguns autores verificaram que as propriedades de escoamento de polpa de fruta natural são pouco influenciadas pela temperatura, principalmente quando comparadas com polpas concentradas (SARAVACOS & KOSTAROPOULOS, 1995).

Comumente, o parâmetro n (Lei da Potência) é independente da temperatura e seu valor diminui com o aumento de concentração de um biopolímero em uma dispersão ou solução (LAUNAY *et al.*, 1986). Nos sistemas Ma, MaA e MaX verificou-se que o valor de n foi constante com o aumento da temperatura, no entanto, essa mesma relação não foi observada para guar em polpa de maracujá (Tabelas 3.4 e 3.5). Nessas amostras, os valores de n aumentaram com a temperatura em todas as concentrações estudadas, resultados esses em acordo com a literatura (JAMPEN *et al.*, 2000; GRIGELMO-MIGUEL *et al.*, 1999 e BRISCOE *et al.*, 1998). Nesses casos, o aumento de n com a temperatura foi linear (Tabela 3.7). O valor de n mostrou uma maior dependência com a temperatura para as amostras com maiores concentrações de polissacarídeo.

Tabela 3.7 Correlação entre n e a temperatura para sistemas guar-polpa de maracujá

Amostra	Equação	R^2
MaG0,3	$0,0016T(^{\circ}\text{C})+0,4886$	0,96
MaG0,7	$0,0048T(^{\circ}\text{C})+0,3129$	0,97
MaG1	$0,0045T(^{\circ}\text{C})+0,2432$	0,97

A maioria das gomas experimenta uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura, sendo que a xantana é uma exceção entre o intervalo de 0 a 100° C (YELAMPIEVA et al., 1999). Os resultados apresentados nas Tabelas 3.3 a 3.6 seguem esse tipo de comportamento, no qual constata-se a forte variação nas propriedades reológicas para guar em função da temperatura e pequenas alterações desses parâmetros quando se trata da xantana.

Amostras com maior concentração de guar são mais dependentes da temperatura o que reforça a hipótese de que associações não-covalentes governam o sistema, com relação ao parâmetro temperatura. Com o aumento na temperatura, o rompimento das ligações pode ser facilitado reduzindo seu caráter pseudoplástico.

Em muitos fluidos newtonianos, a inter-relação entre viscosidade e temperatura pode ser adequadamente representada por uma equação tipo Arrhenius. No caso dos fluidos não newtonianos, a dependência do comportamento viscoso com a temperatura também pode ser expresso por uma equação tipo Arrhenius, para a viscosidade aparente dada a uma taxa de deformação constante e para uma mesma concentração de biopolímero:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = A \exp\left(\frac{Ea_{\dot{\gamma}}}{RT}\right) \quad (3.3)$$

onde $\eta_{\dot{\gamma}}$ e $Ea_{\dot{\gamma}}$ são a viscosidade aparente e a energia de ativação, respectivamente, a uma dada taxa de deformação. A é um parâmetro pré-exponencial, R é a constante dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

Quando o índice de comportamento de escoamento (n) é constante, pode se escrever essa equação em termos do índice de consistência, como é o caso de Ma , MaA e MaX



(Equação 3.4). Os valores de energia de ativação para essas amostras são mostrados na Tabela 3.8.

$$K = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Através do ajuste não linear de η_{ap} ao modelo de Arrhenius determinou-se os valores de energia de ativação (E_a) e do parâmetro (A) para as amostras estudadas no intervalo de 5 a 35° C e estes valores são mostrados na Figura 3.6, em função da taxa de deformação.

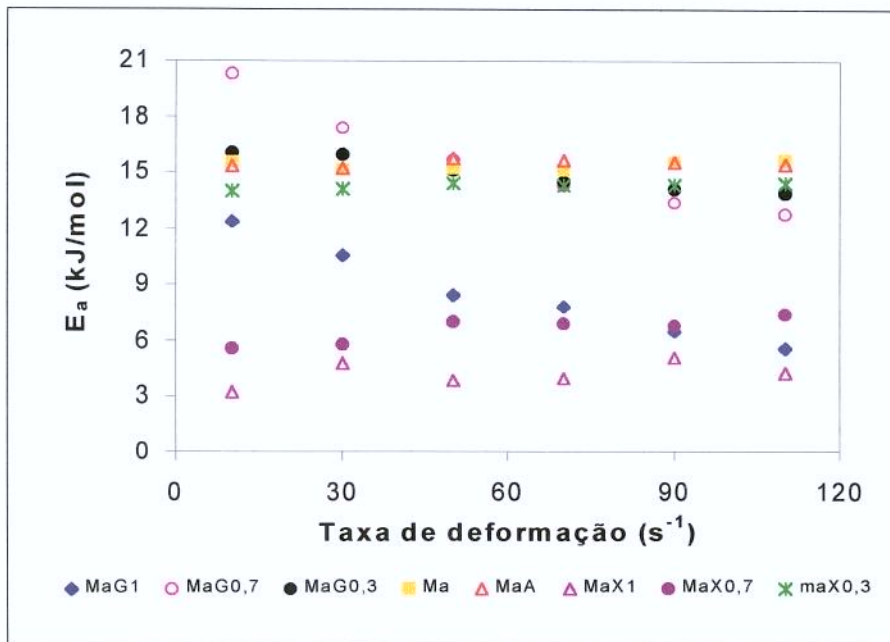


Figura 3.6 Energia de ativação em função da taxa de deformação para ajuste da equação de Arrhenius à viscosidade aparente.

Observa-se na Figura 3.6, que a energia de ativação é praticamente constante para as amostras que apresentaram valor de n constante com a temperatura. Os valores de energia de ativação encontrados para polpa de maracujá integral, com sacarose e com 0,3% de biopolímeros foram próximos. No sistema MaG, a energia de ativação decresceu com o aumento da taxa de deformação. Este resultado mostra que a medida que a taxa de deformação aumenta, a dependência da viscosidade aparente com a temperatura decresce.

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

Tabela 3.8 Valores dos parâmetros da equação de Arrhenius calculados por ajuste do índice de consistência (K)

Amostra	Energia de ativação (kJ/mol)	A (Pa.s ⁿ)	R ²
Ma	15,35	$6,64.10^{-5}$	0,993
MaA	15,32	$1,57.10^{-4}$	0,988
MaX0,3	14,33	$2,39.10^{-3}$	0,986
MaX0,7	5,34	$8,55.10^{-1}$	0,983
MaX1,0	3,03	5,52	0,985

LAPASIN et al. (1991) mostraram que a $E_a(\dot{\gamma})$ em galactomananas alcança um valor máximo no platô newtoniano inicial e decresce substancialmente com o aumento da taxa de deformação, sendo estritamente relacionada com o decréscimo na densidade de entrelaçamentos.

Galactomananas apresentam hiperentrelaçamentos em soluções e a ruptura desses agregados pode ser favorecida pelas altas tensões de cisalhamento associadas ao aumento de temperatura. Além disso, o alinhamento, a orientação e o desentrelaçamento das cadeias do polímero que ocorrem sob a ação de uma tensão cisalhante, permite que as moléculas deste movam-se mais facilmente, o que, por sua vez, causa um decréscimo na energia de ativação com o aumento da taxa de deformação (LAUNAY et al., 1986).

Esse fenômeno não é notado para xantana, pois o intervalo de temperatura estudado (5-35°C) não é suficiente para causar alterações na conformação que esse biopolímero assume em meio dispersante de força iônica alta, no caso polpa de maracujá. Nesse intervalo a contribuição da temperatura é muito pequena, ou seja, propriedades reológicas mantêm-se praticamente constantes com este parâmetro (ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987). Quanto maior a concentração de xantana na polpa de maracujá menos significativo é o efeito da temperatura sobre as propriedades reológicas, o que pode ser verificado pela diminuição dos valores de $E_a(\dot{\gamma})$ com o aumento da concentração de xantana (Figura 3.6). Isto pode ser justificado pelo aumento da interação polímero-polímero, que inibe a hidratação molecular com a consequente redução do desarranjo dos agregados de polímeros, que faz com que a viscosidade seja menos sensível à temperatura (MIZRAHI, 1979).

3.3.3 Cisalhamento Oscilatório

3.3.3.1 Propriedades reológicas dinâmicas

Informações de varreduras de frequências podem ser usadas para caracterizar ou classificar uma dispersão. As quatro classificações mais comuns são: solução diluída, sistema de redes entrelaçadas (ou solução concentrada), gel fraco e gel forte. Uma solução diluída mostra G'' (módulo de dissipação) sempre maior que G' (módulo de armazenamento) em todo intervalo de frequência, com aproximação dos módulos a frequências mais altas. Sistemas de redes entrelaçadas mostram intersecção entre as curvas G' e G'' durante o intervalo de frequências, indicando uma tendência clara de comportamento como sólido a frequências mais elevadas. Géis fracos ou géis físicos são dependentes da frequência, mas não apresentam o cruzamento de G' e G'' e em géis fortes ou covalentes, os módulos dinâmicos são independentes da frequência (CHAMBERLAIN & RAO, 2000; STEFFE, 1996). No caso de gel verdadeiro (ou forte), existem ligações cruzadas de alta energia de ligação, e em géis físicos, as características elásticas são decorrentes da formação de emaranhados de natureza topológica entre suas moléculas. Em géis, o módulo de armazenamento é sempre maior que o módulo de dissipação durante todo o intervalo de frequências.

Os dados reológicos de guar e xantana dispersos em polpa de maracujá sob cisalhamento oscilatório são apresentados nas Figuras 3.7 a 3.10. Utilizando geometria de cilindros concêntricos para a polpa de maracujá integral e com açúcar, não foi possível medir G' no equipamento usado, e consequentemente essas amostras não puderam ser caracterizadas por cisalhamento oscilatório.

Nos espectros mecânicos (Figuras 3.7 a 3.10) pode-se observar que os sistemas com guar apresentam comportamento típico de soluções concentradas, enquanto que as amostras com xantana comportam-se como “gel fraco” ($G'/G'' < 10$). No caso da goma guar, em baixas frequências há tempo suficiente para que os entrelaçamentos possam se formar e dissociar dentro do período de oscilação e, desta maneira o escoamento viscoso predomina sobre o caráter elástico. Com o aumento da frequência, já não existe tempo para a

dissociação dos enlaces e então as propriedades são como as de uma rede com ligações cruzadas, ou seja, a resposta elástica predomina sobre a viscosa ($G' > G''$).

O comportamento viscoelástico para guar e xantana obtido nos espectros mecânicos pode ser confirmado pela tangente do ângulo de fase entre a tensão e taxa de deformação ($\tan \delta = G''/G'$). Essa propriedade é sempre menor que um (Figura 3.9) para a xantana, o que é característica de sistemas altamente estruturados e maior que um até uma determinada frequência para guar, o que depende da concentração dessa goma, e é característica de sistemas de líquidos concentrados (Figura 3.10).

O aumento na concentração de guar resulta em um aumento nos módulos dinâmicos, ao mesmo tempo que existe uma mudança do cruzamento entre as curvas G' e G'' , em direção a frequências menores. A Tabela 3.9 apresenta a frequência correspondente ao ponto de intersecção das curvas G' e G'' para as amostras MaG a diferentes concentrações e temperaturas.

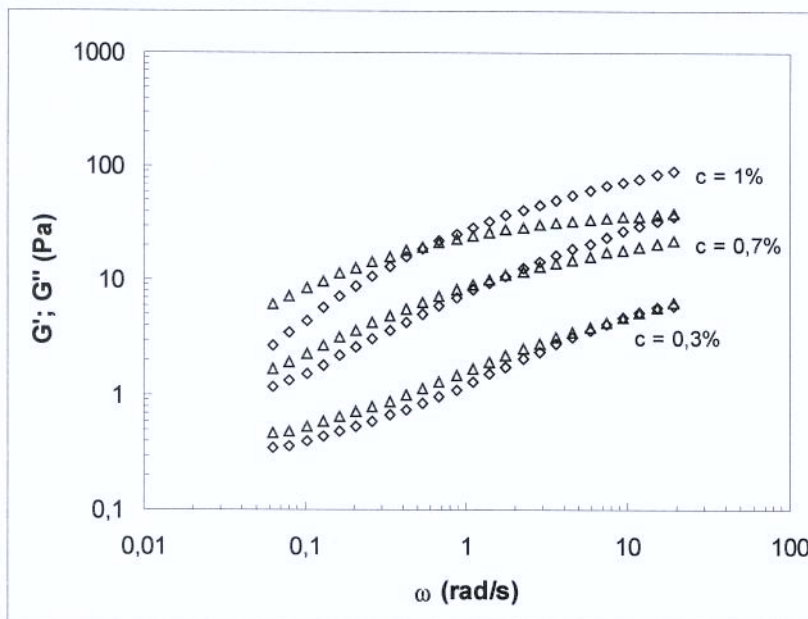


Figura 3.7 Módulos dinâmicos em função da frequência para MaG em diferentes concentrações: 1% ($\diamond$: G' , Δ : G''). Temperatura = 20°C. c = concentração de goma (%p/p)

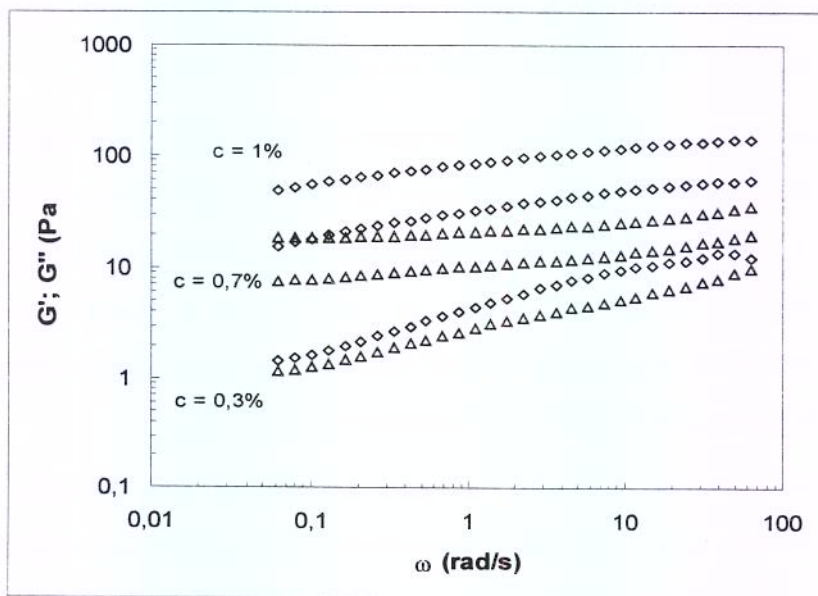


Figura 3.8 Módulos dinâmicos em função da frequência para MaX em diferentes concentração: 1% ($\diamond$: G' , Δ : G''). Temperatura = 20°C. c = concentração de goma (%p/p).

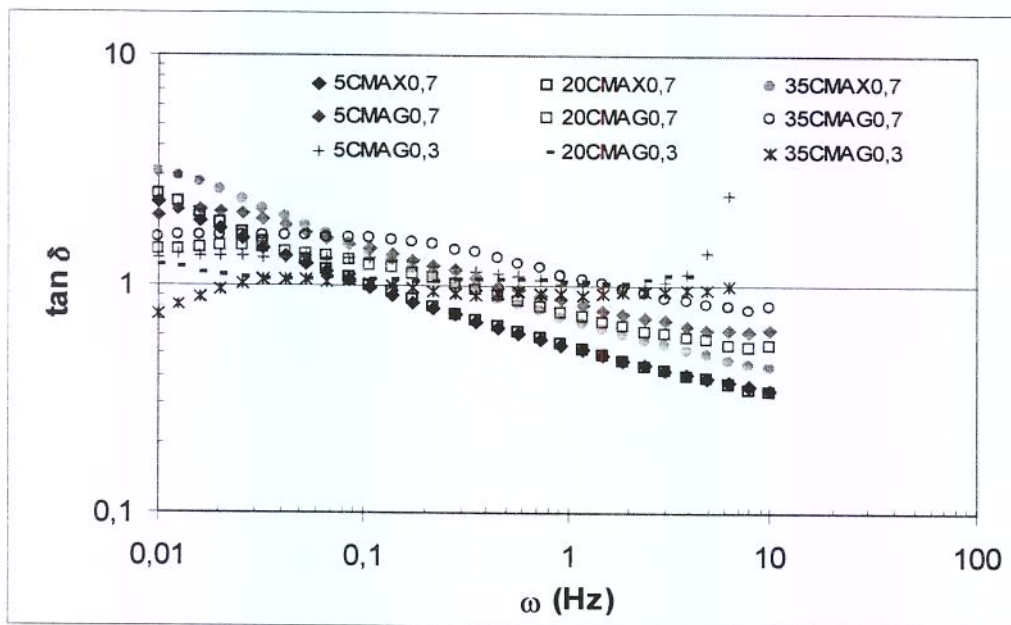


Figura 3.9 Tangente do ângulo de fase em função da frequência para MAG em diferentes concentrações e temperaturas. O número anterior ao nome da amostra é correspondente à temperatura do ensaio.

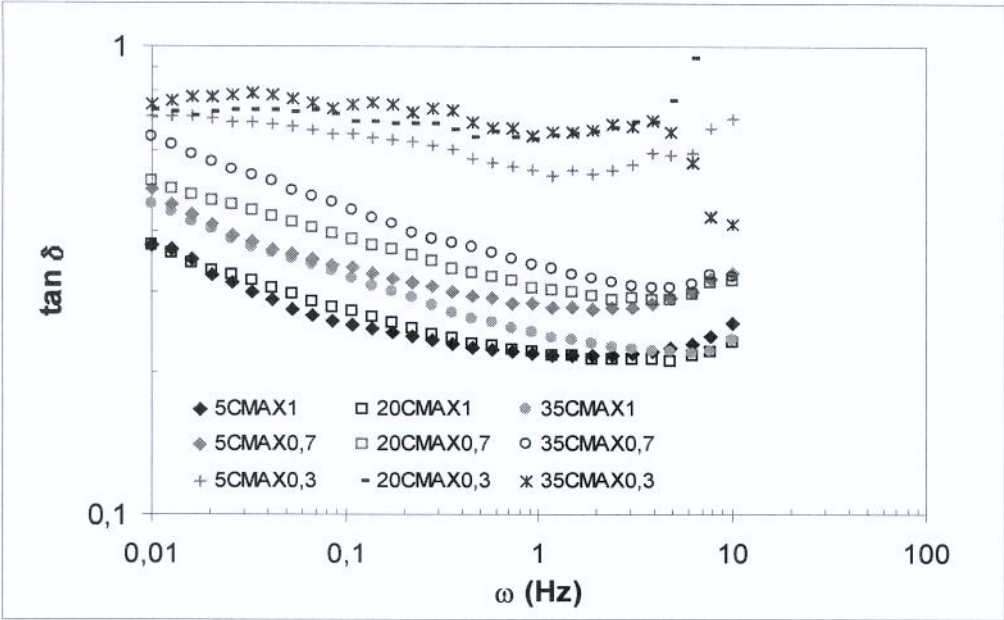


Figura 3.10 Tangente do ângulo de fase em função da frequência para MAX em diferentes concentrações e temperaturas O número anterior ao nome da amostra é correspondente à temperatura do ensaio.

Tabela 3.9 Valores de frequência de cruzamento entre G' e G'' para guar em polpa de maracujá

Amostra	ω_{cruze} (rad/s)		
	5°C	20°C	35°C
MaG1	0,54	0,68	1,76
MaG0,7	1,50	2,24	5,811

Nesta Tabela pode-se observar que as amostras com guar apresentam caráter mais elástico com o decréscimo da temperatura e com o aumento da concentração do biopolímero, ou seja a influência da frequência sobre G' diminui quando a concentração, a densidade de entrelaçamentos ou o desenvolvimento de estrutura em solução aumenta (SILVA & RAO, 1992). Resultados similares foram encontrados por ROBINSON et al. (1982) para sistemas aquosos de guar.

Por outro lado, as amostras com xantana exibem características viscoelásticas similares às da gelatina e do agar que apresentam entrelaçamentos físicos. Apesar disso, a xantana escoia livremente sob agitação e este comportamento “tipo-líquido” a altas deformações e “tipo-gel” a baixas deformações tem sido denominado de “gel fraco” (RICHARDSON *et al.*, 1989). Tal característica deve-se à conformação ordenada da xantana em solução que possui um tempo de relaxação maior que as soluções de guar (GIBOREAU *et al.*, 1994). MIYOSHI *et al.* (1994) em um estudo sobre o comportamento de soluções de gelana, lançaram a hipótese de que as propriedades dos géis físicos possuem menor energia de ligação nas associações laterais entre sequências de cadeias de conformação ordenada, que são análogas às zonas de junção dos géis verdadeiros.

Os módulos dinâmicos de MaX apresentam uma certa dependência em relação à frequência de oscilação. Uma forma de expressar quantitativamente a dependência de G' em relação à frequência é através do parâmetro n' , de acordo com o modelo proposto por EGELANDSDAL *et al.* (1986):

$$\log G' = n' \log \omega + K' \quad (3.5)$$

onde K' é uma constante e n' é a inclinação da curva de G' versus a frequência de oscilação em coordenadas logarítmicas. Um gel covalente apresenta $n' = 0$, enquanto um gel físico exibe $n' > 0$. A inclinação é, portanto, uma medida da similaridade entre o gel considerado e um gel covalente. Na Figura 3.11 pode ser observada a variação de n' com o aumento da concentração de polissacarídeo na polpa de maracujá.

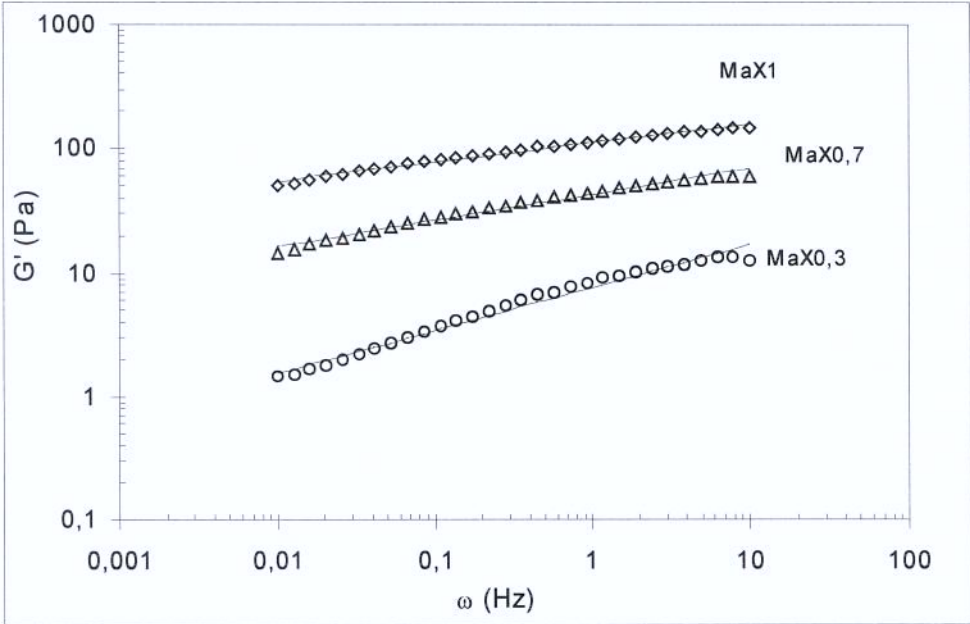


Figura 3.11 Módulo de armazenamento (G') de MaX em função da frequência. $T = 20^{\circ}\text{C}$

A variação nos valores de n' são mostrados na Tabela 3.10, onde verifica-se que, quanto maior a concentração, mais estruturado é o gel e menor sua dependência da frequência. A medida que a temperatura aumenta, também observa-se que a dependência da frequência aumenta para qualquer concentração considerada.

Tabela 3.10 Valores de n' calculados para o sistema MaX

Concentração (% p/p)	T ($^{\circ}\text{C}$)	n'	K'	R^2
0,3	5	0,28	0,71	0,98
	20	0,33	0,69	0,98
	35	0,36	0,54	0,98
0,7	5	0,19	1,64	0,98
	20	0,21	1,63	0,98
	35	0,26	1,54	0,98
1	5	0,15	2,03	0,98
	20	0,16	2,01	0,98
	35	0,18	1,99	0,98

Soluções aquosas de xantana com diferentes concentrações foram estudadas por CARNALI et al. (1992). Neste estudo foi obtido o comportamento dos módulos dinâmicos em função da frequência e da concentração do biopolímero, no qual foi observado que o aumento da concentração, promovia um aumento mais acentuado em G' a baixas frequências.

CUVELIER & LAUNAY (1986) verificaram que certamente existe formação de redes transitórias entre as cadeias de xantana, mas que para soluções desse biopolímero acima de c^{**} (domínio concentrado) não há aumento na densidade da cadeia elástica e que o mecanismo de entrelaçamentos não seria o mais apropriado para descrever a estrutura do polissacarídeo em solução. Neste caso, um processo baseado em empacotamento paralelo de segmentos de cadeias de xantana parece mais apropriado para explicar estas propriedades. A propensão da xantana pela auto-associação demonstrada por outros métodos como a técnica de espalhamento de luz (“light scattering”) e o fenômeno de associação entre cadeias laterais postulado por MORRIS et al. (1983), são considerados como responsáveis pelas propriedades de “gel fraco” de soluções de xantana.

Outra maneira de comparar diferentes sistemas poliméricos, ou testar modelos viscoelásticos lineares é através do gráfico Cole-Cole (LAPSIN & PRICL, 1995). Neste gráfico tem-se o componente imaginário $\eta''(\omega)$ como uma função da parte real $\eta'(\omega)$. O comportamento viscoelástico obtido para as amostras MaX e MaG é mostrado na Figura 3.12. Nesta Figura pode-se observar que não há uma alteração do comportamento viscoelástico em função da variação da temperatura para os dois sistemas, o que significa que não ocorrem transições conformacionais e sim mudanças quantitativas das propriedades viscoelásticas. Os dados experimentais descrevem um semi-círculo para amostras com comportamento típico de soluções concentradas, enquanto que para sistemas fracamente estruturados a forma geométrica é perdida e curvas mais abertas são obtidas, como pode ser observado para as amostras MaG e MaX (Fig. 3.12), respectivamente. Esses gráficos confirmam os resultados obtidos nos espectros mecânicos apresentados anteriormente.

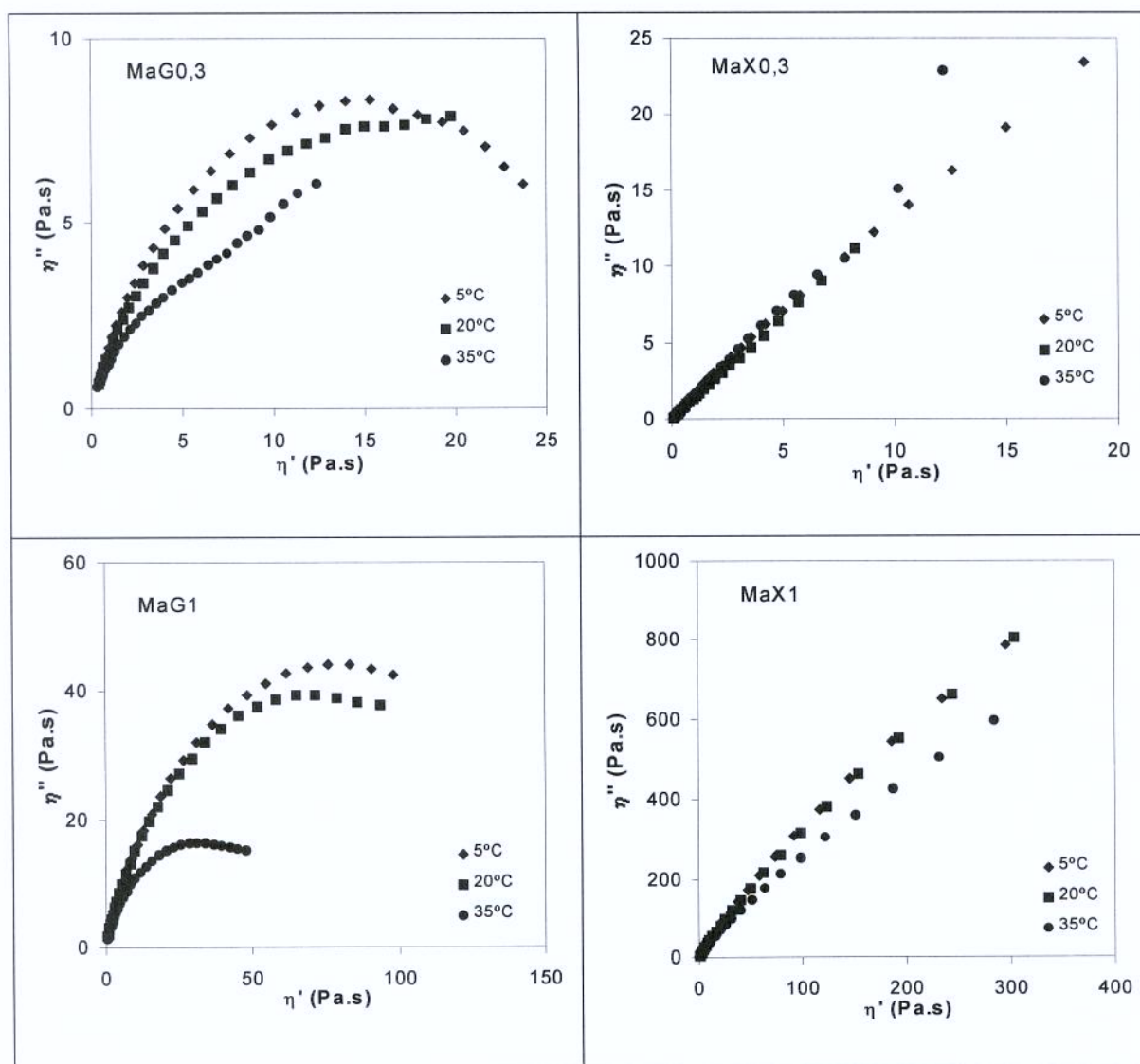


Figura 3.12 Gráficos Cole-Cole para as amostras de goma guar e xantana em três temperaturas diferentes

3.3.3.2 Aplicação do Modelo de Maxwell generalizado

O material viscoelástico exibe uma resposta elástica que corresponde ao deslocamento das moléculas de sua posição inicial para uma nova posição de equilíbrio. Nos polímeros, o relaxamento se propaga ao longo de toda a cadeia e o tempo dispendido será proporcional à arquitetura da macromolécula. Este processo, relativamente lento, governa as propriedades de escoamento de um material. Devido a isto, o peso molecular, o comprimento da cadeia e a presença de longas ramificações na estrutura macromolecular

são importantes fatores a serem considerados no comportamento reológico de polímeros (GRAESSLEY, 1984).

Entre as equações fenomenológicas adequadas para correlacionar dados experimentais de soluções concentradas e géis, o modelo de Maxwell generalizado é o mais simples do ponto de vista matemático e conceitual. As quantidades viscoelásticas que caracterizam a resposta do material sob condições de escoamento oscilatório e a dependência funcional de G' e G'' com a frequência podem ser expressas como a soma das contribuições individuais dos elementos de Maxwell (FERRY, 1980). Os parâmetros do modelo (G_i, λ_i) podem ser determinados pelo uso das seguintes equações:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (3.6)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (3.7)$$

Os parâmetros do modelo de Maxwell generalizado foram determinados pela resolução simultânea das equações (3.6) e (3.7), usando-se o método de Newton para a estimativa, e como critério de convergência, a minimização da soma dos quadrados do erro absoluto. O número de elementos usado para cada amostra foi determinado de maneira que fosse obtido o melhor ajuste entre os valores preditos e experimentais.

O modelo de Maxwell generalizado ajustado aos pontos experimentais, no intervalo de viscoelasticidade linear, dos sistemas MaX e MaG é apresentado nas Figuras 3.13 e 3.14, onde se pode observar uma boa correlação entre os valores preditos e observados, no intervalo de frequência entre 0,063 e 63 rad/s para os sistemas MaG e MaX, respectivamente. Nas Tabelas 3.11 e 3.12 tem-se os valores G_i (módulo de relaxação) e λ_i (tempo de relaxação) para os sistemas estudados em três temperaturas diferentes. Os valores de tempo de relaxação para xantana são muito maiores do que para guar.

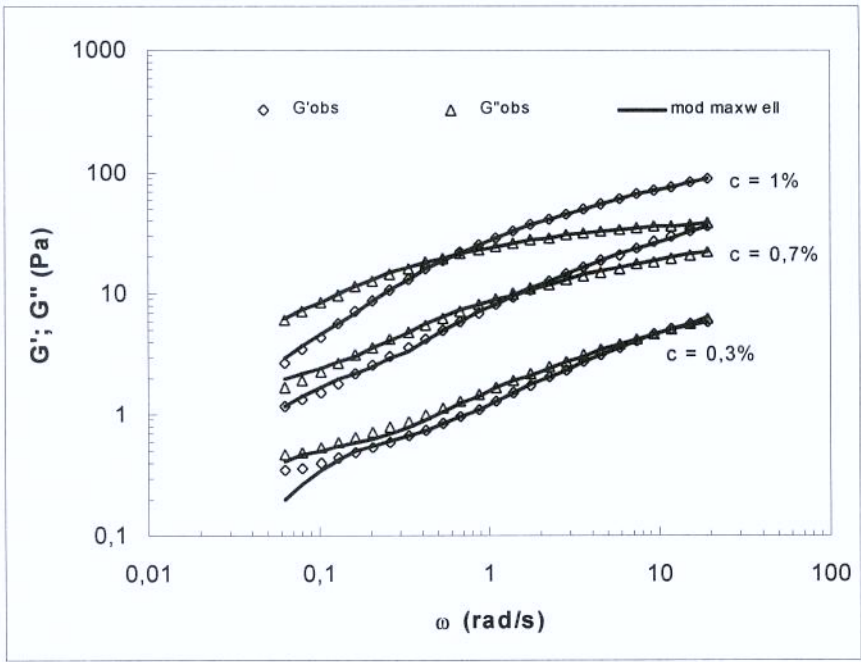


Figura 3.13 Comparação entre os dados experimentais e preditos pelo modelo de Maxwell generalizado para os sistemas MaG a 20°C. *c* = concentração de goma

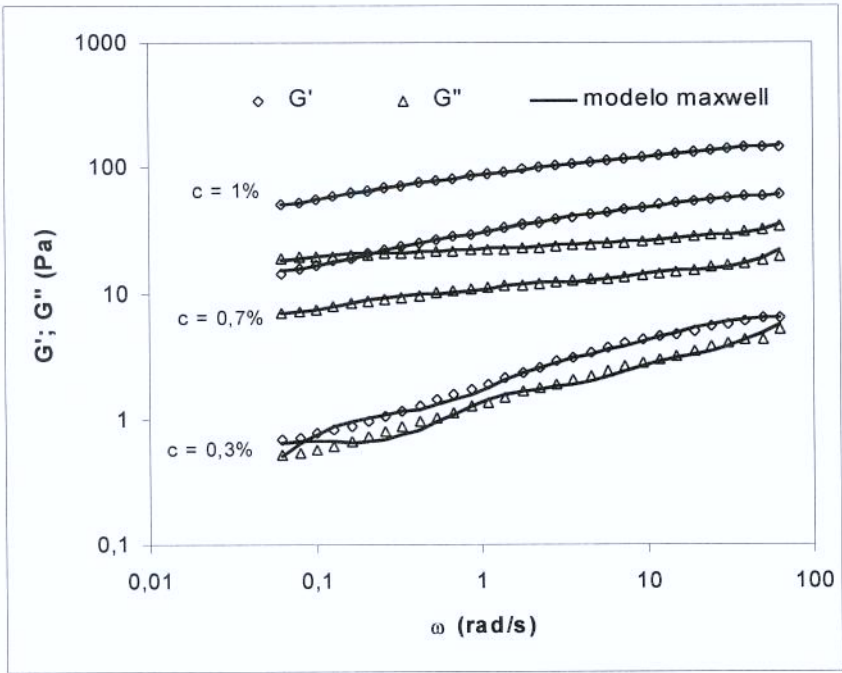


Figura 3.14 Comparação entre os dados experimentais e preditos pelo modelo de Maxwell generalizado para os sistemas MaX a 20°C. *c* = concentração de goma.

Tabela 3.11 Valores de G_i (Pa) e λ_i (s) para guar adicionada à polpa de maracujá.

T (°C)	1%		0,7%		0,3%	
	G_i	λ_i	G_i	λ_i	G_i	λ_i
5	3,80	20,60	1,49	9,85	0,61	10,67
	14,75	3,21	6,31	1,02	1,52	0,74
	24,87	0,75	13,43	0,20	4,28	0,13
	31,99	0,18	21,85	0,046		
	38,60	0,043				
	87,40	0,005				
20	3,60	18,3	2,10	16,69	0,87	11,14
	13,60	3,16	7,38	1,37	1,34	0,85
	24,47	0,74	14,65	0,25	3,77	0,12
	29,04	0,18	25,38	0,05		
	38,34	0,045	83,12	0,0038		
	89,45	0,004				
35	2,25	15,38	0,98	10,24	1,37	7,35
	8,38	2,28	3,75	0,71	1,77	0,69
	18,25	0,57	10,57	0,13	4,14	0,10
	26,71	0,15	18,47	0,025		
	37,7	0,0389	90,0	0,0008		
	115,6	0,003				

Tabela 3.12 Valores de G_i e λ_i para xantana adicionada à polpa de maracujá

T (°C)	1%		0,7%		0,3%	
	G_i	λ_i	G_i	λ_i	G_i	λ_i
5	50,37	81,66	14,38	31,53	1,85	27,60
	26,57	4,92	10,13	3,12	2,67	1,92
	28,91	0,59	12,62	0,48	4,60	0,30
	33,29	0,07	15,52	0,07	5,16	0,049
	328,94	0,0015	342,73	0,0009	3,38	0,0002
20	48,41	58,54	14,83	74,47	1,10	14,77
	20,87	5,53	11,61	4,48	2,20	0,62
	19,24	1,08	14,80	0,66	3,35	0,068
	20,82	0,23	19,32	0,08	65,90	0,0004
	26,50	0,004	52,73	0,002	79,71	0,0004
35	44,18	72,65	10,04	60,86	1,32	26,99
	28,64	4,54	13,29	3,52	1,38	1,16
	30,00	0,57	16,20	0,41	2,94	0,14
	33,65	0,07	16,05	0,07	33,90	0,0004
	132,19	0,03	52,39	0,004		

Foram necessários de três a seis elementos de Maxwell para descrever satisfatoriamente o comportamento viscoelástico das amostras. Os altos valores do tempo de relaxação indicam que o tempo de vida médio das zonas de junções em amostras com xantana é mais longo que o das formadas por entrelaçamentos puramente físicos (CUVELIER & LAUNAY, 1986). O caráter elástico é mais pronunciado para as amostras a baixas temperaturas.

Os valores de G_i diminuíram com o aumento do tempo de relaxação. Isto concorda com os resultados obtidos por BAYRAM et al. (1997) e GIL MADIEDO (1996). O aumento nos valores das constantes de tempo está associado com a ocorrência de agregação intermolecular. A dependência das constantes de tempo com a concentração de polissacarídeo pode ser atribuído a movimentos moleculares mais limitados devido ao alto grau de entrelaçamentos, e consequentemente menor flexibilidade dos biopolímeros em polpa de maracujá.

O espectro mecânico da dispersão de xantana mostra que trata-se de fluido viscoelástico, no qual o cruzamento entre G' e G'' ocorre a frequências bem menores do que os valores experimentais. Isto indica que as cadeias macromoleculares relaxam em tempos mais longos, devido a alta rigidez da cadeia da macromolécula (SCHORSCH et al., 1997).

Assim, diferenças nas propriedades viscoelásticas de guar e xantana podem ser relacionadas à maior inflexibilidade das cadeias de xantana que adotam uma conformação helicoidal, que é muito mais rígida que as moléculas de guar entrelaçadas (FERNANDES, 1993).

3.3.3 Regra de Cox-Merz

A regra empírica de Cox-Merz estabelece uma correlação entre as propriedades viscoelásticas lineares e a viscosidade aparente. Esta regra pode ser predita por equações constitutivas não-lineares e é a confirmação experimental de que o valor de $\eta^*(\omega)$ é similar à $\eta(\dot{\gamma})$ (FERRY, 1980), comum para todas as soluções de polímeros isotrópicas. Os sistemas estruturados e géis fracos não costumam obedecer esta regra (LAPASIN & PRICL, 1995).

No caso da dispersão de xantana e/ou guar em polpa de maracujá, observou-se que a viscosidade dinâmica é maior que a viscosidade aparente no intervalo de frequência e deformação estudado, conforme pode ser visto nas Figuras 3.15 e 3.16.

CUNHA et al. (1997) encontrou aplicabilidade desta regra para soluções aquosas de guar e misturas de guar com pectina, no entanto divergência entre as curvas de η_{ap} e η^* foi notada para os sistema de polpa de morango com guar. AQUARONE (1997) também constatou a validade da regra de Cox-Merz para os sistemas aquosos de CMC e MILLS & KOKINI (1984), para soluções aquosas de guar.

No caso das amostras com guar, a divergência entre as quantidades correspondentes ($\eta(\dot{\gamma})$; $\eta^*(\omega)$) aumenta com o decréscimo da taxa de deformação. Esse comportamento pode estar relacionado com a quebra dos hiper-entrelaçamentos que as galactomananas apresentam em solução e, esta ruptura pode ser favorecida pelas altas tensões de cisalhamento dos experimentos de escoamento em estado estacionário (MORRIS et al., 1981; LAUNAY et al., 1997). Nos sistemas com xantana, as curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta^*(\omega)$ são praticamente paralelas. A associação das cadeias de xantana estabilizadas por pontes de hidrogênio, que são desfeitas por deformações oscilatórias de baixa amplitude na região de viscoelasticidade linear podem ser rompidas reversivelmente sob altas deformações sob cisalhamento estacionário (CUVELIER & LAUNAY, 1986), o que poderia explicar o notável desvio da xantana desta regra.

GOYCOOLEA et al. (1995a) observaram a aplicabilidade da regra de Cox-Merz para soluções de gomas “mesquita” e arábica e verificaram que a sobreposição de Cox-Merz é uma indicação que as interações, em soluções aquosas destas gomas, são topológicas.

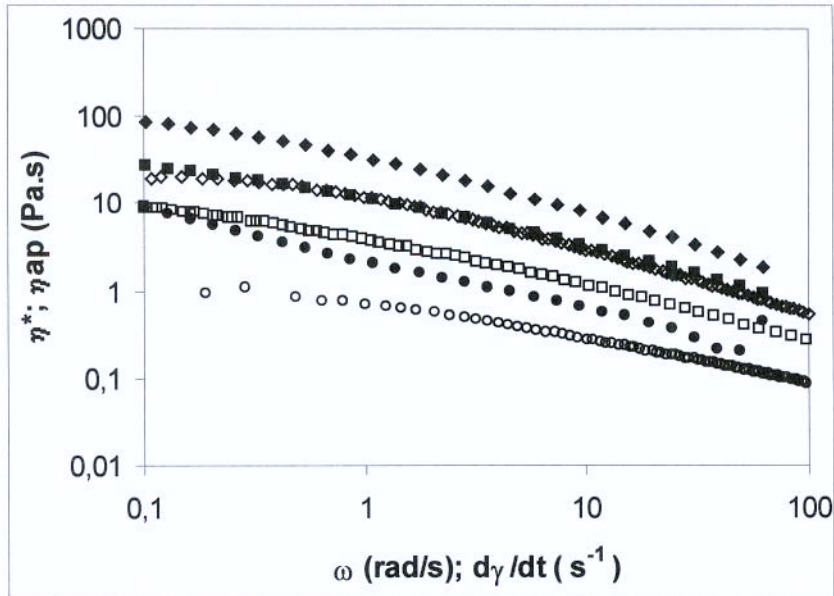


Figura 3.15 Viscosidade aparente e complexa (símbolos vazios e cheios, respectivamente) em função da taxa de deformação e frequência para MAX a 20°C em três concentrações (p/p) diferentes: (υ) η^* 1%; (Γ) η_{ap} 1%; (ν) η^* 0,7%; (□) η_{ap} 0,7%; (λ) η^* 0,3%; (μ) η_{ap} 0,3% p/p.

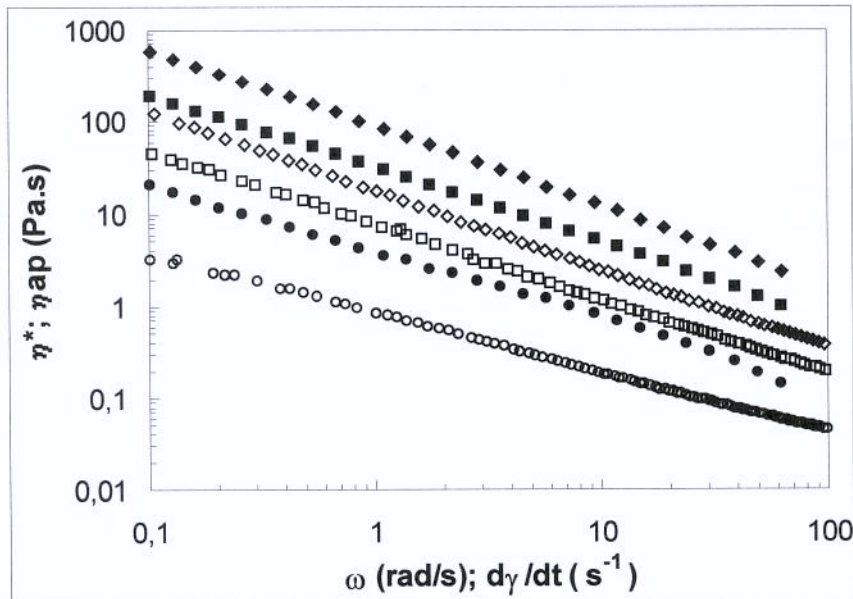


Figura 3.16 Viscosidade aparente e complexa (símbolos vazios e cheios, respectivamente) em função da taxa de deformação e frequência para MAG a 20°C em três concentrações (p/p) diferentes: (υ) η^* 1%; (Γ) η_{ap} 1%; (ν) η^* 0,7%; (□) η_{ap} 0,7%; (λ) η^* 0,3%; (μ) η_{ap} 0,3% p/p.

BISTANY & KOKINI (1983) observaram que a viscosidade dinâmica (η^*) é muito maior que a viscosidade aparente para os alimentos: mostarda, manteiga, maionese e “apple butter”. Uma das explicações apresentadas por esses autores é que esses alimentos sofrem quebra de estrutura. Após o cisalhamento em estado estacionário, a estrutura alcança uma configuração de equilíbrio que é muito diferente do estado não deformado. Por exemplo, no caso de uma emulsão como maionese, pode ocorrer diminuição do tamanho dos glóbulos, enquanto no caso da mostarda, agregados em suspensão podem ser desarranjados. Por outro lado, durante medidas dinâmicas, a magnitude da tensão é tão pequena que não causa nenhuma mudança apreciável na configuração do material. Claramente, a resistência global à deformação em medidas dinâmicas é maior que a resistência mostrada em cisalhamento estacionário a altas deformações altas, quando a viscosidade aparente é medida em função de tais mudanças estruturais.

YU & GUNASEKARAN (2001) verificaram a sobreposição Cox-Merz para alimentos newtonianos (mel) e as outras amostras desviaram desta regra (sorvete, catchup, leite condensado, maionese, mussarela, e iogurte). Os autores correlacionaram os dados em cisalhamento estacionário e oscilatório através da regra de Cox Merz modificada ou generalizada, que usa um fator de deslocamento para que ocorra sobreposição. Essa correlação é útil quando há limitações experimentais na validação de resultados comparativos.

3.3.5 Sobreposição tempo-temperatura

O princípio de sobreposição tempo-temperatura ou método das variáveis reduzidas permite a ampliação da escala de frequência a uma temperatura e está baseado na suposição de que todos os tempos de relaxação possuem igual dependência da temperatura. Na aplicação deste método, os parâmetros reológicos obtidos no intervalo de temperatura entre 5-35°C foram reduzidos a uma temperatura de referência arbitrária de 20°C.

O deslocamento dos dados foi efetuado a partir de um fator de correção da densidade com a temperatura, devido ao efeito da expansão térmica causado pela natureza entrópica da energia elástica armazenada, o que equivale a multiplicar os valores de G' e G'' por $(T_{ref} \rho_{ref} / T \rho)$ (Equação 3.9). Além disso, a frequência vem multiplicada pelo fator a_T

que é a razão entre os máximos tempos de relaxação a diferentes temperaturas e o máximo tempo de relaxação à temperatura de referência (T_{ref}) (SILVA et al., 1994).

$$a_T = \frac{\eta_o T_{ref} \rho_{ref}}{\eta_{oref} T \rho} \quad (3.9)$$

onde o subíndice ref está relacionado com a temperatura de referência, η_o é a viscosidade newtoniana máxima, T é a temperatura absoluta e ρ é a densidade da amostra. O parâmetro η_o foi estimado pelo modelo de Cross e esses valores são mostrados nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Os módulos dinâmicos obtidos experimentalmente a diferentes temperaturas foram reduzidos para uma temperatura de referência escolhida arbitrariamente (20° C) e estão apresentados nas Figuras 3.17 e 3.18, para guar e xantana respectivamente.

Nas amostras de polpa de maracujá com goma guar, o método das variáveis reduzidas não pode ser aplicado com êxito conforme pode ser visto na Figura 3.19. Este fato pode ser atribuído às alterações estruturais que ocorrem durante o processo experimental e também deve-se considerar que polpas de fruta são sistemas complexos e possuem vários componentes, que devem apresentar tempos de relaxação diferentes. LAPSIN et al. (1991) não verificaram a aplicabilidade desta regra para soluções de guar hidroxietil. A sobreposição tempo e temperatura também não foi obtida para polpa de morango e seu soro com guar (CUNHA et al., 1997). Alimentos são estruturas muito complexas com componentes debéis à temperatura, nas quais associações químicas e físicas podem ocorrer e não apresentando os mesmos processos moleculares com a temperatura utilizada.

Na ausência de transições conformacionais, mudanças de temperatura não modificam a dependência dos componentes viscoelásticos. No caso da xantana, considerando que no intervalo de temperatura estudado 5-35° C, não há mudanças conformacionais e as propriedades reológicas são pouco sensíveis a temperatura. Provavelmente, as alterações que ocorrem na polpa de maracujá são encobertas pelo predomínio da xantana no comportamento reológico e a sobreposição de tempo-temperatura pode ser aplicada. Na Figura 3.19 observa-se que as curvas são muito próximas, indicando que as mudanças nas propriedades dinâmicas deve-se à temperatura e que provavelmente não ocorre mudança estrutural nas amostras com xantana. O método das

variáveis reduzidas também foi aplicada com sucesso por ROCHEFORD & MIDDLEMAN (1987) para xantana.

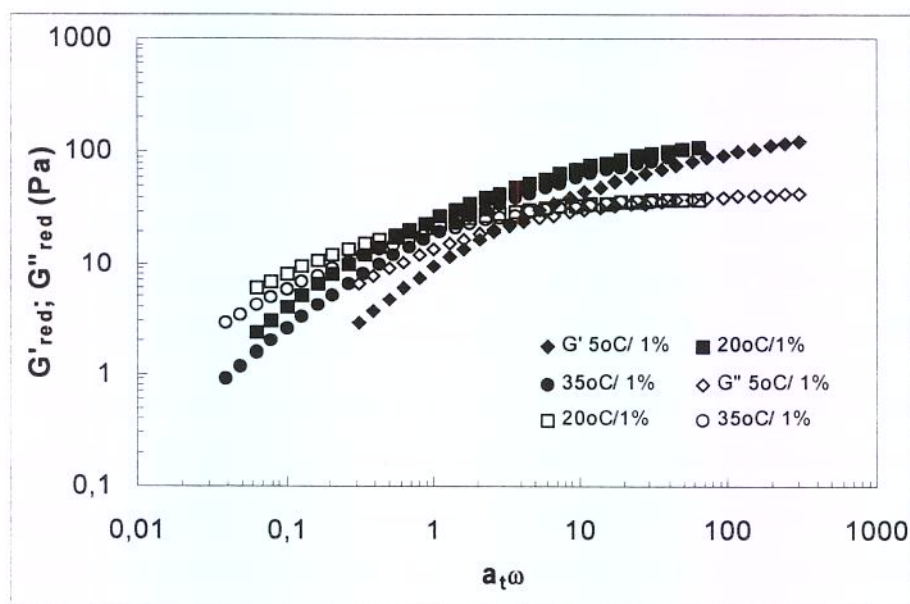


Figura 3.17 Sobreposição tempo-temperatura para guar (1% p/p) adicionada em polpa de maracujá. Símbolos cheios (G') e símbolos vazios (G'').

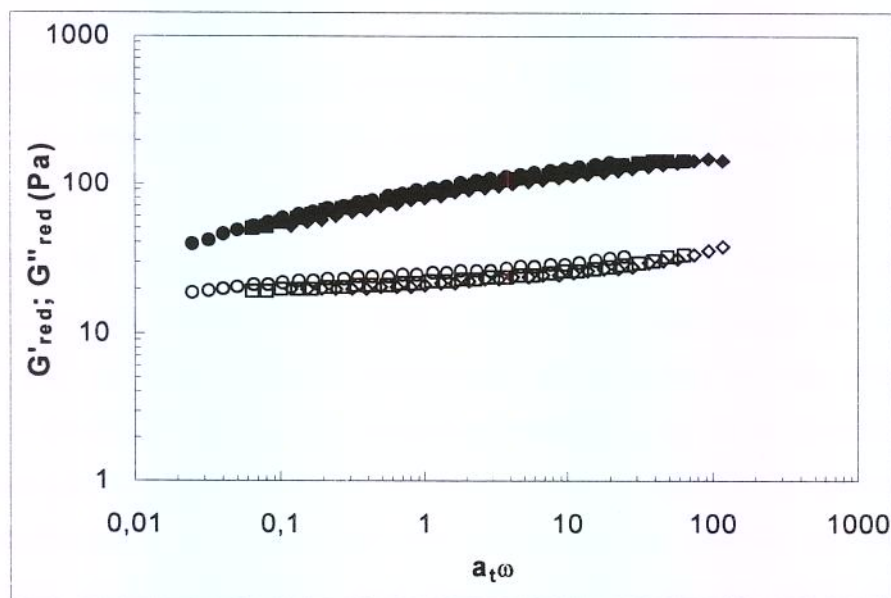


Figura 3.18 Sobreposição tempo-temperatura para xantana (1% p/p) adicionada em polpa de maracujá. Símbolos cheios (G') e símbolos vazios (G'').

Este procedimento é interessante, porque permite estender o intervalo de frequências e comparar mais facilmente diferentes sistemas e, eventualmente conduzir para uma avaliação da influência de parâmetros moleculares.

3.3.6 Efeito da Temperatura e Concentração

Os efeitos da temperatura e concentração de goma sobre a viscosidade aparente ou módulos dinâmicos (G' , G'') das amostras MaG e MaX podem ser combinados em uma equação simples, como por exemplo as Equações (2.34) e (2.35), com o intuito de prever o comportamento reológico a qualquer temperatura e concentração desses sistemas dentro do intervalo estudado.

A Equação 2.35 apresentou os melhores coeficientes de correlação (R^2) para os dados experimentais, como se pode ver na Tabela 3.15 onde são mostradas as estimativas dos parâmetros dessa equação, bem como seus coeficientes de determinação de ajuste. Essa equação foi usada por XUEWU et al. (1996), que obtiveram bons resultados na correlação dos efeitos da temperatura e concentração sobre as propriedades reológicas de soluções aquosas de xantana.

Tabela 3.13 Parâmetros para descrever o efeito combinado da temperatura e concentração de polissacarídeo sobre o comportamento reológico da polpa de maracujá.

Amostra	Propriedades reológicas	a_1	b_1	Ea/R (J g/mol K/J g/mol)	R^2
MaG	G' (0,05Hz)	0,0116	3,96	1971,22	0,9420
	G'' (0,05 Hz)	0,1723	3,93	1272,07	0,9696
	η_{ap} (10s ⁻¹)	0,0049	2,54	1904,39	0,9800
MaX	G' (0,05Hz)	11,57	3,12	512,48	0,9912
	G'' (0,05 Hz)	8,44	2,29	258,92	0,9986
	η_{ap} (10s ⁻¹)	0,94	2,11	292,32	0,9909

Os módulos dinâmicos e a viscosidade aparente são parâmetros reológicos que dependem da frequência de oscilação e da taxa de deformação, respectivamente. Então,

para estudar o comportamento desses parâmetros reológicos em função da concentração do biopolímero e temperatura do sistema, escolheu-se os valores mais baixos de frequência e taxa de deformação, porque nesta região a temperatura exerce um efeito mais pronunciado sobre a estrutura das macromoléculas em solução.

A influência da temperatura e concentração sobre as propriedades reológicas é ilustrada na Figura 3.19, onde pode se observar que a variação desses parâmetros em função da temperatura é muito pequena quando comparada com a concentração de goma. As energias de ativação (Tabela 3.13) foram maiores para o escoamento da polpa de maracujá com guar, mostrando maior dependência desse sistema com a temperatura tanto em cisalhamento oscilatório como em estacionário. Esses resultados estão de acordo com os espectros mecânicos e curvas de escoamento mostrados nos itens 3.3.2.1 e 3.3.3.1.

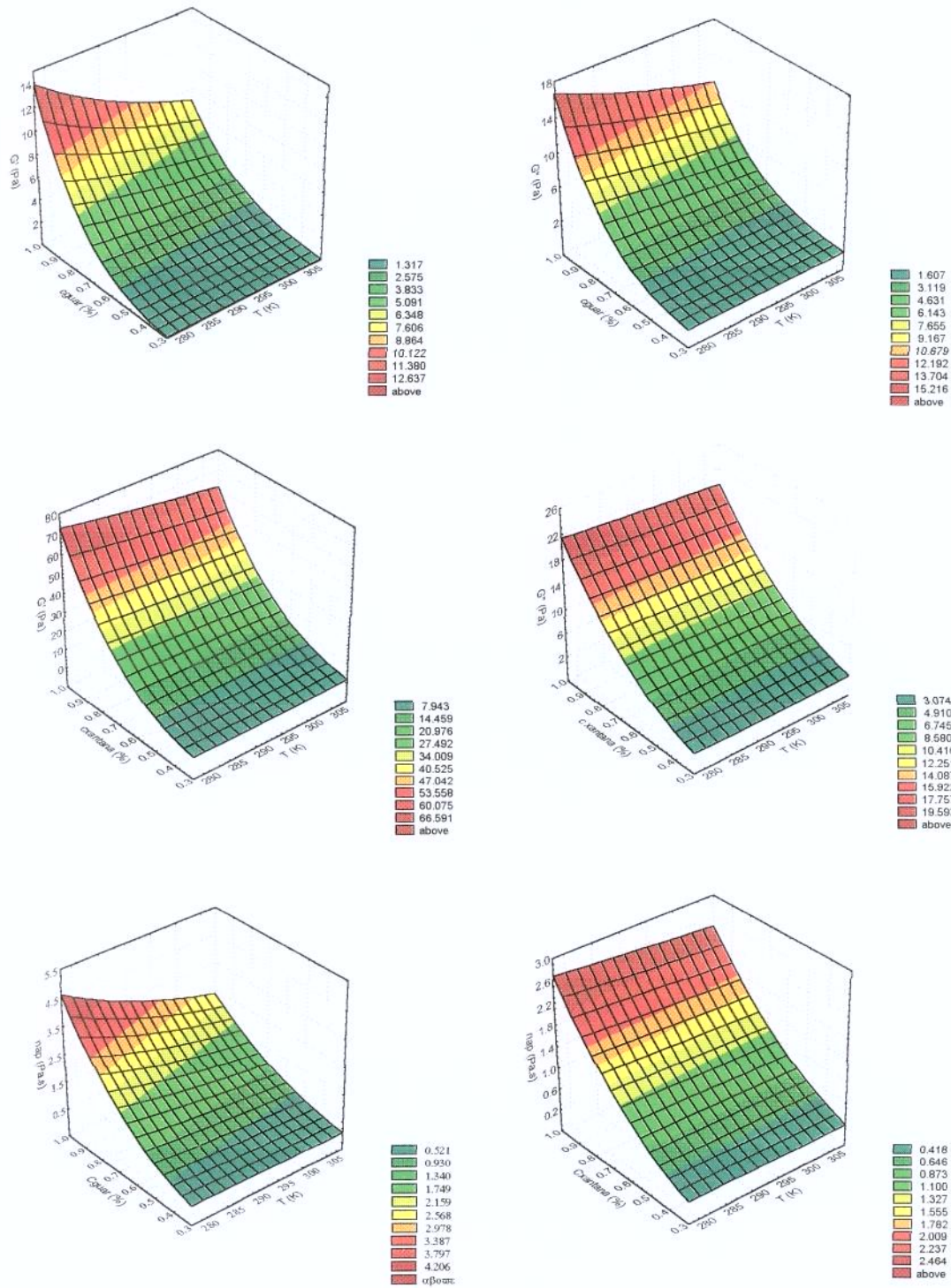


Figura 3.19 Propriedades reológicas em função da temperatura e concentração de goma para os sistemas MaG e Max.

3.5 Referências Bibliográficas

- AQUARONE, V.M.; VITALI, A.A.; MENEGALLI, F.C. Caracterização reológica de soluções de carboximetilcelulose sódica (CMC) em cisalhamento estacionário. In: **Workshop sobre Biopolímeros**, Pirassununga/SP. Anais. Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo, 133-136, 1997.
- BAYRAM, G.; YILMAZER, U.; ORBEY, N. Viscoelastic properties of suspensions with weakly interacting particle. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.507-514, 1998.
- BISTANY, K. L. & KOKINI, J. L. Comparison of steady shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials. **Journal of Texture Studies**, v.14, p.113-124, 1983.
- BLIGH, E.G. & DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.37, p.911-917, 1959.
- BRESOLIN, T.M.B.; MILAS, M.; RINAUDO, M.; GANTER, J.L.M.S. Xanthan – galactomannan interactions as related to xanthan conformations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.263-275, 1998.
- BRISCOE, B.; LUCKHAM, P.; ZHU, S. Rheological properties of poly(ethylene oxide) aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.419-429, 1998.
- CARNALI, C.J. Gelation in physically associating biopolymer systems. **Rheologica Acta**, v.31, n.5, p.399-412, 1992.
- CHAMBERLAIN, E.K. & RAO, M.A. Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.163-171, 2000.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. (1997) Análise da influência da pectina na viscoelasticidade de goma guar em polpa de morango. In: **Workshop sobre Biopolímeros**, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 114-118.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. Análise da viscoelasticidade de gomas guar e xantana em polpa de morango. In: **Workshop sobre Biopolímeros**, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 119-125, 1997.
- CUVELIER, G. & LAUNAY, B. Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and properties viscoelastic. **Carbohydrate Polymers**, v.6, p.321-333, 1986.
- DOUBLIER, J.L. & LAUNAY, B. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum. **Journal Texture Studie**, v.12, p.151-172, 1981.
- EGELANDSDAL, B.; FRETHUM, K. & HARBITZ, O. Dynamic rheological measurements on heat-induced myosin gels: an evaluation of the method's suitability for filamentous gels. **Journal of Food Science Agricultural**, v.37, p.944-954, 1986.

- BRESOLIN, T.M.B.; MILAS, M.; RINAUDO, M.; GANTER, J.L.M.S. Xanthan – galactomannan interactions as related to xanthan conformations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.263–275, 1998.
- BRISCOE, B.; LUCKHAM, P.; ZHU, S. Rheological properties of poly(ethylene oxide) aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.419-429, 1998.
- CARNALI, C.J. Gelation in physically associating biopolymer systems. **Rheologica Acta**, v.31, n.5, p.399-412, 1992.
- CHAMBERLAIN, E.K. & RAO, M.A. Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.163-171, 2000.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. (1997) Análise da influência da pectina na viscoelasticidade de goma guar em polpa de morango. In: **Workshop sobre Biopolímeros**, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 114-118.
- CUNHA, R.L.; FREITAS, I.C.; MENEGALLI, F.C. Análise da viscoelasticidade de gomas guar e xantana em polpa de morango. In: **Workshop sobre Biopolímeros**, Pirassununga/SP. Anais Pirassununga/SP: Universidade de São Paulo. p. 119-125, 1997.
- CUVELIER, G. & LAUNAY, B. Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and properties viscoelastic. **Carbohydrate Polymers**, v.6, p.321-333, 1986.
- DOUBLIER, J.L. & LAUNAY, B. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum. **Journal Texture Studie**, v.12, p.151-172, 1981.
- EGELANDSDAL, B.; FRETHUM, K. & HARBITZ, O. Dynamic rheological measurements on heat-induced myosin gels: an evaluation of the method's suitability for filamentous gels. **Journal of Food Science Agricultural**, v.37, p.944-954, 1986.
- FERNANDES P.B Influence of galactomannan on the structure and thermal behaviour of xanthan/galactomannan mixtures. **Journal of Food Engineering**, v.24, p.269-283, 1995.
- FERNANDES P.B., GONÇALVES, M.P. & DOUBLIER, J.L. Rheological description at the minimum gelling conditions of kappa-carrageenan/locust bean gum systems. **Food Hydrocolloids**, v.8, n.3-4, 345-349, 1994.
- FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641 p.
- GIBOREAU, A., CUVELIER, G. & LAUNAY, B. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v.25, p.119-137, 1994.
- GIL MADIEDO, J.M. **Caracterización Reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación**. Sevilla, 1996. 234 p. Tese de doutorado. Facultad de Química – Universidad de Sevilla .

- LAPASIN, R.; PRICL, S.; TRACANELLI, P. Rheology of hydroxyethyl guar gum derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v.14, p.411- 427,1991.
- LAUNAY, B., DOUBLIER, J.L., CUVELIER, G. (1986) Flow properties os aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In **Function Properties of Foods Macromolecules**, eds. Mitchell, J.R. & Ledward, D.A. Elsevier Applied Science Publisher, New York. p. 1 - 78.
- LAUNAY, B.; CUVELIER, G. & MARTINEZ-REYES, S. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log η_{sp} - log c [ho] master curves. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.385-395, 1997.
- MA, L. & BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Review: rheological properties of food gums and food gum mixtures. **Revista Espanola de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.33, n.2, p.133-163, 1993.
- MA, L. & BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Viscoelastic properties of xanthan gels interacting with cations. **Journal of Food Science**, v.62, n.6, p.1124-1128, 1997.
- MILLS, P.L. & KOKINI, J.L. Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. **Journal of Food Science**, v.49, p.1-4, 1984.
- MITCHELL, J.R. **Rheology of polysaccharide solutions and gels. In: Polysaccharides in food**. London: ed. Butterworths, 1979, p.51-72.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T. & NISHINARI, K. Gel-sol transition in gellan gum solutions. I. Rheological studies on the effects of salts. **Food Hydrocolloids**, v.8, n.6, p.505-527, 1994.
- MIZRAHI, S. Physicochemical approach to the analysis of the structural viscosity of fluid fruit products. **Journal Texture Studies**, v.10, p.67-82, 1979.
- MORRIS, E.R.; CUTLER, A.N.; MURPHY, S.B. & REES, D.A. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.1, p.5-21, 1981.
- MORRIS, V.J.; FRANKLIN, D.; L'DANSON, K. Rheology and microstructure of dispersions of the microbial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* (xanthan gum). **Carbohydrate Research**, v.121, p.13-30, 1983.
- NEUKOM, H. Galactomannans: properties and applications. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.22, n.2, p.41-45, 1989.
- NOBLE, O.; PEREZ, S.; ROCHA, C. & TARAVEL, F. Optical rotation of branched polysaccharides the galactomannan case. **Polymer Bulletin**, v.16, p.175-186, 1986.
- NORTON, I.T.; GOODALL, D.M.; FRANGOU, S.A.; MORRIS, E.R. & REES, D.A. Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. **Journal Molecular Biological**, v.175, p.371-394, 1984.
- PASTOR, M.V., COSTELL, E.; & DURÁN, L. Effects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetness of low calorie peach nectars. **Journal of Texture Studies**, v.27, p.61-79, 1996.

- MILLS, P.L. & KOKINI, J.L. Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. **Journal of Food Science**, v.49, p.1-4, 1984.
- MITCHELL, J.R. **Rheology of polysaccharide solutions and gels**. In: **Polysaccharides in food**. London: ed. Butterworths, 1979, p.51-72.
- MIYOSHI, E.; TAKAYA, T. & NISHINARI, K. Gel-sol transition in gellan gum solutions. I. Rheological studies on the effects of salts. **Food Hydrocolloids**, v.8, n.6, p.505-527, 1994.
- MIZRAHI, S. Physicochemical approach to the analysis of the structural viscosity of fluid fruit products. **Journal Texture Studies**, v.10, p.67-82, 1979.
- MORRIS, E.R.; CUTLER, A.N.; MURPHY, S.B. & REES, D.A. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.1, p.5-21, 1981.
- MORRIS, V.J.; FRANKLIN, D.; L'DANSON, K. Rheology and microstructure of dispersions of the microbial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* (xanthan gum). **Carbohydrate Research**, v.121, p.13-30, 1983.
- NEUKOM, H. Galactomannans: properties and applications. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.22, n.2, p.41-45, 1989.
- NOBLE, O.; PEREZ, S.; ROCHA, C. & TARAVEL, F. Optical rotation of branched polysaccharides the galactomannan case. **Polymer Bulletin**, v.16, p.175-186, 1986.
- NORTON, I.T.; GOODALL, D.M.; FRANGOU, S.A.; MORRIS, E.R. & REES, D.A. Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. **Journal Molecular Biological**, v.175, p.371-394, 1984.
- PASTOR, M.V., COSTELL, E. & DURÁN, L. Effects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetness of low calorie peach nectars. **Journal of Texture Studies**, v.27, p.61-79, 1996.
- PASTOR, M.V.; COSTELL, E.; IZQUIERDO, L. & DURÁN, L. Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions. **Food Hydrocolloids**, v.8, n.3-4, p.265 – 275, 1994.
- RANGANNA, S. (1977) Manual of analysis of fruit and vegetable products. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Dehi. 634p.
- RICHARDSON, P.H.; WILLMER, J.; FOSTER, T.J. Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.339-348, 1998.
- RICHARDSON, R.K.; MORRIS, E.R.; ROSS-MURPHY, S.B.; TAYLOR, L.J. & DEA, I.C.M. Characterisation of the perceived texture of thickened systems by dynamic viscosity measurements. **Food Hydrocolloids**, v.3, p.175-191, 1989.
- RIGHETTO, A.M. **Estabilidade físico-química e sensorial de suco de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), puro e adoçado, congelado**. Londrina, 1996. Dissertação (Mestrado, Centro de Ciências Agrárias). Universidade Estadual de Londrina.

- WANG, Q.; ELLIS, P.R.; ROSS-MURPHY, S.B. The stability of guar gum in aqueous system under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v.14, n.2, p.129-134, 2000.
- WHITCOMB, P.J. & MACOSKO, C.W. Rheology of xanthan gum. **Journal of Rheology**, v.22, n.5, p.493-505, 1978.
- WILLIAMS, S. (ed.) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14th ed., Arlington, A.O.A.C. Inc. 1141p, 1984
- XUEWU, Z.; XIN, L.; DEXIANG, G.; WEI, Z.; TONG, X.; YONGHONG, M. Rheological models for xanthan gum. **Journal of Food Engineering**, v.27, p.203-209, 1996.
- YEVLAMPIEVA, N.P.; PAVLOV, G.M.; RJUMTSEV, E.I. Flow bierfringence of xanthan and other polysaccharide solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.26, p.295-301, 1999.
- YU, C, & GUNASEKARAN, S. Correlation of dynamic and steady flow viscosities of food materials. **Applied Rheological**, v.11, n.3, p.134-140, 2001.

***Capítulo 4 - CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE POLPA DE MARACUJÁ
COM ADITIVOS EM CISALHAMENTO ESTACIONÁRIO E DINÂMICO: EFEITO
DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO.***

4.1 Introdução

O maracujá, amplamente conhecido no Brasil, classifica-se como fruta exótica, possuindo um grande potencial econômico. O consumo da fruta “in natura” é bastante restrito, uma vez que é muito ácida. Geralmente, é comercializado na forma semi-industrializada de polpa congelada de maracujá, suco integral e concentrado. Esses produtos podem ser usados como ingredientes no preparo de bebidas alcoólicas e não alcoólicas, iogurtes, sorvetes, “mousses”, sobremesa láctea, como intensificadores de sabor e/ou “flavour” em outros produtos.

Vários autores o consideram como um fruto de difícil conservação. PRUTHI (1963) constatou que em condições amenas os frutos não podem ser conservados por mais de uma semana, pois estão sujeitos à fermentação da polpa, ao murchamento e ao ataque de microrganismos, devendo o processamento ocorrer rapidamente, evitando prejuízos na qualidade do produto final.

A obtenção de polpa de maracujá congelada, embalada em sacos plásticos, exige técnicas bastante simples, que podem perfeitamente ser adotadas pelo produtor, permitindo a comercialização fora de safra, quando os preços sobem consideravelmente. Além de reduzir os índices de perdas de frutos “in natura”.

A cor é um atributo importante, porque tem efeito psicológico na aceitação de um produto alimentício. Esse parâmetro pode ser utilizado como índice de transformações naturais dos alimentos “in natura” ou de mudanças ocorridas no processo industrial.

No caso da polpa de maracujá, a cor varia do amarelo ao laranja-avermelhado e resulta da presença de carotenóides, sendo o β caroteno, δ caroteno e o fitoflueno, os três principais (FERREIRA et al., 1989). A presença de β caroteno é muito importante pois é precursor da vitamina A (CABRAL & FERNANDES, 1980).

Muitos fatores relacionados ao processamento e ao armazenamento podem influenciar na degradação de pigmentos, responsáveis pela cor do produto. A principal causa de deterioração dos carotenóides é a oxidação, um mecanismo extremamente complexo e dependente de vários fatores, como a incidência de luz, temperatura, e presença de pró- ou antioxidante (CABRAL & FERNANDES, 1980).

A presença de pectina e enzimas pectinases podem alterar o comportamento reológico de produtos a base de frutas. Quando a molécula de pectina é quebrada pela ação das poligalacturonase, ocorre uma redução no peso molecular da cadeia, e conseqüentemente uma redução na viscosidade aparente do meio. No entanto, quando as pectinesterase atuam, a molécula de pectina é desmetoxilada e pode se associar a cátions ou outros compostos acarretando agregação e conseqüentemente aumento da viscosidade do meio. No caso de produtos a base de frutas com gomas, além da atuação das enzimas pode ocorrer degradação das macromoléculas com o tempo de armazenamento.

Vários artigos foram publicados sobre a caracterização reológica de polpas de frutas (DURÁN & COSTEL, 1982; CHARM, 1962; SARAVACOS, 1968; BARBOSA-CANOVAS & PELEG, 1983; RAO & PALOMINO, 1974; VITALI *et al.*, 1974; VITALI & RAO, 1982; CASTALDO *et al.*, 1990). Entretanto, existe poucos estudos sobre o efeito do tempo de armazenamento sobre o comportamento reológico desses produtos.

Os parâmetros reológicos podem ser usados para prever a estabilidade de estocagem de alimentos processados, principalmente de suspensões e emulsões. A reologia é muito usada para estudar os efeitos de envelhecimento da textura de emulsões alimentícias (AGUILAR et al., 1991). Determinações reológicas foram usadas por STEFFE & FORD (1985) para a avaliação da vida de prateleira de purê de damasco com amido.

PAREDES et al. (1989) estudaram o efeito da temperatura e do tempo de armazenamento sobre as propriedades reológicas de molhos de salada (amostra comercial). Mudanças notáveis no índice de comportamento de escoamento (n), índice de consistência (K) e tensão de cisalhamento residual de Casson (σ_{0C}) ocorreram durante sete dias de estocagem. Após esse período, os três parâmetros reológicos permaneceram constante durante vinte oito dias de armazenamento.

Preparados a base de frutas com aditivos (flavorizantes/ espessantes/ estabilizantes) estão sendo comercializados como matéria-prima para outros produtos, como por exemplo, iogurtes agitados. Neste caso, o insumo a base de fruta pode ter em sua composição aditivos (por ex. pectina) que melhorem/estabilizem a viscosidade antes/após o processo de fermentação (BASAK & RAMASWAMY, 1994).

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho é adicionar goma guar ou xantana à polpa de maracujá e avaliar o comportamento das características químicas, físicas e reológicas dessas amostras em função do tempo de armazenamento. A escolha dos polissacarídeos guar e xantana está associada à sua resistência a depolimerização sob condições de pH baixo, característico da maior parte das frutas, além da facilidade de solubilização em meio ácido e temperatura ambiente. Deve-se ressaltar também que a polpa de maracujá é muito usada como insumo em outros produtos industrializados.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Material

Polpa de maracujá com 12°Brix, pH 2,7 e 13% de sólidos totais, em média, foi congelada a -18°C , em freezer comercial por treze meses, tempo correspondente à vida de prateleira de polpas de frutas congeladas. As polpas de maracujá com espessante (guar ou xantana), ou com sacarose, foram armazenadas sob as mesmas condições que a polpa integral. Gomas guar e xantana, gentilmente doadas pela Start e Arty (Campinas, Brasil), e a sacarose, da Companhia União dos Refinadores, foram usadas. O procedimento de preparação das amostras está descrito no capítulo III (item 3.2.1 – 3.2.2). As amostras foram designadas da mesma forma que no capítulo anterior.

4.2.2 Análises físicas químicas

As análises químicas e a caracterização reológica, foram feitas no tempo zero, logo após a obtenção da polpa, e depois de 2, 4, 6, 8, 10 e 13 meses. As análises químicas realizadas estão relacionadas abaixo. Maiores detalhes podem ser observados Anexo 1.

- **pH** : a medida de pH foi obtida através da leitura direta em potenciômetro digital a 25°C, pHmetro *Analyser 300*, calibrado com soluções-padrão de pH 7,0 e 4,0.

- **% Sólidos Solúveis (^oBrix)**: foi determinada através da leitura do índice de refração, diretamente em um refratômetro de bancada, marca *Zeiss*.

- **% Acidez titulável**: foi utilizado o método 942.15 da A.O.A.C. Os resultados foram expressos em % ácido cítrico.

- **Pectina**: foi empregado o método de Carré & Haynes (RANGANNA, 1977). Os resultados foram expressos em % de pectato de cálcio.

- **% Açúcares redutores e totais**: usou-se o método titrimétrico baseado na redução de cobre pelos grupos redutores dos açúcares, segundo Lane-Eynon (RANGANNA, 1977).

4.2.3 Determinação da cor

A cor da polpa de maracujá integral e com aditivos, foi avaliada objetivamente com um colorímetro, marca Hunterlab, modelo colorquest II, pertencente ao Laboratório Instrumental do Departamento de Tecnologia de Alimentos. O espectrofotômetro foi previamente calibrado com o branco padrão (n^o C6299, date: 03/96, $x = 47,71$; $y = 82,08$; $z = 88,38$) no módulo RSIN utilizando um iluminante D65 e ângulo de detecção de 10°. As amostras foram colocadas dentro de uma cubeta de quartzo transparente, com caminho ótico de 2 cm e volume de 50 mL. As determinações de cor foram feitas em triplicatas, obtendo-se os valores de L^* (luminosidade), a^* (intensidade de vermelho) e b^* (intensidade de amarelo).

Com estes parâmetros de cor, definiu-se uma diferença média de cor, ΔE^* , entre a polpa com aditivos e a integral, de acordo com a equação 4.1, onde o índice i representa o

valor do parâmetro da polpa de maracujá integral, usada como referência. O valor desta diferença média quadrática permitiu a comparação entre os valores dos parâmetros de cor da polpa integral (controle) e da polpa com aditivos. Cada dois meses foram realizadas análises de cor em até um período de um ano.

$$dE = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} = \sqrt{(L^* - L_i^*)^2 + (a^* - a_i^*)^2 + (b^* - b_i^*)^2} \quad (4.1)$$

4.2.4 Medidas Reológicas

As propriedades reológicas foram medidas em um reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500 equipado com as geometrias de cilindros concêntricos para Ma, MaA e MaG0,3, e cone-placa (2°, 6 cm) para as demais amostras. Todas as medidas reológicas foram realizadas em duplicatas, a 20°C. As determinações das propriedades viscoelásticas e das curvas de escoamento foram efetuadas através de ensaios oscilatórios dinâmicos e de escoamento em estado estacionário, respectivamente.

Em cisalhamento estacionário, as medidas reológicas foram feitas primeiro pelo aumento, depois diminuição e novamente aumento das velocidades do rotor, no intervalo 0 a 100 s⁻¹ durante 120 segundos. Apenas a terceira curva obtida (segundo aumento logarítmico da taxa de deformação) foi considerada na análise dos dados. Na determinação da região de viscoelasticidade linear, foi realizada uma varredura de tensão, a frequência constante de 3,6 rad/s. Em seguida, foram feitos experimentos de varreduras de frequências no intervalo de 0,063 a 62,3 rad/s, com um valor de tensão dentro do intervalo linear.

Os módulos dinâmicos, G' e G'' obtidos em experimentos oscilatórios e as viscosidades aparentes, em escoamento estacionário, foram comparadas em função do tempo de armazenamento para cada amostra.

4.2.5 Análise Estatística

Os dados reológicos e de composição química, foram analisados pelo método de análise de variância (ANOVA) e a significância determinada pelo emprego do teste F

($p \leq 0,05$). Quando uma relação significativa de F foi encontrada, o teste de Tuckey, ao nível de 5% de probabilidade, foi executado para verificar a diferença entre as médias.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Análises químicas

a) pH

Os valores de pH oscilaram de 2,7 a 3,0, concordando com os resultados apresentados por MEDINA et al. (1980) e RIGHETTO (1996). Na Tabela 4.1 tem-se os valores médios de pH para todas as amostras analisadas durante o armazenamento (-18°C).

Na análise de variância, seria necessária a determinação de pH com duas casas decimais, pois com os valores apresentados na Tabela 4.1 na determinação de F, surge divisão por zero. Analisando os resultados dessa Tabela verifica-se que as oscilações nos valores de pH são muito pequenas.

Tabela 4.1 Valores médios de pH de polpa de maracujá integral e com aditivos

Tempo (meses)	Ma	MaA	MaG0,3	MaG0,7	MaG1	MaX0,3	MaX0,7	MaX1
0	$2,9 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$
4	$2,8 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$
8	$2,7 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$
13	$2,7 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,0$

Valor obtido pela análise de variância. F tabelado = 9,28 ao nível de 95 % de confiança.

n.s. – Não significativo

base cálculo: 100 g de amostra

b) Sólidos solúveis

Nas amostras Ma, MaG e MaX, o teor de sólidos solúveis variou entre 11,8 a 13,0 °Brix, enquanto que para a polpa com sacarose, a variação foi de 31 a 30,6 °Brix. A adição de açúcar resultou em um aumento de aproximadamente 163% do teor de sólidos iniciais.

Os valores médios de % de sólidos solúveis são apresentados na Tabela 4.2. Os resultados obtidos para teor de sólidos solúveis estão muito próximos dos apresentados por RIGHETTO (1996). As análises de variância mostraram que não houve alteração significativa na porcentagem de sólidos solúveis durante o período de estocagem.

Tabela 4.2 Valores médios de % *sólidos solúveis* (° Brix) para as amostras analisadas durante treze meses de armazenamento.

Amostra	Tempo armazenamento (meses)				F _{calculado} *	Diferença Entre as médias
	0	4	8	13		
Ma	11,8 ± 0,0	11,9 ± 0,1	11,8 ± 0,0	11,8 ± 0,0	1,0 ^{n.s}	0,12
MaA	31,0 ± 0,2	30,75 ± 0,1	30,7 ± 0,2	30,6 ± 0,0	6,8 ^{n.s}	0,23
MaG0,3	12,4 ± 0,3	12,4 ± 0,1	12,5 ± 0,0	12,2 ± 0,0	1,7 ^{n.s}	0,46
MaG0,7	12,6 ± 0,1	12,5 ± 0,0	12,5 ± 0,0	12,6 ± 0,0	1,3 ^{n.s}	0,24
MaG1	12,6 ± 0,1	12,7 ± 0,0	12,6 ± 0,0	12,6 ± 0,0	1,0 ^{n.s}	0,24
MaX0,3	12,0 ± 0,1	11,8 ± 0,0	11,8 ± 0,0	11,8 ± 0,0	6,9 ^{n.s}	0,36
MaX0,7	12,2 ± 0,3	12,0 ± 0,0	12,0 ± 0,1	11,8 ± 0,0	5,6 ^{n.s}	0,61
MaX1	12,2 ± 0,2	12,0 ± 0,1	12,0 ± 0,1	12,0 ± 0,1	0,4 ^{n.s}	0,39

Valor obtido pela análise de variância. F_{tabelado} = 9,28 ao nível de 95 % de confiança.

n.s. – Não significativo

base cálculo: 100 g de amostra

c) Acidez Titulável (% ácido cítrico)

Os valores médios de acidez titulável, expressos em % de ácido cítrico, estão apresentados na Tabela 4.3, onde pode-se observar um pequeno aumento na acidez das amostras, porém essas alterações não foram significativas ($p < 0,05\%$). O principal ácido é o cítrico que constitui 93 a 96% de acidez total, sendo o ácido málico responsável por 4 a 7% (MEDINA et. al., 1980).

A acidez total determinada para as amostras com guar ou xantana foram menores que na polpa integral. Este resultado pode ser consequência da interação de ácidos orgânicos presentes no sistema com os biopolímeros, que podem ficar adsorvidos nesses compostos de alto peso molecular.

A relação dada entre Brix/acidez (% sólidos solúveis pela % de ácido presente, calculado na forma de ácido cítrico anidro) é de grande importância para a indústria de sucos, pois serve como indicador da diluição e complementação com açúcar que deve ser realizada em sucos de maracujá para consumo direto.

Tabela 4.3 Valores de *acidez titulável* (% ácido cítrico) da polpa de maracujá sem e com aditivo durante o armazenamento.

Amostra	Tempo armazenamento (meses)							F _{calculado} *
	0	2	4	6	8	10	13	
Ma	4,31 (±0,03)	4,35 (±0,02)	4,34 (±0,01)	4,32 (±0,01)	4,39 (±0,01)	4,40 (±0,02)	4,39 (±0,01)	4,19 ^{n.s.}
MaA	3,03 (±0,06)	3,17 (±0,09)	3,22 (±0,03)	3,19 (±0,04)	3,22 (±0,04)	3,25 (±0,04)	3,26 (±0,04)	3,75 ^{n.s.}
MaG0,3	4,29 (±0,08)	4,36 (±0,01)	4,35 (±0,01)	4,38 (±0,01)	4,37 (±0,01)	4,35 (±0,03)	4,37 (±0,01)	2,44 ^{n.s.}
MaG0,7	3,90 (±0,07)	4,06 (±0,08)	4,17 (±0,03)	4,15 (±0,04)	4,17 (±0,08)	4,16 (±0,04)	4,17 (±0,03)	3,60 ^{n.s.}
MaG1	4,00 (±0,10)	4,09 (±0,05)	4,12 (±0,05)	4,16 (±0,09)	4,17 (±0,01)	4,19 (±0,01)	4,19 (±0,02)	2,71 ^{n.s.}
MaX0,3	3,98 (±0,09)	4,14 (±0,03)	4,14 (±0,08)	4,14 (±0,01)	4,15 (±0,03)	4,16 (±0,04)	4,16 (±0,01)	3,65 ^{n.s.}
MaX0,7	3,88 (±0,06)	3,97 (±0,04)	4,00 (±0,08)	3,96 (±0,02)	3,95 (±0,01)	4,03 (±0,05)	4,03 (±0,01)	2,11 ^{n.s.}
MaX1	3,90 (±0,08)	3,99 (±0,02)	3,96 (±0,07)	3,97 (±0,02)	4,02 (±0,05)	4,03 (±0,03)	3,05 (±0,03)	2,27 ^{n.s.}

Valor obtido pela análise de variância. F_{tabelado} = 4,28 ao nível de 95 % de confiança.

n.s. – Não significativo. Base cálculo: 100 g de amostra

d) Açúcares redutores e totais

Os valores médios de açúcares redutores e totais são apresentados na Tabela 4.4 e 4.5, respectivamente. Na análise estatística, obteve-se que as mudanças ocorridas nos teores de açúcares no período de estocagem foram significativas estatisticamente. No entanto, observando-se a comparação entre as médias (teste de Tuckey) e o erro experimental, verifica-se que a mudança em composição em termos de concentração de açúcar é muito pequena.

Tabela 4.4 Valores de % açúcares redutores da polpa de maracujá sem e com aditivo durante o armazenamento.

Amostra	Tempo armazenamento (meses)							F _{calculado} [*]
	0	2	4	6	8	10	13	
Ma	2,46 ^a (±0,06)	2,39 ^b (±0,06)	2,38 ^b (±0,03)	2,36 ^b (±0,03)	2,33 ^b (±0,02)	2,33 ^b (±0,03)	2,29 ^c (±0,04)	4,43**
MaA	2,11 ^a (±0,04)	1,97 ^a (±0,04)	1,92 ^a (±0,04)	1,87 ^b (±0,08)	1,86 ^b (±0,06)	1,85 ^b (±0,02)	1,82 ^b (±0,03)	4,44**
MaG0,3	2,66 ^a (±0,05)	2,69 ^a (±0,04)	2,67 ^a (±0,04)	2,61 ^{a,b} (±0,08)	2,60 ^b (±0,06)	2,56 ^b (±0,04)	2,54 ^b (±0,04)	4,87**
MaG0,7	2,44 ^a (±0,03)	2,39 ^a (±0,04)	2,37 ^a (±0,04)	2,34 ^b (±0,03)	2,31 ^b (±0,08)	2,28 ^b (±0,03)	2,29 ^b (±0,04)	4,33**
MaG1	2,37 ^a (±0,05)	2,31 ^a (±0,07)	2,32 ^a (±0,07)	2,34 ^a (±0,04)	2,26 ^b (±0,04)	2,29 ^b (±0,08)	2,24 ^b (±0,08)	4,67**
MaX0,3	2,54 ^a (±0,05)	2,49 ^a (±0,06)	2,50 ^a (±0,07)	2,63 ^a (±0,11)	2,67 ^b (±0,10)	2,72 ^b (±0,07)	2,80 ^b (±0,10)	6,52**
MaX0,7	2,35 ^a (±0,12)	2,29 ^b (±0,11)	2,32 ^{a,b} (±0,08)	2,29 ^b (±0,08)	2,30 ^b (±0,07)	2,33 ^a (±0,09)	2,21 ^c (±0,08)	4,30**
MaX1	2,30 ^a (±0,20)	2,37 ^a (±0,09)	2,39 ^a (±0,09)	2,46 ^b (±0,05)	2,43 ^b (±0,05)	2,49 ^b (±0,11)	2,44 ^b (±0,10)	4,32**

*Valor obtido pela análise de variância. F_{tabelado} = 4,28 ao nível de 95 % de confiança.

** - significativo ao nível de 0,05%; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey (p≤0,05)

Tabela 4.5 Valores de % açúcares totais da polpa de maracujá sem e com aditivo durante o armazenamento.

Amostra	Tempo armazenamento (meses)							F _{calculado} *
	0	2	4	6	8	10	13	
Ma	5,70 ^a (±0,06)	5,61 ^a (±0,08)	5,46 ^b (±0,08)	5,34 ^{b,c} (±0,07)	5,31 ^{b,c} (±0,05)	5,28 ^c (±0,06)	5,27 ^c (±0,08)	10,47**
MaA	23,01 ^a (±0,08)	22,50 ^b (±0,05)	22,42 ^b (±0,13)	22,57 ^b (±0,10)	22,67 ^c (±0,10)	22,32 ^b (±0,08)	22,28 ^b (±0,06)	16,34**
MaG0,3	5,68 ^a (±0,11)	5,56 ^a (±0,06)	5,63 ^a (±0,09)	5,58 ^a (±0,07)	5,27 ^b (±0,13)	5,39 ^b (±0,14)	5,19 ^b (±0,10)	5,54**
MaG0,7	6,19 ^a (±0,15)	5,92 ^b (±0,11)	6,31 ^c (±0,08)	5,77 ^b (±0,07)	5,67 ^b (±0,11)	5,73 ^b (±0,09)	5,61 ^b (±0,11)	12,22**
MaG1	6,55 ^a (±0,21)	6,23 ^b (±0,09)	6,30 ^b (±0,09)	6,34 ^b (±0,14)	5,90 ^c (±0,11)	5,98 ^c (±0,09)	6,01 ^c (±0,09)	8,08**
MaX0,3	6,03 ^a (±0,12)	6,35 ^b (±0,07)	6,14 ^a (±0,08)	6,17 ^a (±0,16)	6,25 ^{a,b} (±0,15)	6,56 ^c (±0,07)	6,48 ^c (±0,10)	7,36**
MaX0,7	6,06 ^a (±0,20)	6,02 ^a (±0,08)	6,04 ^a (±0,07)	5,89 ^b (±0,11)	5,69 ^b (±0,10)	5,60 ^b (±0,10)	5,62 ^b (±0,08)	6,87**
MaX1	6,19 ^a (±0,22)	6,17 ^a (±0,11)	6,25 ^a (±0,10)	5,83 ^b (±0,15)	5,94 ^b (±0,22)	6,02 ^b (±0,11)	5,82 ^b (±0,10)	4,54**

*Valor obtido pela análise de variância. F_{tabelado} = 4,28 ao nível de 95 % de confiança.

** - significativo ao nível de 0,05%; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey (p≤0,05)

e) Pectina (% pectato de cálcio)

A Tabela 4.6 mostra os valores médios de pectina (expressos em % de pectato de cálcio) para a polpa de maracujá integral congelada. De acordo com a análise de variância (Tabela 4.7) constatou-se que não houve diferença significativa ao nível de 5% do valor desse parâmetro ao longo do período de armazenamento.

Tabela 4.6 Análise estatística de pectina da polpa armazenada (-18° C) durante 13 meses.

Análise química	Tempo armazenamento (meses)				F _{calculado} *
	0	4	8	13	
Pectina (%pectato)	0,515 (±0,055)	0,515 (±0,052)	0,484 (±0,064)	0,478 (±0,054)	1,30 ^{n.s.}

*Valor obtido pela análise de variância. F_{tabelado} = 6,39 ao nível de 95 % de confiança.

n.s. – Não significativo

Tabela 4.7 Análise de variância das diferenças ocorridas na pectina (como % de pectato de cálcio) da polpa ao longo do período de armazenamento.

Causa da Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Tempo	4	0,0121	0,0030	1,30	6,39
Experimentos	1	0,0098	0,0098	4,22	
Resíduos	4	0,0093	0,0023		
Total	9	0,0312			

Em geral, as características químicas da polpa de maracujá com e sem aditivo, foram mantidas durante a estocagem (treze meses), o que pode ser associado às condições higiênico-sanitárias do processamento juntamente com o congelamento rápido e o valor muito baixo de pH limitando o número de microrganismos.

Os primeiros resultados obtidos para suco de maracujá são contraditórios. PRUTH (1963) cita dois autores que obtiveram resultados diferentes SAVAGE & RAMSAY (1932) e WILLIAMS (1932). Os primeiros autores constataram que o suco de maracujá pode ser conservado a -17°C somente até sete semanas, enquanto o segundo autor verificou que o suco deste fruto manteve-se inalterado indefinidamente a mesma temperatura.

A preservação das características químicas no armazenamento de polpa de maracujá congelada (-18°C) também foi constatada por POOR (1935) e RIGHETTO (1996). LUTH (1980) relata a experiência realizada por POOR (1935), que congelou suco de maracujá por 2 anos a $-17,8^{\circ}\text{C}$ e $-12,2^{\circ}\text{C}$ e não constatou grandes alterações na cor, aroma ou sabor, enquanto sucos pasteurizados e engarrafados tiveram seu sabor e aroma rapidamente deteriorados durante o armazenamento.

RIGHETTO (1996) verificou que pH, teor de sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares totais e redutores de suco de maracujá congelado, puro e adoçado na proporção de 1:1, não foram alterados durante oito meses de armazenamento a -18°C . Nesse estudo foi constatado que os atributos sensoriais, avaliados pela metodologia de análise descritiva quantitativa e análise de cor, foram afetados pelo período de estocagem do suco, sendo que as mudanças mais acentuadas ocorreram no suco puro, principalmente no aroma e no sabor característico de maracujá.

4.3.2 Estudo da cor na polpa de maracujá congelada com e sem aditivos

Os valores de cor e brilho medidos através dos parâmetros L^* a^* b^* do sistema Hunter, para as amostras analisadas, são mostradas na Figura 4.1. A polpa de maracujá integral, no tempo de dois meses de armazenamento, foi tomada como controle para o cálculo da diferença total de cor (no tempo zero, o colorímetro não estava disponível para medidas experimentais). Da Figura 4.1 tem-se que a adição de aditivos (sacarose ou biopolímeros) alterou os valores médios dos parâmetros de cor principalmente a^* e consequentemente a diferença total de cor (não mostrada).

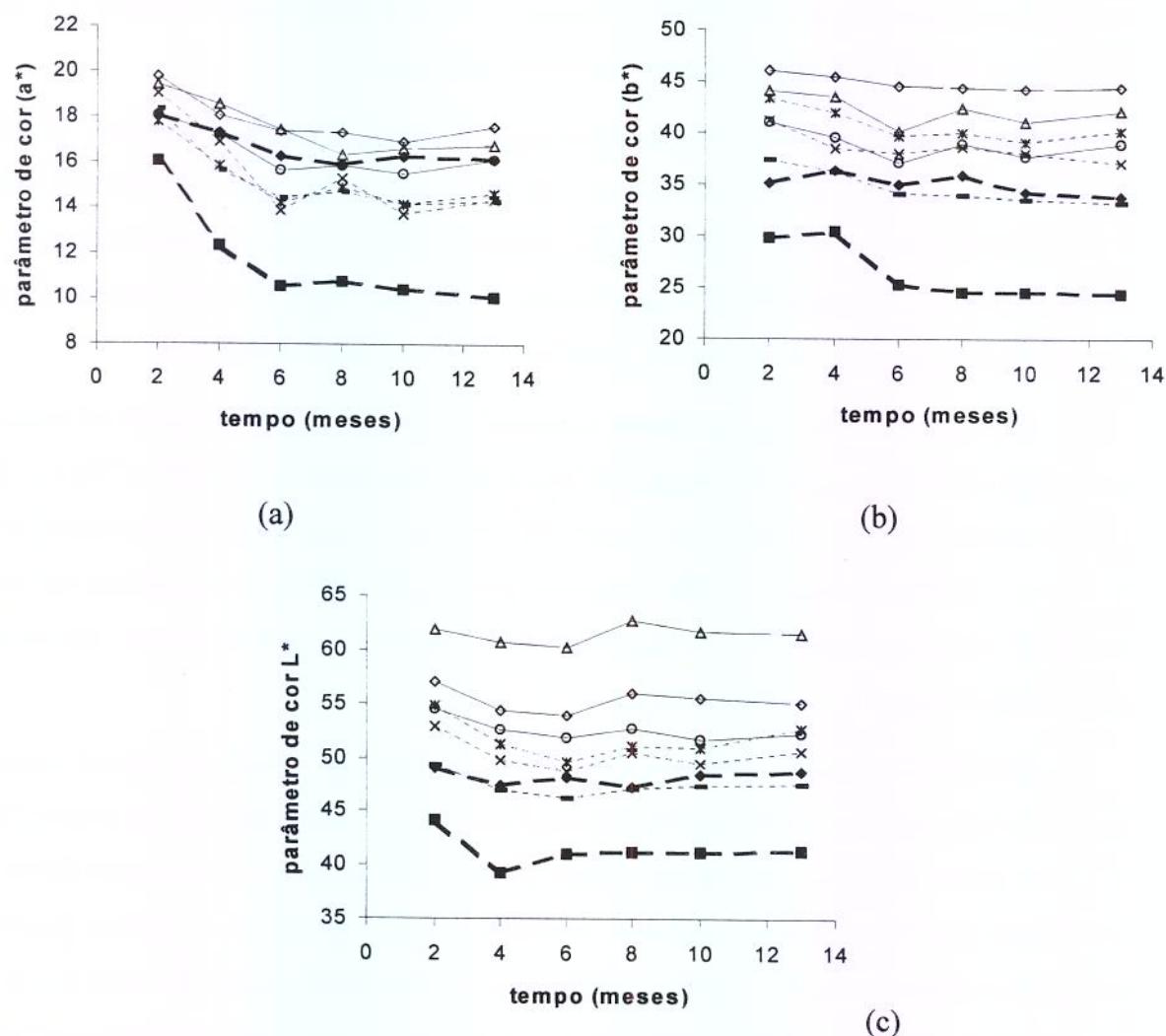


Figura 4.1 Valores médios dos parâmetros de cor a) a^* , b) b^* e c) L^* da polpa de maracujá congelada sem e com aditivos de 2 a 13 meses de armazenamento. (◆) Ma; (■) MaA; (—) MaG0,3; (x) MaG0,7; (*) MaG1; (○) MaX0,3; (◇) MaX0,7 e (Δ) MaX1.

Fisicamente, a cor é uma característica de luz mensurável em termos de intensidade (energia e comprimento de onda). A incorporação de açúcares ou polissacarídeos pode modificar o comprimento de onda refletida predominantemente pela amostra. RIGHETO (1996) verificou que o comprimento de onda refletida pelo suco de maracujá, era de 591nm e para o suco adoçado 582 nm, e segundo o diagrama de cromaticidade do sistema CIE, a cor do suco é definido como laranja e para o suco adoçado como laranja-amarelado.

A luminosidade é um parâmetro responsável pelo grau de claridade da luz, indo de 100 (branco puro) a 0 (preto), caracterizando as cores como claras ou escuras, e pode ser usado para indicar o aparecimento de compostos escuros devido à reações de escurecimento (enzimático/ não enzimático) durante o processamento e armazenamento de alimentos. As amostras com goma guar ou xantana apresentaram maiores valores para o parâmetro luminosidade em relação à polpa integral (Figura 4.1), indicando uma mudança em direção ao amarelo mais claro, e este efeito se intensifica com o aumento da concentração de polissacarídeo, enquanto que a sacarose deixou a amostra mais escura ($L^*_{MaA} < L^*_{Ma}$). Da Figura 4.1 pode-se observar que a amostras apresentaram um ligeiro decréscimo de L^* (menor que 6%) em função do tempo de estocagem.

As enzimas fenolases, presentes na polpa de maracujá, podem promover o escurecimento enzimático desses produtos. Entretanto, em alimentos congelados ou resfriados a velocidade de reação dessas enzimas é reduzida, devido aos efeitos de temperatura e de atividade de água (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

Os valores do parâmetro a^* , definido como sendo o componente vermelho-verde (vermelho para os valores positivos e verde para os valores negativos), decresceram com adição de goma guar ou sacarose, enquanto que a adição de xantana promoveu um aumento no valor desse parâmetro de cor. No período de dois a seis meses de armazenamento, todas as amostras apresentaram redução do parâmetro a^* , o que significa uma degradação da cor vermelha em função do tempo de armazenamento, entretanto estas foram mais importantes para as amostras com agregados de sacarose.

CARNEIRO (2000) também verificou que a adição de açúcar em polpa de açaí reduzia a intensidade da cor. O parâmetro a^* decresceu de forma mais significativa para as amostras em que a sacarose foi adicionada. Neste caso, a autora justificou que

provavelmente a adição do dissacarídeo diminua a proporcionalidade dos componentes responsáveis pela cor vermelha da polpa.

Já para parâmetro b^* , que define o componente amarelo-azul (amarelo para os valores positivos e azul para os valores negativos), aumentou com a adição de guar ou xantana e reduziu para a polpa adoçada, indicando uma maior intensidade da coloração amarela para MaG ou MaX. A componente b^* também decresceu ligeiramente em função do tempo de armazenamento (Figura 4.1) para a maioria das polpas, sendo mais acentuado para a polpa com agregado de sacarose.

A comparação entre os valores médios de cromaticidade L^* , a^* , b^* em função do tempo de armazenamento é mostrada na Tabela 4.8. Ao final de treze meses de armazenamento das polpas, os resultados apresentados nessa Tabela indicaram que a perda nos parâmetros de cromaticidade a^* e b^* foi maior que para a luminosidade em função do tempo de estocagem. As amostras MaA, seguida pelos sistemas MaG apresentaram maior redução dos parâmetros de cromaticidade.

Tabela 4.8 Valores médios de diferenças em porcentagem de L^* , a^* , b^* em função do tempo de estocagem ($T_2 - T_{13}$) e diferença de cor (ΔE^*) para as amostras tendo como padrão Ma.

Amostras	$T_2 - T_{13}$ meses (%)			ΔE^{*1}
	L^*	a^*	b^*	
Ma	-0,59	-10,51	-4,58	-
MaA	-6,35	-37,64	-18,72	7,55
MaG0,3	-3,61	-21,89	-11,48	2,14
MaG0,7	-4,16	-19,27	-10,01	7,02
MaG1	-3,65	-22,18	-7,63	9,97
MaX0,3	-3,89	-10,90	-5,09	7,89
MaX0,7	-3,30	-12,70	-4,33	11,95
MaX1	-0,48	-13,63	-3,63	16,76

T_2 : 2 meses de armazenamento; T_{13} : tempo final – treze meses de armazenamento;

$T_2 - T_{13}$: diferença de cor entre a primeira e a última determinação de cor.

¹: diferença de cor comparando as amostras com a polpa integral.

Estes resultados diferem dos apresentados por RIGHETTO (1996), que comparou a cor do suco de maracujá adoçado e não adoçado e congelado durante oito meses de armazenamento. Os resultados mostraram que o suco adoçado não apresentou variação de cor ao longo do tempo de armazenamento, ao contrário do suco não adoçado que mostrou uma diminuição linear na cor durante a estocagem. A autora sugeriu que a perda da cor está associada à degradação de β -carotenos, que representa 34% dos carotenóides presentes no maracujá. A diferença entre os resultados de RIGHETTO (1996) e dos apresentados nesse trabalho pode ser associado com a metodologia aplicada e com a quantidade de sacarose usada: 1:1 no trabalho de RIGHETTO (1996) e 3:1 neste trabalho (polpa:sacarose).

Durante a estocagem, os valores de a^* decresceram de forma mais acentuada que os valores de b^* (Fig.4.1). FERREIRA et al. (1989) determinaram os teores de pigmentos de suco de maracujá ao natural (12,9° Brix) e verificaram que o valor da componente a^* diminuiu com a redução do teor de carotenóides no suco, o que indicou uma certa degradação desses compostos nas amostras. PEZEK & WATHESEN (1987), estudando a fotodegradação de carotenóides em um sistema de suco vegetal, encontraram uma boa correlação entre a degradação de α e β -caroteno e a perda de cor ao longo do tempo.

A diferença total de cor ΔE^* (Tabela 4.8) expressa todas as mudanças ocorridas nos parâmetros de cor. As amostras com xantana apresentaram maior diferença total de cor quando comparada à polpa integral (controle). No entanto, a mudança de cor em função do tempo de armazenamento foi menor para as amostras com xantana, possível indicação de menor degradação de pigmentos nessa polpa. Nos seis primeiros meses de armazenamento notou-se um decréscimo em valores dos parâmetros de cromaticidade L^* , a^* e b^* , que posteriormente manteve-se praticamente constante.

4.3.3 Propriedades reológicas em função do tempo de armazenamento

A estabilidade de polpa de maracujá sem e com aditivos (sacarose, goma guar ou xantana), armazenada a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi analisada através de testes reológicos em cisalhamento estacionário e oscilatório, durante treze meses de estocagem. Nesse intervalo, a polpa de maracujá integral e agregada de sacarose, apresentaram sinerese após quatro meses de armazenamento.

4.3.3.1 Cisalhamento estacionário

Os valores médios de viscosidade aparente, em função do tempo de armazenamento, da polpa de maracujá integral e com gomas, são apresentados na Tabela 4.9 e nas Figuras 4.2 a 4.4. Pode-se observar nesta Tabela que as amostras, com exceção de MaG0,3 e MaX0,3, apresentam diferenças significativas de viscosidade aparente com o tempo de armazenamento. De maneira geral, até o segundo mês de armazenamento ocorreu um aumento em viscosidade aparente das amostras. Entretanto, após dois meses de armazenamento, Ma, MaA, MaX0,7 e MaX1 não apresentam mudanças significativas ($p > 0,05$) desse parâmetro. Já as amostras MaG0,7 e MaG1, apresentam um aumento e posterior decréscimo em viscosidade aparente na taxa de deformação de 10 s^{-1} , enquanto que a 100 s^{-1} o comportamento é similar as demais amostras.

O aumento da viscosidade aparente (η_{ap}) da polpa integral e com sacarose provavelmente está associada com a formação de rede interpartículas através de ligações pectina-pectina, pectina-proteína via forças elétricas, pontes de hidrogênio que se associam durante o tempo de armazenamento. Posteriormente devido ao aumento de peso molecular das partículas em suspensão, ocorre precipitação, havendo separação da fase líquida (sinereze) o que foi constatado visualmente após quatro meses de armazenamento.

A partir do quarto mês de armazenamento não foi constatada diferenças significativas nos valores de viscosidade aparente a 10 e 100 s^{-1} , o que indica a não degradação ou alteração estrutural das macromoléculas (por ex. pectina, proteína) presentes na polpa de maracujá integral e com sacarose. Em sistemas alimentícios existem complexos enzimáticos responsáveis pela degradação de macromoléculas. No entanto, as reações químicas são dependentes da temperatura. Como a polpa foi armazenada a $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a atuação de enzimas pectinolíticas é muito lenta e durante os treze meses de armazenamento não foram observadas mudanças significativas no conteúdo de pectina (como pectato de cálcio, vide item 4.3.1) e, como verificado por alguns autores (PELEGRINI, 1999, IBARZ *et al.*, 1996; RAO *et al.*, 1974), as propriedades de escoamento de fluidos de frutas podem ser afetadas pela pectina solúvel no soro.

Tabela 4.9 Valores médios de **viscosidade aparente (Pa.s)**, taxa de deformação de **10s⁻¹ e 100 s⁻¹**, em função do tempo de armazenamento. T = 20 °C.

Amostra ($\dot{\gamma}$)	Fcalc*	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
Ma (10 s ⁻¹)	¹ 6,90**	0,018 ^a (±5,8x10 ⁻⁴)	0,022 ^b (±6,9x10 ⁻⁴)	0,022 ^b (±1,2x10 ⁻³)	0,019 ^{a,c} (±8,1x10 ⁻⁴)	0,021 ^{b,c} (±3,5x10 ⁻⁴)	Nd	0,020 ^c (±1,1x10 ⁻³)
(100 s ⁻¹)	¹ 38,13**	0,009 ^a (±1,5x10 ⁻⁴)	0,010 ^b (±9,2x10 ⁻⁴)	0,011 ^c (±5,7x10 ⁻⁵)	0,009 ^a (±1,1x10 ⁻⁴)	0,009 ^a (±1,5x10 ⁻⁴)	Nd	0,010 ^b (±3,5x10 ⁻⁵)
MaA (10 s ⁻¹)	² 7,90**	0,031 ^a (±2,2x10 ⁻³)	0,041 ^b (±2,4x10 ⁻³)	0,040 ^b (±5,9x10 ⁻⁴)	0,041 ^b (±1,6x10 ⁻³)	0,041 ^b (±2,4x10 ⁻³)	0,040 ^b (±1,6x10 ⁻⁴)	0,038 ^b (±9,9x10 ⁻⁴)
(100 s ⁻¹)	² 12,25**	0,017 ^a (±7,1x10 ⁻⁴)	0,019 ^b (±7,1x10 ⁻⁵)	0,019 ^b (±3,7x10 ⁻⁵)	0,019 ^b (±1,2x10 ⁻⁴)	0,019 ^b (±6,4x10 ⁻⁵)	0,019 ^b (±2,8x10 ⁻⁵)	0,018 ^c (±2,7x10 ⁻⁴)
MaG0,3 (10 s ⁻¹)	² 3,02 ^{n.s.}	0,224 ^a (±0,012)	0,214 ^a (±0,010)	0,238 ^a (±0,000)	0,216 ^a (±0,014)	0,223 ^a (±0,007)	0,245 ^a (±0,032)	0,235 ^a (±0,012)
100 s ⁻¹)	² 3,91 ^{n.s.}	0,078 ^a (±0,003)	0,072 ^a (±0,004)	0,076 ^a (±0,000)	0,071 ^a (±0,004)	0,072 ^a (±0,002)	0,079 ^a (±0,000)	0,076 ^a (±0,003)
MaG0,7 (10 s ⁻¹)	² 61,97**	0,943 ^a (±0,003)	1,184 ^b (±0,039)	1,252 ^c (±0,017)	1,280 ^c (±0,010)	1,191 ^b (±0,017)	1,114 ^d (±0,036)	1,074 ^d (±0,049)
(100 s ⁻¹)	² 15,64**	0,235 ^a (±0,002)	0,268 ^b (±0,005)	0,271 ^b (±0,003)	0,268 ^b (±0,003)	0,270 ^b (±0,009)	0,264 ^b (±0,001)	0,259 ^b (±0,003)
MaG1,0 (10 s ⁻¹)	² 21,62**	3,161 ^a (±0,003)	3,887 ^b (±0,040)	3,841 ^c (±0,017)	3,348 ^c (±0,010)	3,453 ^b (±0,018)	3,065 ^d (±0,036)	2,895 ^d (±0,049)
(100 s ⁻¹)	² 11,37**	0,575 ^a (±0,004)	0,640 ^b (±0,005)	0,560 ^a (±0,003)	0,581 ^a (±0,003)	0,595 ^a (±0,009)	0,582 ^a (±0,002)	0,563 ^a (±0,003)
MaX0,3 (10 s ⁻¹)	² 4,22 ^{n.s.}	0,184 ^a (±0,002)	0,209 ^a (±0,005)	0,197 ^a (±0,006)	0,210 ^a (±0,009)	0,188 ^a (±0,002)	0,208 ^a (±0,021)	0,233 ^a (±0,016)
(100 s ⁻¹)	² 3,95 ^{n.s.}	0,043 ^a (±0,000)	0,048 ^a (±0,000)	0,047 ^a (±0,002)	0,049 ^a (±0,000)	0,045 ^a (±0,000)	0,048 ^a (±0,002)	0,046 ^a (±0,000)
MaX0,7 (10 s ⁻¹)	² 24,04**	1,079 ^a (±0,019)	1,142 ^b (±0,017)	1,247 ^c (±0,030)	1,240 ^c (±0,002)	1,222 ^{c,d} (±0,003)	1,193 ^d (±0,023)	1,260 ^c (±0,003)
(100 s ⁻¹)	² 59,60**	0,176 ^a (±0,000)	0,189 ^b (±0,004)	0,204 ^c (±0,000)	0,211 ^d (±0,000)	0,212 ^d (±0,003)	0,214 ^d (±0,004)	0,213 ^d (±0,001)
MaX1,0 (10 s ⁻¹)	² 11,55**	2,505 ^a (±0,045)	2,744 ^b (±0,032)	2,651 ^c (±0,010)	2,637 ^c (±0,008)	2,664 ^c (±0,013)	2,663 ^c (±0,030)	2,622 ^c (±0,017)
(100 s ⁻¹)	² 5,98**	0,365 ^a (±0,002)	0,395 ^b (±0,010)	0,405 ^b (±0,024)	0,403 ^b (±0,013)	0,400 ^b (±0,006)	0,383 ^b (±0,004)	0,387 ^b (±0,000)

*Análise estatística da variação de η_{ap} (Pa.s). ¹F_{tab} = 5,05, ²F_{tab} = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)

** significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey (p≤0,05)

Nd – não determinado; subíndice:calc = calculado e tab = tabelado

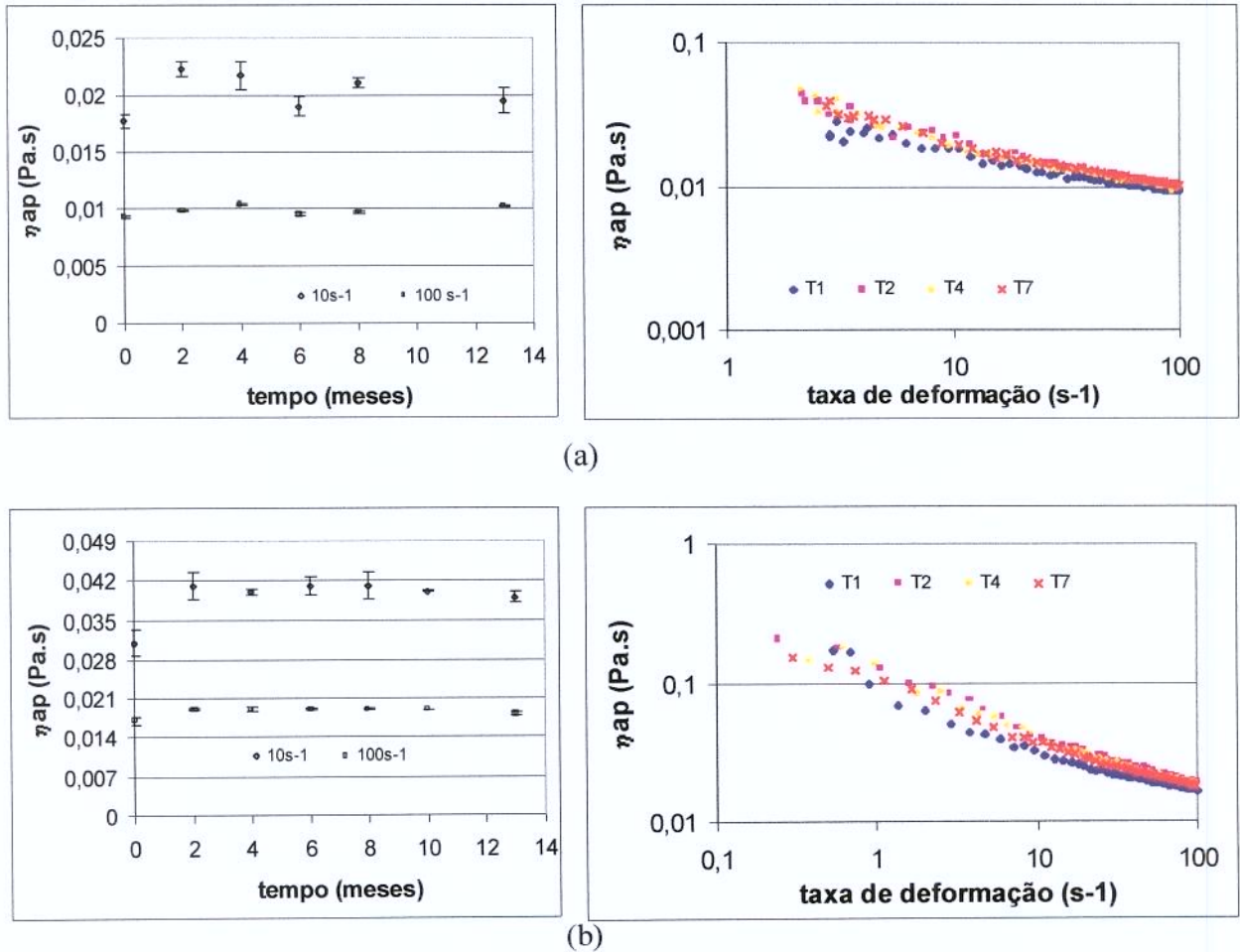


Figura 4.2 Viscosidade aparente (Pa.s) em função do tempo de armazenamento: a) Ma e b) MaA. T = 20° C. (T₁: tempo inicial; T₂: 2 mês; T₄: 6 mês; T₇: tempo final)

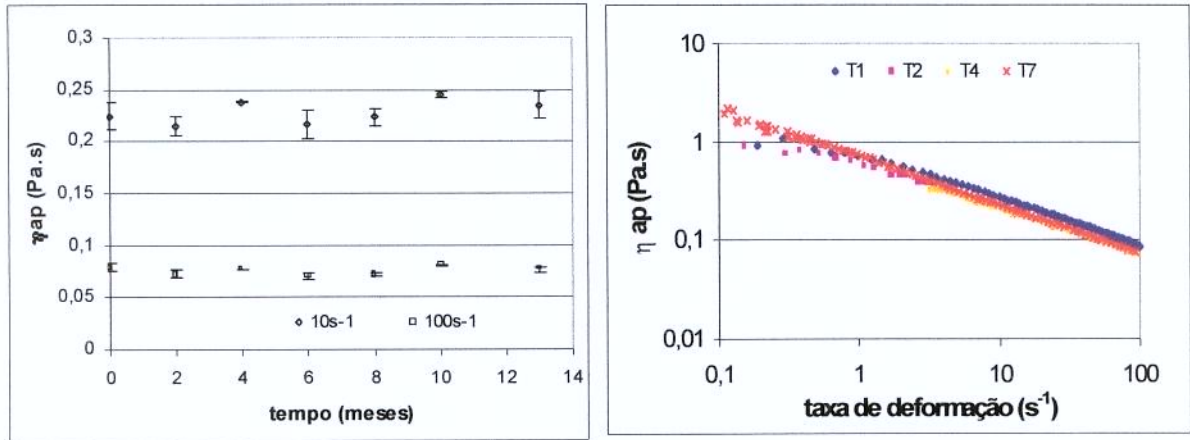
O aumento em viscosidade aparente da polpa com biopolímero durante os primeiros dois meses (guar ou xantana), pode estar associado à hidratação dessas macromoléculas. ANDON (1987) enfatizou a importância do tempo de hidratação no aumento da viscosidade de molhos de salada. A estabilidade das dispersões é uma função da interação do hidrocolóide primeiramente com a água, e então com outras macromoléculas (pectina/proteína, etc.) e o efeito de outros ingredientes de baixo peso molecular (açúcar, ácidos orgânicos, sais minerais) sobre essas interações.



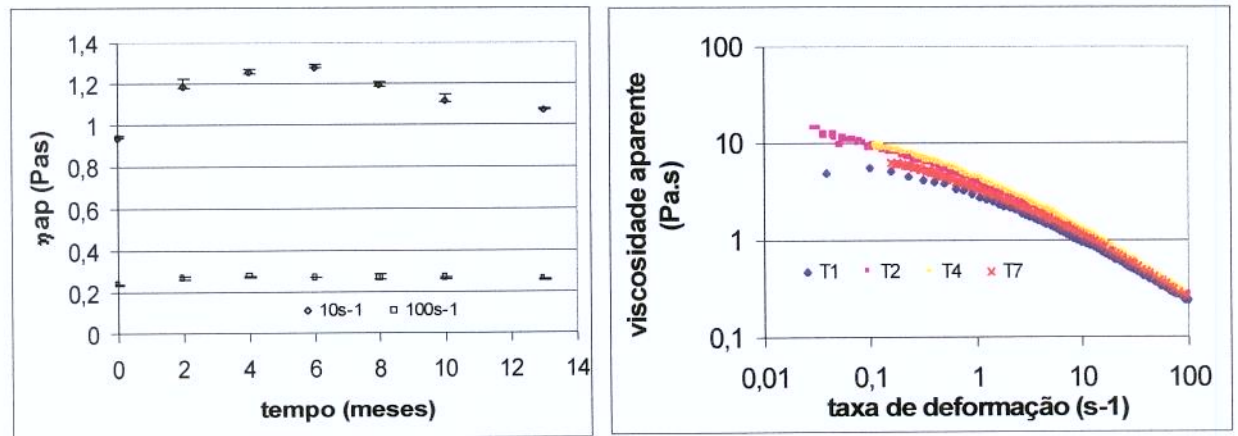
Figure 1: Trends in the data series over time.

The data presented in Figure 1 illustrates the progression of two distinct trends over a period of ten intervals. The top graph, which represents the first data series, shows a consistent and linear increase from a starting point of approximately 10 to a final value of 25. This suggests a steady rate of growth or accumulation over time. The bottom graph, representing the second data series, also shows an overall upward trend but with more pronounced fluctuations. Starting at approximately 15, the series experiences a slight dip in the third interval before continuing its ascent, eventually reaching a value of about 30 by the tenth interval. The presence of these fluctuations may indicate external factors influencing the data or a non-linear process. Both series demonstrate a clear positive correlation between time and the measured values.

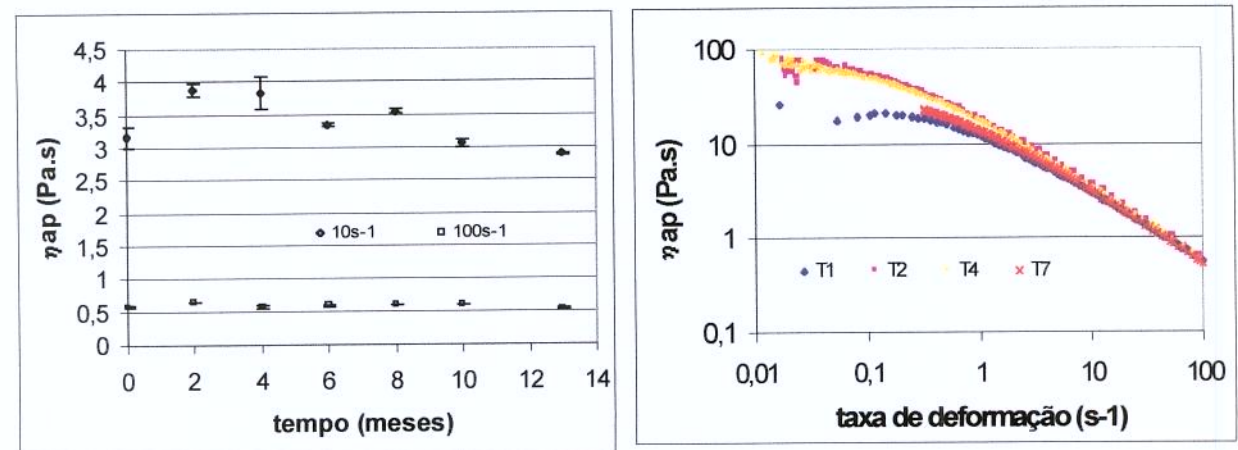
Further analysis of the data points in Figure 1 reveals that the rate of increase for the top series is constant, with an interval increase of approximately 2.5 units. In contrast, the bottom series shows a more complex pattern of growth, with the rate of increase varying across the intervals. For instance, the increase from the first to the second interval is 5 units, while the increase from the ninth to the tenth interval is 3 units. This variability could be the result of different underlying mechanisms or external influences acting upon the system being measured. The overall comparison of the two series indicates that while both are trending upwards, the bottom series maintains a higher value throughout the observed period and exhibits greater volatility in its growth pattern.



(a)

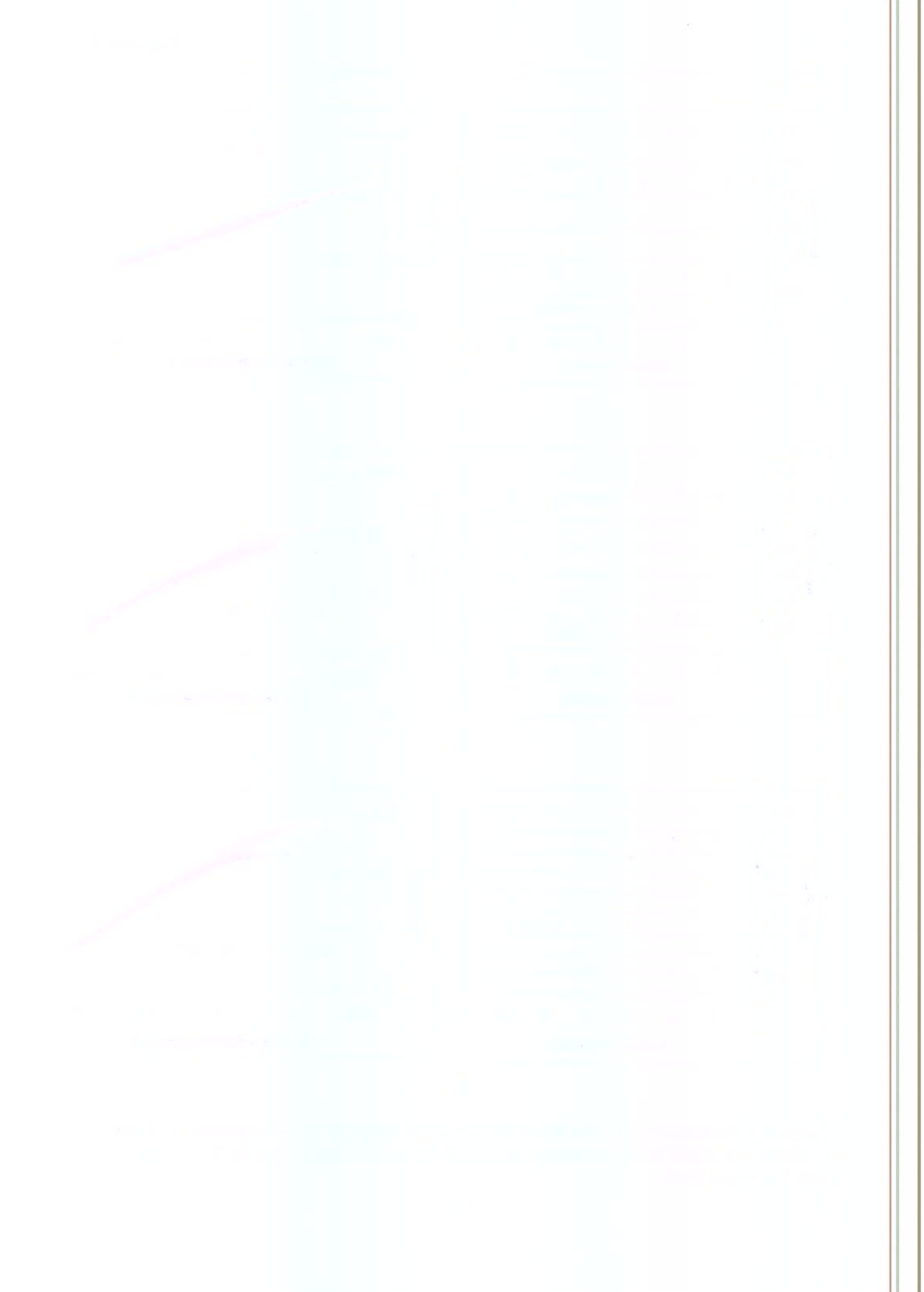


(b)



(c)

Figura 4.3 Viscosidade aparente (Pa.s) em função do tempo de armazenamento: a) MaG0,3; b) MaG0,7 e c) MaG1. Temperatura da análise 20° C. (T₁: tempo inicial; T₂: 2 mês; T₄: 6 mês; T₇: tempo final)



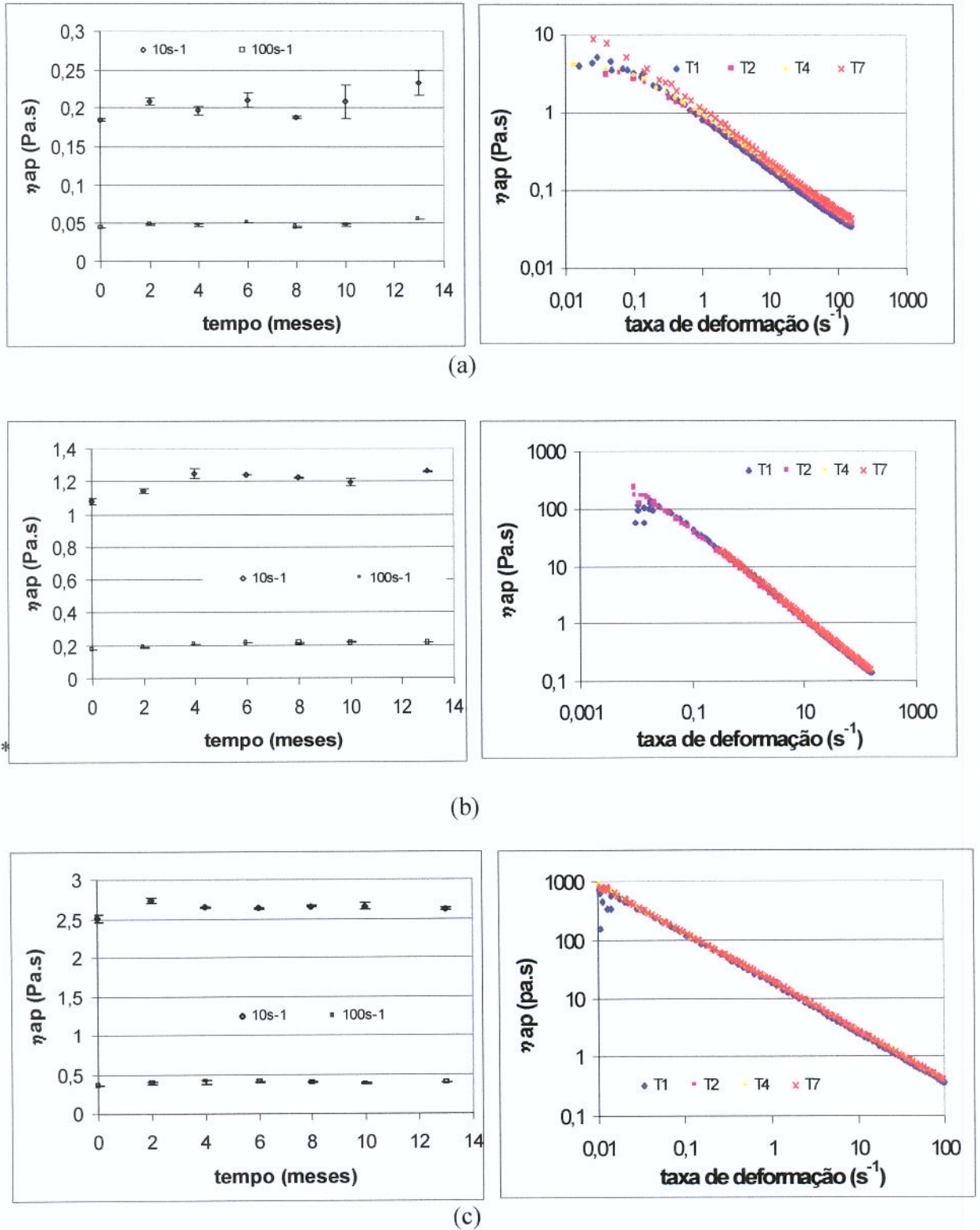


Figura 4.4 Viscosidade aparente (Pa.s) em função do tempo de armazenamento: a) MaX0,3; b) MaX0,7 e c) MaX1. Temperatura da análise 20° C. (T_1 : tempo inicial; T_2 : 2 mês; T_4 : 6 mês; T_7 : tempo final)



Sólidos solúveis exercem um papel principal na determinação do modo e extensão de interações interpartículas. Um nível de pH baixo combinado com uma alta concentração de açúcar promove atrações pectina-pectina. Essas interações são afetadas pelos componentes de baixo peso molecular e por íons presentes no meio (MIZRAHI, 1979).

A boa conservação dos biopolímeros adicionados à polpa de maracujá e mantidos a -18°C , foi constatada durante o período de estocagem, pois não foi detectada mudança significativa nos valores de viscosidade aparente após o segundo mês de armazenamento (Tabela 4.9). Nos sistemas MaG existe uma tendência de redução da viscosidade aparente em função do tempo de armazenamento, quando comparado com MaX. Isto provavelmente deve-se a uma menor estabilidade da guar em meio ácido (pH 2,7), o que pode ser relacionado à depolimerização de sua cadeia molecular.

Além da viscosidade aparente, também foi analisado o índice de comportamento de escoamento (n , lei da potência), cujos valores são apresentados na Tabela 4.10 e Figura 4.5. A redução de n ocorrida no período de zero a dois meses para a polpa de maracujá integral e com sacarose também confirma o aumento de partículas coloidais na polpa (formação de rede estutural) durante a estocagem, por ex. adesão de células remanescentes na polpa via ponte de cálcio ou por outros mecanismos, aumentando assim o seu caráter pseudoplástico.

A pseudoplasticidade de guar e xantana também não foram alteradas após treze meses de armazenamento (Tab.4.10). Isto é um indicativo da estabilidade das interações existentes entre as cadeias desses biopoímeros e os componentes da polpa de maracujá.

Na caracterização reológica de papinha infantil, ALONSO & ZAPICO (1996) usaram os modelos de Herschel-Bulckey e Weltman para estudarem o efeito da temperatura e do tempo de estocagem em quatro variedades diferentes do produto (vegetais, carne, peixe e frutas). Após 24 meses de estocagem a 5 , 15 e 25°C constatou-se que os parâmetros do modelo de Weltman foram significativamente afetados pela temperatura e tempo de estocagem, enquanto que nenhuma mudança significativas nas constantes do modelo HB foram notadas nas temperaturas de 5 e 15°C .

Tabela 4.10 Índice de comportamento de escoamento (n, Lei da potência) em função do tempo de armazenamento.

Amostra	Fcalc*	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
Ma	¹ 15,88**	0,76 ^a	0,70 ^b	0,68 ^b	0,70 ^b	0,71 ^b	Nd	0,71 ^b
MaA	² 225**	0,75 ^a	0,67 ^b	0,67 ^b	0,67 ^b	0,68 ^c	0,68 ^c	0,70 ^d
MaG0,3	² 3,77 ^{n.s.}	0,53 ^a	0,51 ^a	0,50 ^a	0,52 ^a	0,51 ^a	0,50 ^a	0,50 ^a
MaG0,7	² 3,81 ^{n.s.}	0,41 ^a	0,40 ^a	0,40 ^a	0,39 ^a	0,41 ^a	0,42 ^a	0,42 ^a
MaG1,0	² 3,85 ^{n.s.}	0,33 ^a	0,31 ^a	0,30 ^a	0,31 ^a	0,32 ^a	0,31 ^a	0,30 ^a
MaX0,3	² 0,73 ^{n.s.}	0,36 ^a	0,38 ^a	0,37 ^a	0,37 ^a	0,37 ^a	0,36 ^a	0,37 ^a
MaX0,7	² 2,83 ^{n.s.}	0,22 ^a	0,22 ^a	0,22 ^a	0,22 ^a	0,21 ^a	0,21 ^a	0,21 ^a
MaX1,0	² 0,17 ^{n.s.}	0,16 ^a	0,16 ^a	0,16 ^a	0,16 ^a	0,16 ^a	0,16 ^a	0,16 ^a

*Análise estatística da variação de n (modelo LP). ¹Ftab = 5,05, ²Ftab = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)
 ** significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo.
 Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey (p≤0,05)
 Nd – não determinado; subíndice:calc = calculado e tab = tabelado

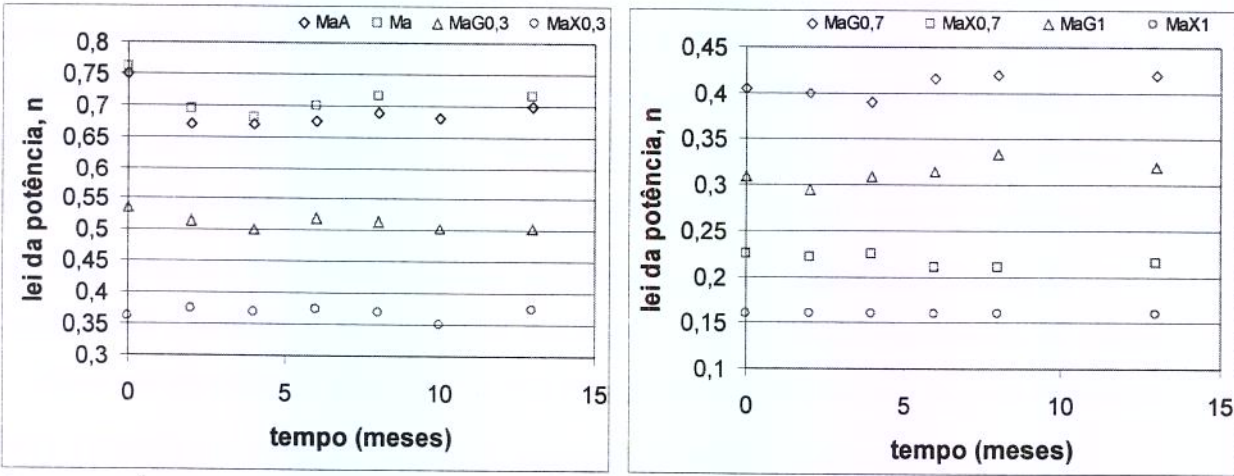


Figura 4.5 Índice de comportamento do escoamento em função do período de estocagem.

4.3.3.2 Módulos dinâmicos

No intervalo de viscoelasticidade linear são usados valores de deformação baixa, o que não modifica a estrutura dos sistemas analisados. Portanto, a determinação dos módulos dinâmicos podem indicar de maneira mais precisa, mudanças nas estruturas de macromoléculas em solução, e o efeito de componentes da polpa sobre interações

interpartículas, ao longo do tempo de armazenamento. A polpa de maracujá integral ou com açúcar não, apresentaram comportamento viscoelásticos (ver capítulo 3).

As propriedades viscoelásticas das amostras MaG e MaX, representadas pelo módulo de armazenamento (G') e módulo de dissipação (G''), são mostradas nas Tabelas 4.11 e 4.12, e Figuras 4.6 e 4.7. Nestas Tabelas pode-se observar que esses parâmetros foram significativamente ($p < 0,05$) afetados pelo tempo de armazenamento para a goma guar. Isto corrobora que existe uma modificação das redes estruturais durante o armazenamento.

Em geral, os valores de G' aumentaram após dois meses de estocagem (Tabela 4.11), o que pode ser associado à completa hidratação das macromoléculas, uma vez que o tempo de homogeneização da polpa com a goma pode não ter sido suficiente. Com o decréscimo da temperatura (armazenamento a -18°C), a mobilidade molecular diminui e, conseqüentemente aumenta o tempo necessário para a hidratação. Nas Tabelas 4.11 e 4.12 observa-se uma tendência decrescente na magnitude dos parâmetros viscoelástico de MaG durante o período de estocagem, que pode ser uma indicação de mudança na estrutura do polímero adicionado, que com o tempo de armazenamento perdeu elasticidade, resultando em um aumento do valor de $\tan\delta$ (definido como a relação entre o módulo de dissipação e de armazenamento), o que pode ser visto na Figura 4.8.

No caso da xantana ocorreu um ligeiro decréscimo de $\tan\delta$, que pode ser associado a um pequeno aumento em sua elasticidade, associado à interações entre os componentes da polpa e esse hidrocoloide. Formação de estruturas mais elásticas resultam em sistemas mais estáveis (AGUILAR *et al.*, 1991). PAREDES *et al.* (1989) associou o efeito estabilizante de xantana em molhos de saladas, devido ao fortalecimento da estrutura durante o armazenamento

Tabela 4.11 Módulo de armazenamento (G') (Pa), frequência de 0,05 e 3,05 Hz, em função do tempo de armazenamento

Amostra (ω)	Fcalc*	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
MaG0,3 (0,05 Hz)	1,56 ^{n.s.}	1,45 ^a ($\pm 0,64$)	0,99 ^a ($\pm 0,08$)	0,85 ^a ($\pm 0,12$)	1,01 ^a ($\pm 0,66$)	0,86 ^a ($\pm 0,16$)	1,00 ^a ($\pm 0,18$)	0,59 ^a ($\pm 0,24$)
	(3,05 Hz) 8,13 ^{**}	5,31 ^a ($\pm 0,87$)	4,40 ^b ($\pm 0,11$)	4,21 ^b ($\pm 0,51$)	4,65 ^b ($\pm 0,60$)	3,85 ^c ($\pm 0,45$)	3,97 ^c ($\pm 0,55$)	3,36 ^c ($\pm 0,25$)
MaG0,7 (0,05 Hz)	40,16 ^{**}	1,64 ^a ($\pm 0,19$)	1,62 ^a ($\pm 0,11$)	1,20 ^b ($\pm 0,10$)	1,34 ^c ($\pm 0,08$)	1,67 ^a ($\pm 0,03$)	1,09 ^b ($\pm 0,07$)	1,09 ^b ($\pm 0,10$)
	(3,05 Hz) 2,32 ^{n.s.}	26,0 ^a ($\pm 0,31$)	26,9 ^a ($\pm 0,81$)	22,7 ^a ($\pm 0,05$)	24,0 ^a ($\pm 0,81$)	24,31 ^a ($\pm 2,00$)	22,93 ^a ($\pm 0,86$)	22,41 ^a ($\pm 0,73$)
MaG1,0 (0,05 Hz)	19,74 ^{**}	11,98 ^a ($\pm 0,24$)	15,46 ^b ($\pm 0,56$)	7,21 ^c ($\pm 0,68$)	12,57 ^a ($\pm 2,60$)	12,22 ^a ($\pm 0,11$)	6,12 ^c ($\pm 0,40$)	7,42 ^c ($\pm 1,10$)
	(3,05 Hz) 21,45 ^{**}	86,30 ^a ($\pm 0,40$)	89,10 ^a ($\pm 1,16$)	69,41 ^b ($\pm 3,14$)	84,84 ^a ($\pm 4,91$)	79,65 ^c ($\pm 2,45$)	69,92 ^b ($\pm 0,89$)	69,28 ^b ($\pm 2,54$)
MaX0,3 (0,05 Hz)	3,57 ^{n.s.}	1,16 ^a ($\pm 0,03$)	2,22 ^a ($\pm 0,81$)	1,84 ^a ($\pm 0,20$)	1,90 ^a ($\pm 0,05$)	1,99 ^a ($\pm 0,10$)	1,57 ^a ($\pm 0,22$)	2,28 ^a ($\pm 0,29$)
	(3,05 Hz) 5,18 ^{**}	5,11 ^a ($\pm 0,00$)	7,68 ^b ($\pm 1,00$)	6,52 ^a ($\pm 0,05$)	7,41 ^b ($\pm 0,35$)	7,42 ^b ($\pm 0,50$)	6,08 ^a ($\pm 0,40$)	8,65 ^b ($\pm 0,93$)
MaX0,7 (0,05 Hz)	4,38 ^{**}	23,45 ^a ($\pm 2,64$)	25,84 ^a ($\pm 0,13$)	20,85 ^b ($\pm 0,75$)	23,40 ^{a,b} ($\pm 0,02$)	23,41 ^{a,b} ($\pm 0,03$)	22,16 ^b ($\pm 0,47$)	22,91 ^b ($\pm 1,10$)
	(3,05 Hz) 10,02 ^{**}	54,36 ^a ($\pm 5,33$)	55,49 ^a ($\pm 0,35$)	48,35 ^b ($\pm 0,94$)	42,81 ^c ($\pm 0,89$)	47,77 ^b ($\pm 0,20$)	52,98 ^a ($\pm 0,27$)	55,63 ^a ($\pm 0,78$)
MaX1,0 (0,05 Hz)	5,93 ^{**}	71,98 ^a ($\pm 2,59$)	73,88 ^a ($\pm 1,00$)	64,26 ^b ($\pm 1,51$)	67,54 ^{a,b} ($\pm 3,91$)	67,49 ^{a,b} ($\pm 0,45$)	65,64 ^b ($\pm 0,91$)	71,69 ^a ($\pm 0,18$)
	(3,05 Hz) ² 13,17 ^{**}	132,8 ^a ($\pm 5,51$)	137,1 ^b ($\pm 0,00$)	116,6 ^c ($\pm 2,26$)	119,2 ^c ($\pm 6,15$)	118,8 ^c ($\pm 3,82$)	111,4 ^c ($\pm 2,19$)	127,9 ^a ($\pm 1,06$)

*Análise estatística da variação de G' (Pa). Ftab = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)

** significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey ($p \leq 0,05$)

Nd – não determinado; subíndice:calc = calculado e tab = tabelado

Tabela 4.12 Módulo de dissipação (G'') (Pa), frequência de 0,05 e 3,05 Hz, em função do tempo de armazenamento

Amostra (ω)	Fcalc*	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
MaG0,3 (0,05 Hz)	2,05 ^{n.s.}	0,81 ^a ($\pm 0,09$)	0,68 ^a ($\pm 0,01$)	0,64 ^a ($\pm 0,05$)	0,67 ^a ($\pm 0,12$)	0,64 ^a ($\pm 0,03$)	0,68 ^a ($\pm 0,00$)	0,60 ^a ($\pm 0,03$)
	(3,05 Hz) 4,06 ^{n.s.}	5,17 ^a ($\pm 0,09$)	4,73 ^a ($\pm 0,32$)	4,78 ^a ($\pm 0,29$)	4,92 ^a ($\pm 0,41$)	4,85 ^a ($\pm 0,31$)	5,48 ^a ($\pm 0,04$)	4,19 ^a ($\pm 0,15$)
MaG0,7 (0,05 Hz)	1,31 ^{n.s.}	2,85 ^a ($\pm 0,41$)	2,41 ^a ($\pm 0,09$)	3,09 ^a ($\pm 0,05$)	2,69 ^a ($\pm 0,08$)	2,78 ^a ($\pm 0,69$)	2,47 ^a ($\pm 0,06$)	2,34 ^a ($\pm 0,09$)
	(3,05 Hz) 7,76 ^{**}	22,05 ^a ($\pm 2,00$)	17,64 ^b ($\pm 0,44$)	19,54 ^c ($\pm 0,09$)	18,36 ^{b,c} ($\pm 0,10$)	19,96 ^c ($\pm 0,54$)	17,91 ^{b,f} ($\pm 0,44$)	17,86 ^{b,f} ($\pm 0,04$)
MaG1,0 (0,05 Hz)	7,26 ^{**}	15,13 ^a ($\pm 0,14$)	11,06 ^b ($\pm 0,54$)	17,02 ^c ($\pm 0,23$)	14,91 ^a ($\pm 1,26$)	14,00 ^a ($\pm 0,70$)	10,13 ^b ($\pm 0,03$)	10,93 ^b ($\pm 0,71$)
	(3,05 Hz) 27,96 ^{**}	36,04 ^a ($\pm 0,16$)	33,86 ^b ($\pm 0,12$)	34,24 ^{a,b} ($\pm 1,85$)	35,23 ^a ($\pm 0,24$)	32,89 ^b ($\pm 0,15$)	36,99 ^a ($\pm 0,93$)	34,57 ^{a,b} ($\pm 0,13$)
MaX0,3 (0,05 Hz)	4,44 ^{**}	0,87 ^a ($\pm 0,02$)	1,27 ^b ($\pm 0,31$)	1,09 ^{a,b} ($\pm 0,01$)	1,25 ^b ($\pm 0,02$)	1,24 ^b ($\pm 0,08$)	1,01 ^{a,b} ($\pm 0,04$)	1,41 ^c ($\pm 0,01$)
	(3,05 Hz) 11,37 ^{**}	3,52 ^a ($\pm 0,03$)	4,26 ^b ($\pm 0,38$)	4,01 ^c ($\pm 0,19$)	4,49 ^b ($\pm 0,11$)	5,51 ^d ($\pm 0,25$)	3,89 ^a ($\pm 0,07$)	4,90 ^d ($\pm 0,18$)
MaX0,7 (0,05 Hz)	7,44 ^{**}	9,52 ^a ($\pm 0,66$)	8,71 ^b ($\pm 0,03$)	8,59 ^b ($\pm 0,05$)	10,08 ^a ($\pm 0,01$)	9,50 ^a ($\pm 0,06$)	9,47 ^a ($\pm 0,37$)	9,64 ^a ($\pm 0,09$)
	(3,05 Hz) 19,0 ^{**}	15,53 ^a ($\pm 1,19$)	12,72 ^b ($\pm 0,16$)	13,83 ^b ($\pm 0,18$)	16,04 ^a ($\pm 0,40$)	12,02 ^b ($\pm 0,15$)	14,94 ^{a,b} ($\pm 0,01$)	15,75 ^a ($\pm 0,28$)
MaX1,0 (0,05 Hz)	19,79 ^{**}	20,87 ^a ($\pm 0,25$)	17,77 ^b ($\pm 0,13$)	21,24 ^a ($\pm 0,25$)	18,03 ^b ($\pm 1,20$)	17,82 ^b ($\pm 0,31$)	16,55 ^b ($\pm 0,36$)	19,09 ^b ($\pm 0,17$)
	(3,05 Hz) 27,61 ^{**}	27,89 ^a ($\pm 0,88$)	24,05 ^b ($\pm 0,06$)	28,68 ^a ($\pm 0,18$)	25,93 ^c ($\pm 1,07$)	23,94 ^b ($\pm 0,82$)	21,79 ^d ($\pm 0,60$)	25,80 ^c ($\pm 0,04$)

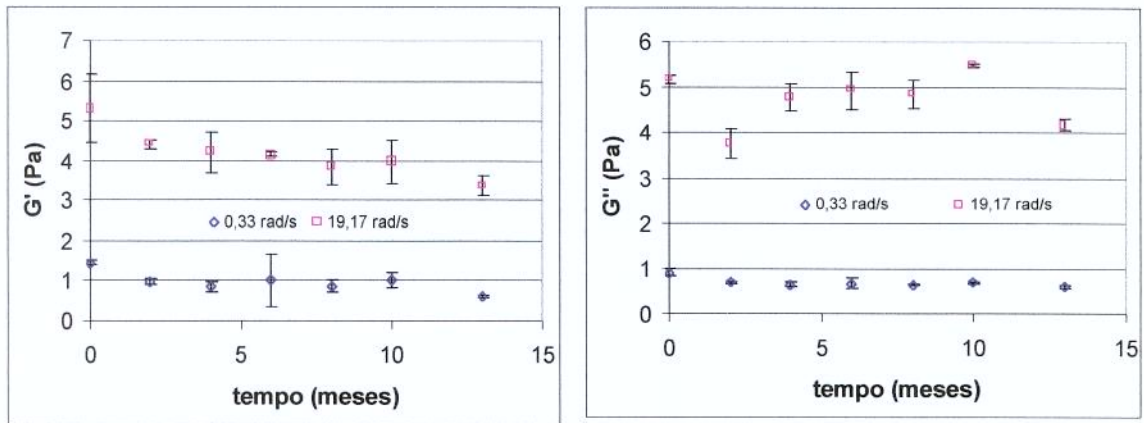
*Análise estatística da variação de G'' (Pa). Ftab = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)

** significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo

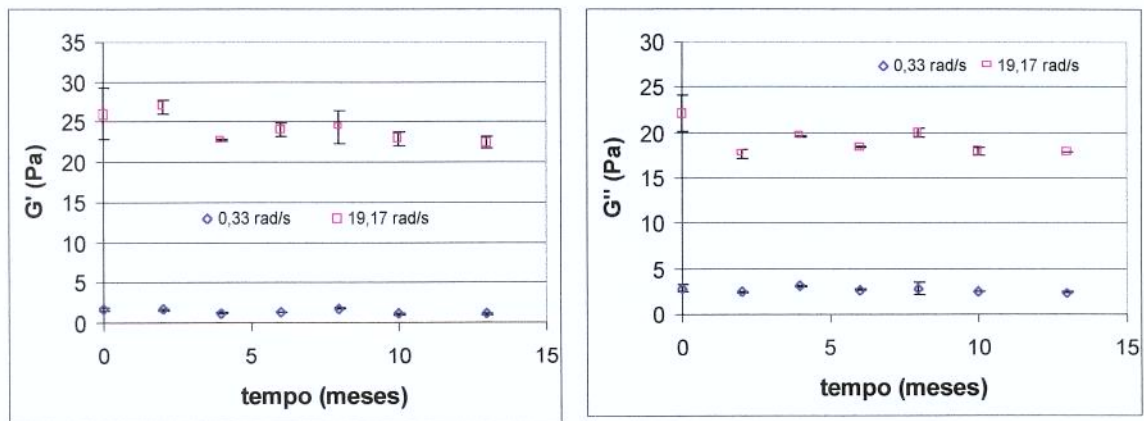
Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey ($p \leq 0,05$)

Nd – não determinado; subíndice: calc = calculado e tab = tabelado

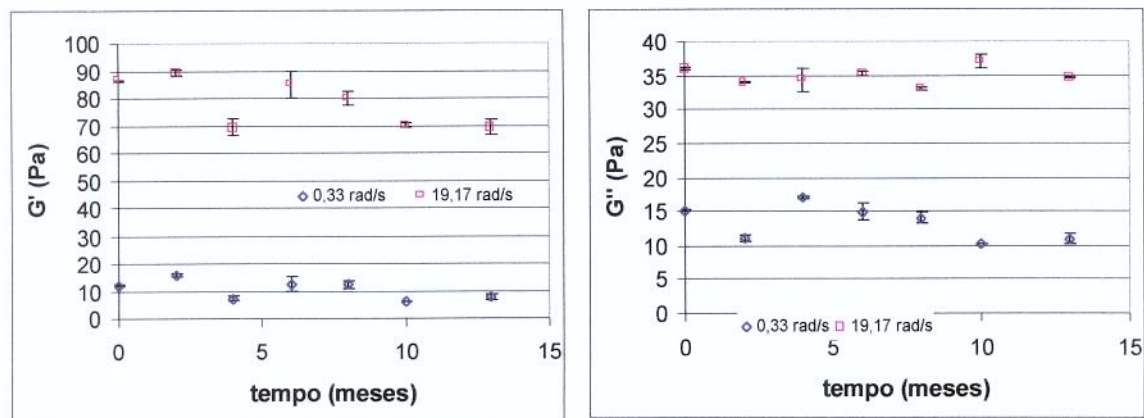




(a)

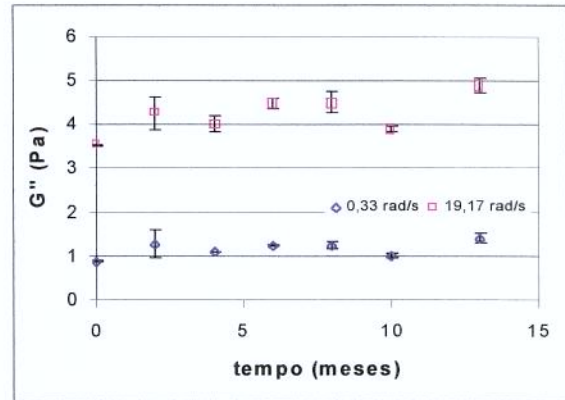
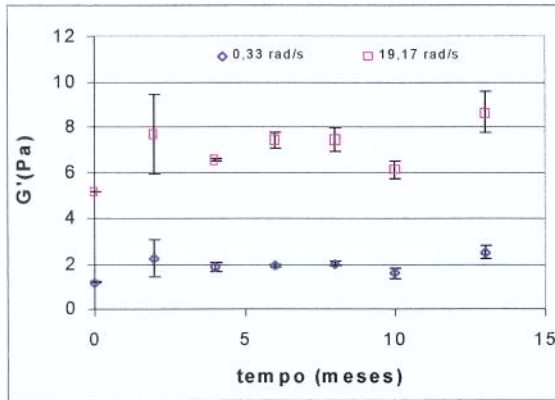


(b)

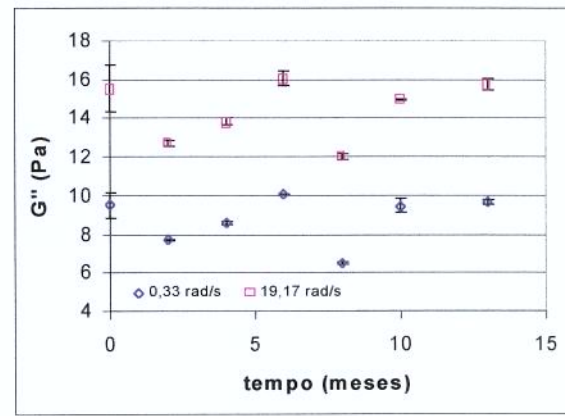
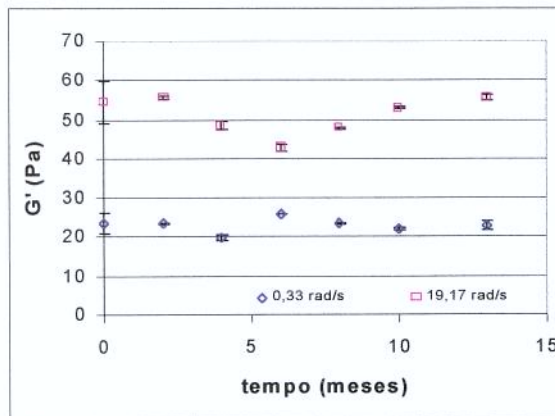


(c)

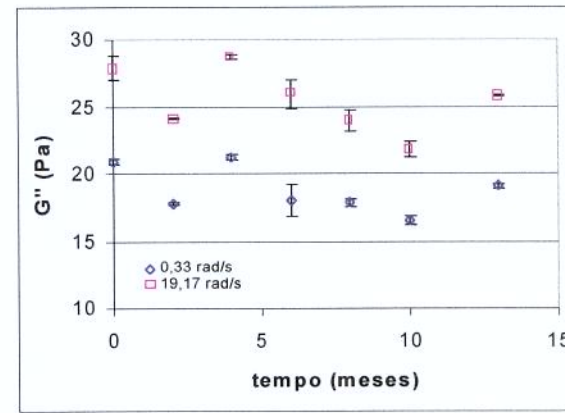
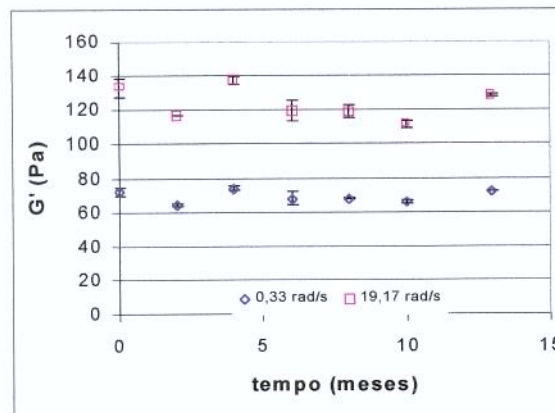
Figura 4.6 Módulos dinâmicos (G' , gráficos a esquerda e G'' , gráficos a direita) (Pa) em função do tempo de armazenamento: a) MaG0,3; b) MaG0,7 e c) MaG1. T de análise 20°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7 Módulos dinâmicos (G'' , gráficos a direita e G' , gráficos a esquerda) (Pa) em função do tempo de armazenamento: a) MaX0,3; b) MaX0,7 e c) MaX1. T de análise 20°C.

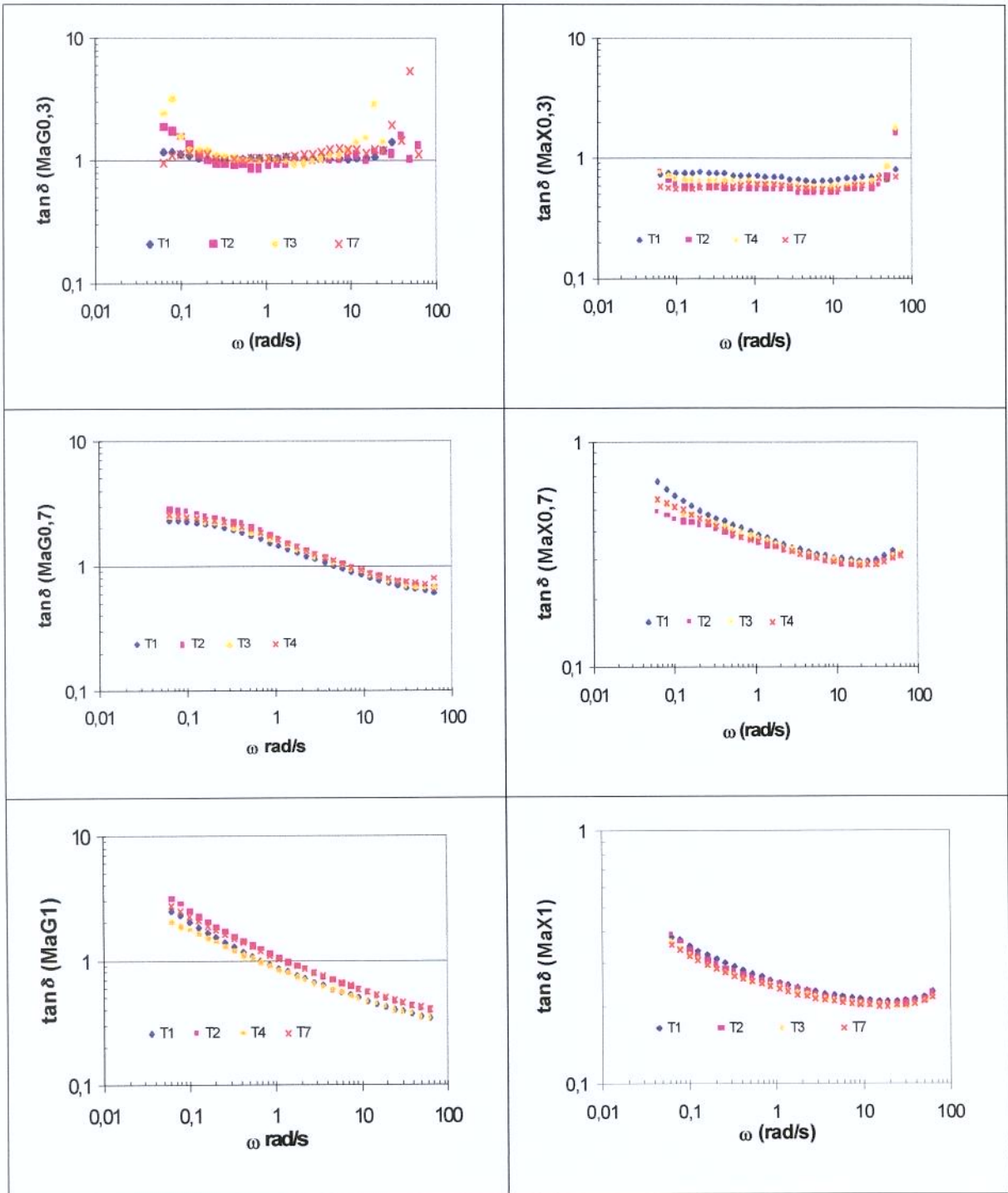


Figura 4.8 Valores de $\tan \delta$ em função do tempo de armazenamento (T_1 : tempo inicial; T_2 : 2 mês; T_4 : 6 mês; T_7 : tempo final).

Os valores dos módulos dinâmicos são dependentes da frequência. Então, aplicou-se o modelo lei da potência ($G' = K'\omega^{n'}$ e $G'' = K''\omega^{n''}$) no ajuste dos pontos experimentais, obtendo-se assim a inclinação da curva para o módulo de armazenamento (n') e módulo de dissipação (n''). Posteriormente, analisou-se a variação destes coeficientes em função do tempo de estocagem. Este tipo de análise foi feita por AGUILAR et al. (1991) no estudo do comportamento viscoelástico de mostarda em função do tempo de armazenamento. Apesar dos coeficientes de correlação serem baixos ($\sim 0,90$) para a goma guar no ajuste de G' este procedimento foi considerado no sentido de avaliar um conjunto de pontos, e na tentativa de minimizar erros devido à flutuações em valores pontuais, a uma determinada frequência.

Os valores de n' (expoente lei da potência G') foram afetados significativamente com o período de estocagem para as amostras estudadas, enquanto n'' alterou significativamente apenas para MaG. (Tabelas 4.13 e 4.14), indicando que esses sistemas sofreram maiores mudanças no caráter elástico e viscoso. A dispersão de guar possui características de soluções concentradas, e as estruturas responsáveis pelo comportamento elástico e viscoso são igualmente importantes e estão sujeitas a variações com o decorrer do tempo. Já a xantana assume conformação ordenada (estrutura helicoidal) em solução de alta força iônica, sendo caracterizada como “gel fraco”, então a estrutura responsável pelo comportamento elástico é o principal fator na determinação de alterações do comportamento viscolástico durante o armazenamento desses sistemas.

Tabela 4.13 Parâmetro n' (Lei da potência) para o ajuste de G' em função do tempo de armazenamento

Amostra	F _{calculado} [*]	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
MaG0,3	14,80 ^{**}	0,34 ^a	0,32 ^a	0,40 ^b	0,31 ^a	0,36 ^{a,c}	0,37 ^{a,c}	0,45 ^d
MaG0,7	19,04 ^{**}	0,48 ^a	0,56 ^b	0,54 ^c	0,56 ^b	0,56 ^b	0,57 ^b	0,57 ^b
MaG1,0	25,49 ^{**}	0,40 ^a	0,44 ^b	0,36 ^c	0,38 ^{a,c}	0,38 ^{a,c}	0,46 ^b	0,44 ^b
MaX0,3	4,94 ^{**}	0,34 ^a	0,31 ^b	0,31 ^b	0,33 ^a	0,32 ^b	0,32 ^b	0,31 ^b
MaX0,7	4,43 ^{**}	0,21 ^a	0,24 ^b	0,23 ^c	0,22 ^c	0,24 ^b	0,22 ^c	0,23 ^c
MaX1,0	4,96 ^{**}	0,14 ^a	0,14 ^a	0,15 ^a	0,14 ^a	0,14 ^a	0,13 ^b	0,14 ^a

^{*}Análise estatística da variação de n' (modelo LP) para ajustar G' . F_{tab} = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)

^{**} significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey ($p \leq 0,05$)

Tabela 4.14 Parâmetro n'' (Lei da potência) para o ajuste de G'' em função do tempo de armazenamento

Amostra	Fcalc*	Tempo armazenamento (meses)						
		0	2	4	6	8	10	13
MaG0,3	9,85**	0,43 ^a	0,42 ^a	0,50 ^b	0,48 ^b	0,51 ^b	0,51 ^b	0,51 ^b
MaG0,7	18,36**	0,32 ^a	0,40 ^b	0,37 ^c	0,38 ^{b,c}	0,40 ^b	0,39 ^b	0,40 ^b
MaG1,0	31,36**	0,20 ^a	0,24 ^b	0,18 ^a	0,20 ^a	0,20 ^a	0,27 ^b	0,25 ^b
MaX0,3	2,57 ^{n.s.}	0,35 ^a	0,30 ^a	0,32 ^a	0,32 ^a	0,31 ^a	0,32 ^a	0,30 ^a
MaX0,7	0,85 ^{n.s.}	0,13 ^a	0,13 ^a	0,12 ^a	0,12 ^a	0,13 ^a	0,12 ^a	0,12 ^a
MaX1,0	0,50 ^{n.s.}	0,08 ^a	0,08 ^a	0,08 ^a	0,078 ^a	0,075 ^a	0,074 ^a	0,079 ^a

*Análise estatística da variação de n'' (modelo LP) para ajustar G'' . Ftab = 4,28 (ao nível de 95% de confiança)

** significativo ao nível de 0,05; n.s. – Não significativo

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Tuckey ($p \leq 0,05$)

Nd – não determinado; subíndice: calc = calculado e tab = tabelado

Após treze meses de armazenamento existiu um acréscimo significativo no expoente n' da equação lei da potência G' para as amostras MaG. Um aumento de n' indica perda de elasticidade, o que provavelmente está associado com mudanças na estrutura da goma adicionada em função do tempo de armazenamento, podendo ocorrer rede de partículas menos organizada, ou seja distribuída aleatoriamente. O aumento significativo de n'' (da equação lei da potência de G'') como uma função do tempo de estocagem para MaG indica um processo de ruptura de rede dependente do tempo.

4.4 Conclusões

O pH, teores de sólidos solúveis, acidez titulável, pectina, açúcares totais e redutores não foram afetados pelo tempo de armazenamento. A adição de sacarose ou polissacarídeos modificou inicialmente a cor da polpa de maracujá. No caso do dissacarídeo, as amostras tornaram-se mais escuras e com polissacarídeos, mais claras. Todas as amostras sofreram influência do tempo de armazenamento nas componentes de cores L^*a^*b , sendo que as alterações em função do tempo foram menores para as amostras com xantana.

As amostras sem biopolímeros apresentaram sinerese após quatro meses de armazenamento. Em cisalhamento estacionário, notou-se um aumento na

pseudoplasticidade da polpa de maracujá integral e com sacarose, que após o segundo mês de armazenamento manteve-se praticamente constante, e para as amostras com biopolímeros as mudanças em n não foram estatisticamente significativas indicando estabilidade dessas macromoléculas em meio ácido (pH 2,7). Em cisalhamento oscilatório, as variações nos módulos dinâmicos para as amostras com guar foram mais relevantes do que para os sistemas com xantana. Isto também foi constatado quando observou-se os expoentes n' e n'' (equação lei da potência G' e G'' , respectivamente) para esses polissacarídeos. Este fato indica que a xantana apresentou maior estabilidade em polpa de maracujá durante o armazenamento. Nesses experimentos, notou-se perda da elasticidade dos biopolímeros. As mudanças das propriedades reológicas da polpa com biopolímeros pode ser atribuído ao efeito estabilizante (associado a sua elasticidade) do mesmo e das interações com outros ingredientes.

4.5 Referências Bibliográficas

- AGUILAR, C.; RIZVI, S.S.H.; RAMIREZ, J.F. & INDIA, A. Rheological behavior of processed mustard. II storage effects. **Journal Texture Studies**, v.22, p.85-103, 1991.
- ALONSO, M.L. & ZAPICO, J. Effect of storage on the rheological behaviour of baby foods. **Journal Texture Studies**, v.27, p.361-369, 1996.
- ANDON, S. A. Interaction of salad dressing ingredients and hydrocolloids. **Food engineering**, v.59, p.47-48, 1987.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. & PELEG, M. Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. **Journal of Texture Studies**, v.14, p.213-234, 1983.
- BASAK, S.; RAMASWAMY, H.S. Simultaneous evaluation of shear rate and time dependency of stirred yogurt rheology as influenced by added pectin and strawberry concentrate. **Journal of Food Engineering**, v.21, p.385-393, 1994.
- BOBBIO, F.O. & BOBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo: Varela 1989.
- CABRAL, A.C.D. & FERNANDES, M.H.C. Aspectos gerais sobre a vida de prateleira de produtos alimentícios. **Boletim do Ital**, v.17, n.4, p.371-439, 1980.
- CARNEIRO, F. R. B. D. **Conservação de Polpa de Açaí por Métodos Combinados**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CASIMIR, D.J.; KEFFORD, J.F.; WHITFIELD, F.B. Technology and flavor chemistry of passion fruit pieces and concentrates. **Advances in Food Research**, v.27, p.243-281, 1978.
- CASTALDO, D., LALMIERI, L. LOVOI, A. & COSTABILE, P. Flow properties of babaco (*Carica pentagona*) purees and concentrates. **Journal Texture Studies**, v.21, p.253-264, 1990.

- CECCHI, H.M.; AMAYA, D.R. Carotenóides e valor de vitamina A em suco de maracujá processado. **Ciência e cultura**, v.33, n.1, p.72-76, 1981.
- CEREDA, E.; GOLDONI, J.S.; CAGLIAR, A.M. Variação do teor de ácido ascórbico em suco integral durante o armazenamento pelo frio. II. Maracujá (*Passiflora edulis* E. flavicarpa deg.). **Revista da ABIA**, v.jan-fev., p.24 – 30, 1982.
- CHARM, S.E. The direct determination of shear stress-shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. **Journal of Food Science**, v.28, p.107-113, 1962.
- DURÁN, L. & COSTELL, E. Rheology of apricot puree. Characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, v.13, p.43-58, 1982.
- FERREIRA, V.L.P. Colorimetria em alimentos. **Apostila**. ITAL, Campinas, 1991. 43p.
- FERREIRA, V.L.P.; FRANCIS, F.J.; VOTSUYANAGI, K. Cor e carotenóides totais do suco de maracujá (*Passiflora edulis*, Sims.). **Coletânea do Ital**, v.19, n.1, p.50-58, 1989.
- HELRICH, K. Official methods of analysis of the Association of Oficial Analytical Chemists. 15th ed., Arlington, A.O.A.C. 1990, p.1298.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; EXPLUGAS, S. Rheological of clarified passion fruit juices. **Fruit Processing**, v.8, p.330-333, 1996.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3a ed., v.1. São Paulo. 1985. 533p.
- LAPASIN, R. & PRICL, S. **Rheological of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**, Glasgow, Blackie Academic and Prodeessional, Chapman & Hall, 1ª ed. 1995, 620p.
- LUTH, B.S. (1980) **Tropical fruit beverage**. In NELSON, P.E.; TRESSLER, D.K. Fruit and vegetable juice processing technology. 3 ed. Wesport: AVI Publishing. p 344-357.
- MEDINA, J.C; GARCIA; J.J.LM.; LARA, J.C.C.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V.A; CANTO, W.L. **Maracujá – da cultura ao processamento e comercialização**. Campinas: ITAL, 1980. (série frutas tropicais, n.6).
- MIZRAHI, S. Physicochemical approach to the analysis of the structural viscosity of fluid fruit proucts. **Journal Texture Studies**, v.10, p.67-82, 1979.
- PAREDES,M.D.C.; RAO, M.A.; BOURNE, M.C. Rheological characterization of salad dressings 2: Effect of storage. **Journal of Texture Studies**, v.20, p.235-250, 1989.
- PELEGRINE, D.H. **Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi**. Campinas, 1999. 114 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - FEA, Universidade Estadual de Campinas.
- PEZEK, C.A.; WATHESSEN, J.J. Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system. **Journal of Food Science**, v.52, n.3, p.744-746, 1987.
- PRUTHI, J.S. **Physiology, chemistry, and technology of passion fruit**. **Advances in Food Research**, v.12, p.203-282, 1963.
- RANGANNA, S. (1977) **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Dehi. 634p.
- RAO, M.A.; PALOMINO, L.N.; BERNHARDT, L.W. Flow properties of tropical fruit purees. **Journal of Food Science**, v.39, p.160-161, 1974.

- RIGHETTO, A.M. **Estabilidade físico-química e sensorial de suco de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), puro e adoçado, congelado**. Londrina, 1996. Dissertação (Mestrado, Centro de Ciências Agrárias). Universidade Estadual de Londrina.
- SARAVACOS, G.D. Tube viscometry of fruit purees and juices. **Food Technology**, v.22, p.1585-1592, 1968.
- STEFFE, J.F.; FORD, E.W. Rheological techniques to evaluate the shelf-stability of starch-thickened, strained apricots. **Journal Texture Studies**, v.16, p.179-192, 1985.
- TEIXEIRA NETO, R.O. & VITALI, A.A. (1996) **Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados**. eds.Teixeira Neto, R.O.; Jardim, D.C.P.; Vitali, A.A.; Quast, D.G.; Padua, M. & Mori, E.E.M. 2ªed Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos/NSVAL. 74p. (Manual Técnico nº 6).
- VITALI, A.A. & RAO, M.A. Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration. **Journal Texture Studies**, v.13, p.275-289, 1982.
- VITALI, A.A.; ROIG, S.M. & RAO, M.A. Viscosity behaviour of concentrated passion fruit juice. **Confructa**, v.19, n.5, p.201-206, 1974.
- WILLIAMS, S. (ed.) **Official methods of analysis of the Association of Oficial Analytical Chemists**. 14th ed., Arlington, A.O.A.C. Inc. 1141p, 1984

Capítulo 5 - PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SISTEMAS-MODELO DE FRUTAS COM GOMA GUAR

5.1 Introdução

O estudo de sistemas modelo tem grande importância para elucidar as alterações micro e macroscópica pelas quais os ingredientes passam quando são alterados pelas condições de processo. Polpas de frutas podem ser consideradas uma suspensão de substâncias de alto peso molecular, como a pectina, de açúcares, de ácidos orgânicos, de sais minerais e de vitaminas. Pectinas são polissacarídeos compostos principalmente de ligações α -1-4 entre unidades de ácido D-galacturônico, com alguns dos grupos carboxílicos na forma de ester (ZEGOTA, 1999). O grau de substituição de esteres metil determina o mecanismo de formação de géis de pectina, conformação e propriedades reológicas (KAR & ARSLAN, 1999).

Na formulação de preparados de frutas, onde são adicionados hidrocolóides, o conhecimento de sua interação com os constituintes poderia facilitar e adequar o desenvolvimento de processos e produtos. Em bebidas de frutas de baixa caloria, a perda de consistência é usualmente compensada pela adição de agentes espessantes, os quais também contribuem para a estabilidade física do produto final. PASTOR et al. (1996) estudou o efeito da adição de goma (xantana, guar ou metilcelulose) e aspartame sobre a intensidade de doçura e viscosidade sensorial em néctares de pêssgo de baixa caloria (60%

de polpa de fruta sem adição de açúcar), onde constataram que a guar foi a que menos interferiu nesse parâmetro.

A goma guar é usada como agente espessante e estabilizante em um amplo intervalo de aplicações industriais, devido a sua habilidade em formar soluções altamente viscosas a concentrações relativamente baixas. As propriedades reológicas das soluções aquosas de guar são praticamente inalteradas por pH, sais ou processamento térmico, principalmente devido a sua neutralidade (GLICKSMAN, 1969). Assim, as galactomananas são conhecidas por exibir o comportamento de uma solução macromolecular, cujas propriedades são governadas por entrelaçamentos topológicos (ROBINSON *et al.*, 1982; RICHARDSON & ROSS MURPHY, 1987) e em solução, esta macromolécula não adota uma única conformação.

O estudo da estabilidade de guar em meio ácido é de importância considerável para propriedades funcionais em processamento de alimentos, em indústria de petróleo, além de interesses em efeitos fisiológicos como o comportamento da guar (fibra dietética) em estômago humano (WANG *et al.*, 2000). No caso de polpas de frutas, esta característica é especialmente desejável e interações macromoleculares entre guar e pectina podem ocorrer de acordo com a concentração destes hidrocolóides.

Na caracterização reológica de polissacarídeos pode-se entender efeitos de sinergia e/ou de antagonismo entre diferentes hidrocolóides, ou destes com outros ingredientes do alimento, de maneira que se possa escolher o melhor tipo de biopolímero, ou a quantidade ótima a ser incluída na formulação para a obtenção de efeitos desejados (MICHON *et al.*, 1996).

O objetivo deste estudo foi analisar o efeito da concentração de ácidos, açúcares, pectina, guar e sais sobre o comportamento reológico dinâmico e estacionário de soluções aquosas de guar, de maneira que representasse um sistema-modelo de “soro” de fruta. Um planejamento fatorial completo e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados para este fim, pois permitiram considerar simultaneamente vários fatores em diferentes níveis e as interações entre eles, utilizando um pequeno número de experimentos. Considerações sobre planejamento experimental e metodologia de superfície de respostas (MSR) estão descritas no anexo 2.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Material

No desenvolvimento experimental foram empregados ácido cítrico, ácido málico, cloreto de potássio, cloreto de cálcio, glicose, frutose, sacarose (Merck, P.A.) e pectina cítrica (Unipectine XPO 145B) doada pela SKW Biosystems do Brasil (São Paulo, Brazil), a fim de obter-se sistemas-modelo similares às polpas de frutas. Também foi utilizado goma guar, gentilmente doada pela Start & Arty (Campinas, Brasil).

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Preparo das amostras

Na preparação dos sistemas-modelo, adicionou-se primeiramente açúcares, ácidos, sais e pectina à água destilada. Após a homogeneização destes ingredientes, a guar foi dissolvida nesse meio, com o auxílio de um agitador magnético durante 40 minutos. As concentrações das formulações foram estabelecidas a partir de planejamentos experimentais (seção 5.2.3). Após o tempo de agitação, as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e estocadas à temperatura de refrigeração (5°C) por 24 h, para garantir a hidratação completa das macromoléculas e evitar sua deterioração por microrganismos.

Nas amostras preparadas foram realizadas análises de pH, concentração de sólidos solúveis e atividade de água como descrito nos capítulos anteriores.

5.2.2.2 Medidas Reológicas

As determinações do espectro mecânico (G' e G'') em função da frequência angular e da curva de escoamento foram efetuadas através de ensaios oscilatórios dinâmicos e de escoamento em estado estacionário, respectivamente, empregando-se um reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500. A geometria usada foi a de cilindros concêntricos de aço inoxidável (32 cm de altura, 13,83 e 15 cm de diâmetros interno e externo, respectivamente). Os testes foram feitos em duplicatas à temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, que foi controlada através de um banho termostático. A amostra foi colocada no cilindro (geometria) e deixadas em repouso por 10 minutos, para que a temperatura entrasse em

equilíbrio. A determinação do intervalo de viscoelasticidade linear e o procedimento empregado nos testes oscilatórios, bem como os de escoamento em estado estacionário foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.4.

5.2.3 Tratamento dos Dados

Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento fatorial de 5 fatores e dois níveis (2^5) com cinco repetições no ponto central, permitindo o cálculo do erro experimental (erro puro). Com esse planejamento, foi possível avaliar o efeito das variáveis: concentração de ácidos, açúcares totais, pectina, guar e sais (em % p/v) sobre as propriedades reológicas G' (módulo de armazenamento); G'' (módulo de dissipação) e η^* (viscosidade complexa) avaliados para três valores de frequência (0,05; 0,5 e 5 Hz), viscosidade aparente (η_{ap}) e pseudoplasticidade dos sistemas-modelo. O planejamento experimental, que requer o uso de variáveis codificadas (Tabela 5.1), foi usado para calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre a resposta, determinar quais são os efeitos mais significativos e ajustar empiricamente um modelo de primeira ordem, correlacionando as variáveis e as respostas. Na Tabela 5.1 tem-se as proporções de todos os componentes químicos empregados nos sistemas-modelo, sendo que na análise estatística dos resultados considerou-se a concentração total dos constituintes presentes nas amostras.

A variação das concentrações levou em consideração os valores destes fatores mais comumente encontrados em polpas de frutas. No caso da guar, o limite máximo permitido em alimentos pela legislação é de 1%. Somando-se as diferentes proporções dos componentes químicos tem-se o valor total que foi usado na análise estatística dos resultados.

Um planejamento experimental de segunda ordem foi realizado com o intuito de obter o modelo estatístico que descrevesse o efeito dos componentes sobre o comportamento reológico (Tabela 5.2). Os cálculos dos valores codificados dos ensaios do planejamento “estrela” foram obtidos pela seguinte expressão:

$$\alpha = (2^n)^{1/4}, \text{ onde } n \text{ é igual ao número de variáveis independentes estudadas.}$$

Tabela 5.1 Valores dos níveis para os cinco fatores utilizados no planejamento experimental completo.

Fatores Concentração (%p/v)		Níveis		
		-1	0	1
Ácidos	Cítrico	0,87	1,50	2,13
	Málico	0,36	0,55	0,74
	Total	1,23	2,05	2,87
Açúcares	Sacarose	2,90	5,00	7,10
	Glicose	4,16	5,00	5,84
	Frutose	4,16	5,00	5,84
	Total	11,22	15,00	18,78
Biopolímeros	Pectina	0,43	0,60	0,77
	Guar	0,43	0,60	0,77
	Total	0,84	1,20	1,54
Sais minerais	Potássio	0,0122	0,0175	0,0228
	Cálcio	0,0012	0,0017	0,0023
	Total	0,013	0,019	0,025
Força iônica* (M)		0,002	0,003	0,004

Neste caso, foram realizados 47 experimentos, sendo que cada ensaio foi realizado em duplicata. Na Tabela 5.2 são mostrados os valores reais utilizados no planejamento fatorial de 2^a ordem mais cinco pontos centrais

Tabela 5.2 Valores dos níveis para os cinco fatores utilizados no planejamento experimental de 2^a ordem.

Fatores Concentração (%p/v)		Níveis				
		- α	-1	0	+1	+ α
Ácidos	Cítrico	0,00	0,87	1,50	2,13	3,00
	Málico	0,10	0,36	0,55	0,74	1,00
	Total	0,10	1,23	2,05	2,87	4,0000
Açúcares	Sacarose	0,00	2,90	5,00	7,10	10,00
	Glicose	3,00	4,16	5,00	5,84	7,00
	Frutose	3,00	4,16	5,00	5,84	7,00
	Total	6,00	11,22	15,00	18,78	24,00
Biopolímeros	Pectina	0,20	0,43	0,60	0,77	1,00
	Guar	0,20	0,43	0,60	0,77	1,00
	Total	0,40	0,86	1,20	1,54	2,00
Sais minerais	Potássio	0,0050	0,0122	0,0175	0,0228	0,0300
	Cálcio	0,0005	0,0012	0,0017	0,0023	0,0030
	Total	0,0055	0,013	0,019	0,025	0,0330
Força iônica (M)		0,0008	0,0020	0,0030	0,0040	0,0050

$\alpha = \pm 2,38$

A Tabela 5.3 apresenta os ensaios que foram realizados de acordo com o planejamento experimental (codificado) proposto para a avaliação do comportamento reológico de sistemas-modelo (polpas de frutas) com adição de guar.

Nos resultados, os fatores serão designados de acordo com a legenda abaixo:

Cac: concentração de ácido orgânicos totais(%p/v);

Caç: concentração de açúcares totais (%p/v);

Cp: concentração de pectina (%p/v);

Cg: concentração de guar (%p/v);

Cs: concentração de sais totais (%p/v);

O programa Statistica (Statsoft, v. 5.0) foi utilizado na montagem do planejamento completo, no ajuste dos pontos experimentais aos modelos linear e quadrático, no tratamento estatístico dos dados e montagem das superfícies de resposta. O ajuste dos modelos testados e sua significância estatística, foram analisados através de planejamento experimental usando a análise de variância (ANOVA).

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Planejamento experimental de 1ª ordem

O planejamento de primeira ordem foi realizado, visando analisar a influência dos diferentes solutos sobre as propriedades reológicas dos sistemas-modelo de polpas de frutas. Os efeitos principais e de interações foram analisados, e os cinco pontos centrais forneceram a reprodutibilidade dos ensaios frente ao erro experimental.

Os valores das respostas estudadas, que foram utilizadas na análise estatística, modelagem matemática e construção de superfícies de respostas estão contidos nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Os valores determinados de pH, °Brix e atividade de água para as amostras preparadas segundo o planejamento experimental fatorial estão compreendidos no intervalo de 1,8 a 4,1; 12,5 a 26,5 °Brix e 0,975 a 0,986, respectivamente (ver anexo 2, item A.2.2).

Tabela 5.3 Planejamento experimental de 1ª ordem para o estudo do comportamento reológico de sistemas-modelo com guar

Ensaio	C _{ácido}	C _{açúcar}	C _{pectina}	C _{guar}	C _{saís}
1	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	-	-
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	-
11	-	+	-	+	-
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	-
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	-
17	-	-	-	-	+
18	+	-	-	-	+
19	-	+	-	-	+
20	+	+	-	-	+
21	-	-	+	-	+
22	+	-	+	-	+
23	-	+	+	-	+
24	+	+	+	-	+
25	-	-	-	+	+
26	+	-	-	+	+
27	-	+	-	+	+
28	+	+	-	+	+
29	-	-	+	+	+
30	+	-	+	+	+
31	-	+	+	+	+
32	+	+	+	+	+
33(c)	0	0	0	0	0
34(c)	0	0	0	0	0
35(c)	0	0	0	0	0
36(c)	0	0	0	0	0
37(c)	0	0	0	0	0

Onde: C: concentração (%p/v); (+), representa o nível +1 e o limite máximo do componente, e (-), o nível -1, limite inferior e zero, o ponto central.

Tabela 5.4 Resultados do planejamento experimental de 1ª ordem e dos cinco pontos centrais – cisalhamento oscilatório

Ensaio	G' (Pa)			G'' (Pa)			η^* (Pa.s)		
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
1	0,032	0,773	3,197	0,211	1,371	4,165	0,643	0,437	0,171
2	0,043	0,729	3,227	0,203	1,318	3,718	0,623	0,418	0,160
3	0,061	0,853	3,687	0,238	1,504	4,119	0,902	0,572	0,198
4	0,026	0,517	2,407	0,153	1,088	3,550	0,467	0,334	0,139
5	0,045	0,952	4,124	0,280	1,754	5,330	0,852	0,554	0,220
6	0,059	1,076	4,454	0,308	1,796	4,950	0,942	0,581	0,217
7	0,076	1,031	4,498	0,324	1,855	5,852	0,999	0,589	0,241
8	0,048	1,076	4,577	0,313	1,846	5,207	0,951	0,593	0,226
9	0,328	4,121	13,34	1,161	5,015	9,575	3,623	1,801	0,535
10	0,437	4,852	15,58	1,399	5,608	11,08	4,404	2,057	0,623
11	0,466	4,900	14,87	1,369	5,460	10,41	4,347	2,036	0,592
12	0,313	4,089	12,78	0,781	4,640	9,24	2,440	1,716	0,514
13	0,661	6,175	17,99	1,737	6,627	13,30	5,584	2,513	0,729
14	0,662	5,760	17,06	1,674	6,148	12,67	5,409	2,337	0,693
15	0,524	5,198	15,99	1,544	5,922	12,38	4,899	2,186	0,659
16	0,241	2,638	9,17	0,782	3,404	8,014	2,458	1,195	0,397
17	0,011	0,463	2,369	0,149	1,094	3,644	0,450	0,330	0,140
18	0,007	0,279	1,887	0,092	0,789	2,788	0,270	0,231	0,111
19	0,038	0,674	3,181	0,191	1,278	3,909	0,585	0,401	0,164
20	0,026	0,606	2,838	0,162	1,233	3,650	0,523	0,381	0,151
21	0,043	0,831	3,688	0,234	1,544	4,618	0,714	0,486	0,193
22	0,039	0,898	4,104	0,270	1,652	4,713	0,821	0,522	0,204
23	0,104	1,607	5,943	0,441	2,383	5,881	1,361	0,798	0,272
24	0,042	0,852	3,867	0,252	1,606	4,811	0,769	0,505	0,201
25	0,399	4,535	14,83	1,291	5,264	10,69	4,063	1,928	0,596
26	0,222	2,893	10,62	0,819	3,8705	8,521	2,549	1,341	0,444
27	0,364	4,151	13,41	1,155	4,876	9,815	3,641	1,776	0,482
28	0,460	4,772	14,29	1,368	5,286	9,888	4,337	1,976	0,566
29	0,740	5,846	17,59	1,672	6,468	13,25	6,154	2,724	0,800
30	0,586	6,211	18,67	1,784	6,558	13,72	5,744	2,506	0,755
31	0,414	4,205	13,42	1,263	4,924	10,50	3,994	1,796	0,555
32	0,364	4,412	13,80	1,269	5,095	10,39	3,967	1,870	0,563
33(c)	0,208	2,703	8,15	9,225	0,754	7,982	2,350	1,245	0,398
34(c)	0,273	2,827	7,90	9,874	0,794	8,568	2,523	1,252	0,4261
35(c)	0,175	1,934	7,55	7,703	0,618	6,781	1,932	1,066	0,335
36(c)	0,131	1,791	7,34	7,162	0,502	6,683	1,536	0,990	0,319
37(c)	0,178	2,392	6,75	8,353	0,694	7,157	2,154	1,106	0,358

Onde G': módulo de armazenamento e G'': módulo de dissipação; η^* : viscosidade complexa; ω : frequência; os subíndices 1, 2 e 3 da frequência referem-se aos valores 0,05, 0,5 e 5 Hz, respectivamente.

Tabela 5.5 Resultados do planejamento experimental de 1ª ordem e dos cinco pontos centrais – cisalhamento estacionário.

Ensaio	n (lei da potência)	Viscosidade aparente (Pa.s)	
		10s ⁻¹	100s ⁻¹
1	0,52	0,289	0,092
2	0,54	0,246	0,092
3	0,52	0,289	0,093
4	0,57	0,210	0,092
5	0,56	0,320	0,118
6	0,54	0,368	0,127
7	0,56	0,353	0,127
8	0,53	0,354	0,126
9	0,39	0,808	0,196
10	0,38	0,809	0,193
11	0,38	0,810	0,196
12	0,38	0,794	0,192
13	0,40	0,946	0,229
14	0,40	0,974	0,231
15	0,42	0,786	0,219
16	0,45	0,795	0,218
17	0,55	0,215	0,079
18	0,57	0,192	0,079
19	0,55	0,239	0,080
20	0,55	0,224	0,081
21	0,56	0,271	0,108
22	0,56	0,296	0,112
23	0,50	0,391	0,125
24	0,57	0,320	0,117
25	0,37	0,836	0,192
26	0,40	0,824	0,192
27	0,39	0,785	0,193
28	0,38	0,821	0,191
29	0,39	0,996	0,248
30	0,40	0,980	0,245
31	0,41	0,918	0,238
32	0,40	0,934	0,236
33(c)	0,45	0,554	0,154
34(c)	0,43	0,567	0,157
35(c)	0,45	0,547	0,153
36(c)	0,45	0,526	0,150
37(c)	0,45	0,542	0,153

Onde n: índice de comportamento de escoamento (lei da potência)

5.3.1.1 Cisalhamento estacionário: Efeito dos componentes dos sistemas-modelo sobre a pseudoplasticidade.

Em cisalhamento estacionário, todos os sistemas-modelos foram ajustados pelo modelo de Ostwald-de-Waele (lei da potência), com bom coeficientes de correlação ($R^2 \sim 0,99$), apresentando comportamento não newtoniano e pseudoplástico. Então, estudou-se o efeito dos componentes dos sistemas-modelo sobre o índice de comportamento de escoamento (n , parâmetro do modelo lei da potência). Também foi feita uma análise da viscosidade aparente, nas taxas de deformação de 10 e 100s^{-1} . Os resultados obtidos nas duas diferentes taxas de deformação apresentaram a mesma tendência, com o qual serão mostrados os valores relativos à viscosidade aparente a 10s^{-1} .

A Tabela 5.6 mostra a intensidade dos efeitos das variáveis independentes, assim como os efeitos das combinações dessas variáveis sobre a pseudoplasticidade das amostras, que foram estatisticamente significativo a nível de 90% de confiança. A interpretação dos valores dados nesta Tabela deve ser feita considerando os sinais (negativo ou positivo) e a magnitude do valor obtido. Quanto maior é o efeito em valor absoluto, maior será sua influência sobre a resposta. O sinal do valor do efeito é interpretado de forma mais complexa: um efeito positivo indica que na mudança de nível de uma variável de um valor mínimo para um valor máximo, a resposta aumenta, assim como um efeito negativo indica que ao passar de um valor mínimo ao máximo da variável, a resposta diminui.

Tabela 5.6 Efeitos significativos dos fatores e de suas interações sobre a pseudoplasticidade (n , lei da potência) calculados para o planejamento completo 2^5 mais 5 pontos centrais ($p < 0,05$).

Fator	Efeito	Erro puro	p
Média	0,469	0,001	0,000
Cac	0,010	0,003	0,032
Cp	0,013	0,003	0,013
Cg	-0,151	0,003	0,000
CaçxCg	0,011	0,003	0,024
CaçxCs	-0,109	0,003	0,026
CpxCg	0,015	0,003	0,010
CpxCs	-0,011	0,003	0,025
CgxCs	-0,009	0,003	0,047

Nesta Tabela pode-se observar que os fatores concentrações de ácido (Cac) e de pectina (Cp) e das interações das concentrações pectina e guar (Cp $\times$ Cg) e açúcar e guar (Caç $\times$ Cg) reduzem a pseudoplasticidade das amostras, ou seja, promovem um aumento no índice de comportamento de escoamento (n). O aumento na concentração de guar (Cg) e as interações das concentrações de açúcares e sais (Caç $\times$ Cs), e de guar e sais (Cg $\times$ Cs) deixam os sistemas mais pseudoplásticos. Esses efeitos podem ser mais facilmente visualizados no diagrama de barras (Figura 5.1).

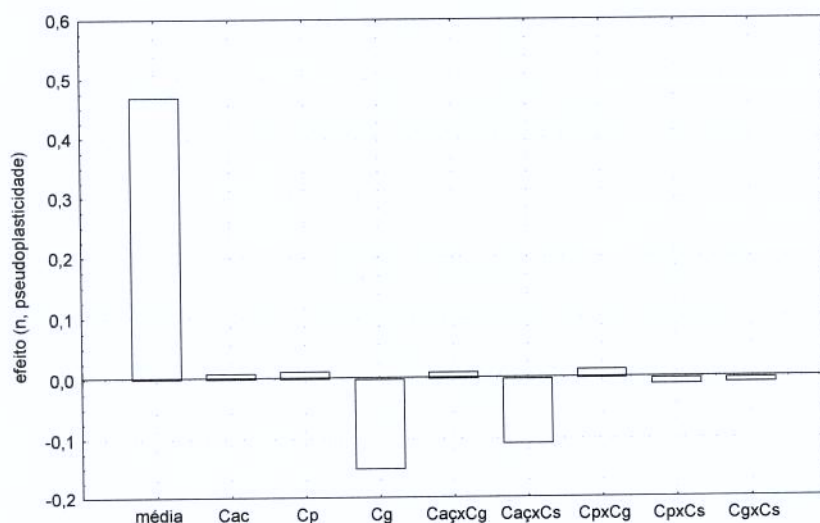


Figura 5.1 Efeitos principais e de interações entre as concentrações de diferentes solutos sobre o índice de comportamento de escoamento (n) de sistemas-modelo para um planejamento completo 2^5 .

Na Figura 5.2 são apresentados os efeitos em relação à viscosidade aparente a $10s^{-1}$. Observa-se nessa Figura que os fatores mais relevantes sobre este parâmetro são os fatores concentração de guar (Cg) e de pectina (Cp). Os demais fatores exercem influência na viscosidade aparente porém com uma intensidade bem menor. Considerando-se a mesma quantidade de guar adicionada, quando aumenta-se a concentração de pectina ocorre um aumento em viscosidade aparente. Misturas de hidrocolóides podem evitar a própria agregação a altas concentrações devido a heterogeneidade estrutural (CHAPLIN, 2000). Estatisticamente, a pectina reduziu o efeito pseudoplástico, porém essa influência é muito pequena em comparação com a presença de guar e a interação das concentrações de sal e açúcar.

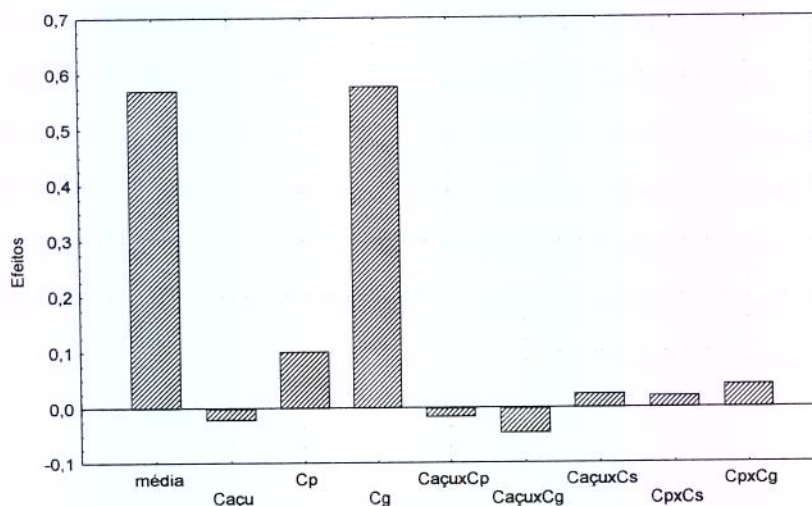


Figura 5.2 Efeitos principais e de interações entre as concentrações de diferentes solutos sobre a viscosidade aparente ($10s^{-1}$) de sistemas-modelo para o planejamento completo 2^5 .

Este mesmo efeito foi verificado em bebidas lácteas ácidas com adição de polpa de fruta. Nesse estudo, LUCEY et al. (1999) verificaram que o índice de comportamento de escoamento (n) aumentou com o aumento na concentração de pectina adicionada nesses produtos.

Quando ocorre um aumento na concentração de açúcar tem-se uma redução nos valores de viscosidade aparente, inclusive interagindo com outros componentes de maneira negativa. Isto poderia estar indicando que os açúcares permitem uma maior mobilidade das cadeias de macromoléculas.

O efeito específico da sacarose adicionada sobre as propriedades reológicas de guar depende do intervalo de taxa de deformação analisado. LAUNAY & PASQUET (1982) mostraram que a adição de sacarose (10%) a uma solução de guar 2% aumenta significativamente a viscosidade no intervalo de 50 a $100 s^{-1}$. Entretanto, em intervalos de baixa deformação, a viscosidade relativa decresce na presença de sacarose.

GUERRERO & ALZAMORA (1998) verificaram que o efeito da adição de glicose em polpas de frutas tropicais sobre o índice de comportamento de escoamento depende dos diferentes conteúdos e proporções das frações de pectina nessas frutas. Aumentando a concentração de glicose em polpas de pêssgo, mamão e manga, ocorreu um aumento no

valor de n , ou seja, as amostras apresentaram menor pseudoplasticidade. Na banana, o aumento da concentração de glicose pode reduzir o volume hidrodinâmico da pectina de baixo teor de metoxilação pela inibição da hidratação molecular, decrescendo o valor de índice de consistência.

O efeito de interações entre açúcar e sais pode ser explicado pela existência de cargas de mesmo sinal nas partículas dispersas que evita a sua coalescência pela repulsão. A origem da carga elétrica em macromoléculas deve-se à presença dos grupos ionizáveis, por exemplo grupos carboxílicos $-\text{COOH}$ em pectina, e da adsorção de íons ou de moléculas polares sobre a partícula do dispersóide. A partícula coloidal carregada atrairá íons de carga contrária que poderão ser adsorvidos na superfície, mas pelo menos parte dos íons próximos à superfície do dispersóide não podem estar hidratados. Esses íons formam o que se denomina camada de Stern, além da qual se localizam outros íons de modo difuso e em concentrações decrescentes com o aumento da distância da superfície do colóide. A superfície limitante dessa camada de solvente é a superfície de cisalhamento na qual podem ocorrer rápidas mudanças de viscosidade, especialmente por variações da força iônica da solução (BOBBIO & BOBBIO, 1992). As ligações entre os íons associados de modo difuso à macromolécula podem ser rompidos por cisalhamento e dependendo da força iônica do meio que contém a macromolécula, esta pode ficar ionizada ou neutra. A presença de carga elétrica influencia o volume hidrodinâmico de um polímero e a formação de agregados, e consequentemente a viscosidade.

O ácido afeta o pH do meio e consequentemente a interação entre as moléculas dos sistemas. WANG et al.(2000) mostraram que a temperatura e o pH tem efeito sobre a estabilidade da guar. Temperaturas mais altas e pH mais baixos reduzem a estabilidade desse biopolímero em solução. No entanto, os resultados obtidos sugerem que a goma guar apresenta estabilidade em pH aproximadamente igual a 2, quando temperaturas inferiores a 50 °C são usadas. Foi verificado que a viscosidade de guar em meio ácido foi menor que em pH neutro, mesmo quando não ocorreu nenhuma degradação (redução do peso molecular). Para explicar esta observação, os autores sugeriram que ocorre mudança na estrutura da água, que por sua vez afeta as interações entre moléculas de água/ galactomana e galactomana/galactomana.

A protonação dos grupos hidroxilas na galactomanana e nas moléculas de água causada pela alta concentração de $[H^+]$ pode reduzir as pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. É possível que as moléculas de galactomananas estejam menos expandidas em meio ácido porque as pontes de hidrogênio entre água e galactomanana são menos predominantes. A interação entre galactomananas pode então ser reduzida, o que resulta em uma menor associação entre as cadeias (WANG et al., 2000). FRIAS (1996) verificou que a viscosidade da goma guar e pectina foi influenciada pelo pH da solução, e que em pH ácido (3) a viscosidade de ambos biopolímeros foi menor quando comparado com a solução de pH 8,0.

Em valores de pH muito baixos, como é o caso dos sistemas estudados, a pectina desmetoxila os grupos esterificados e há uma cisão ácida da molécula (hidrólise das ligações glicosídicas α 1-4), com consequente despolimerização (SILVA et al, 1994). Além disso, mudanças na força e tipo de interações entre as cadeias, como um resultado da mudança do grau de esterificação poderia conduzir a mudanças no tamanho da molécula de pectina, a qual poderia exercer importante influência sobre o comportamento reológico do sistema modelo.

A atuação conjunta de sais e açúcares em um meio dispersante que contém um polímero neutro (guar) e um polieletrólito (pectina) pode promover desidratação das macromoléculas e neutralização parcial ou total das cargas do polieletrólito. Os açúcares concorrem com as moléculas de água na camada de Stern dos biopolímeros e a presença de sais reduz a força eletrostática repulsiva entre os polissacarídeos, favorecendo a formação de agregados, e consequentemente o aumento da pseudoplasticidade das amostras. A influência do sal pode estar associada a força iônica do meio, onde se encontra dispersa a pectina (políon). A adição de sal com aumento suficiente da força iônica reduz o potencial “zeta” e compete com a água de hidratação do colóide. Partículas desidratadas e neutras podem se unir e formar moléculas maiores.

A Tabela 5.7 apresenta os valores dos coeficientes de regressão para um modelo de 1ª ordem obtido para o índice de comportamento de escoamento (n) de sistemas-modelo em função das variáveis independentes (ácidos, açúcares, pectina, guar, sais).

Tabela 5.7 Coeficientes de regressão estimados para o índice de comportamento de escoamento de sistemas modelo obtidos pelo planejamento experimental linear

Fator	Coeficientes	Erro puro	p
Média	0,469	0,001	0,000
Cac	0,005	0,002	0,032
Cp	0,007	0,002	0,013
Cg	-0,075	0,002	0,000
CaçxCg	0,005	0,002	0,024
CaçxCs	-0,005	0,002	0,026
CpxCg	0,007	0,002	0,010
CpxCs	-0,005	0,002	0,025
CgxCs	-0,004	0,002	0,047

O coeficiente p, que indica qual efeito é estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

Com os dados da Tabela 5.7, o modelo empírico codificado é descrito na Equação 5.1. A validação do modelo foi verificada de acordo com a Tabela 5.8, na qual o F_{calc} foi comparado com o F_{tab} ao nível de 95% de confiança.

Tabela 5.8 Tabela ANOVA para o planejamento fatorial linear da pseudoplasticidade (n)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}^*$
Regressão	0,1899	8	0,0237	83,08	2,29
Resíduo	0,0080	28	0,0003		
Falta de ajuste	0,0077	24	0,0003	4,28	5,75
Erro puro	0,0003	4	0,0008		
Total	0,1979	36			

* $F_{tabelado}$ com 95% de confiança

% variação explicada (R^2): $SQ_R/SQ_T = 0,959$

Coeficiente de correlação: 0,931

O F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP}) é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 95%

O F_{cal} (MQ_R/MQ_r) é maior $\cong 36$ vezes que o F_{tab} no nível de confiança de 95%.

$$n = 0,469 + 0,005Cac + 0,007Cp - 0,075Cg + 0,005CaçCg - 0,005CaçCs + 0,007CpCg - 0,005CpCs - 0,004CgCs \quad (5.1)$$

O modelo obtido apresenta bom ajuste aos pontos experimentais e pode ser considerado preditivo, do ponto de vista do teste F (o $F_{calculado}$ é muito maior que o $F_{tabelado}$).

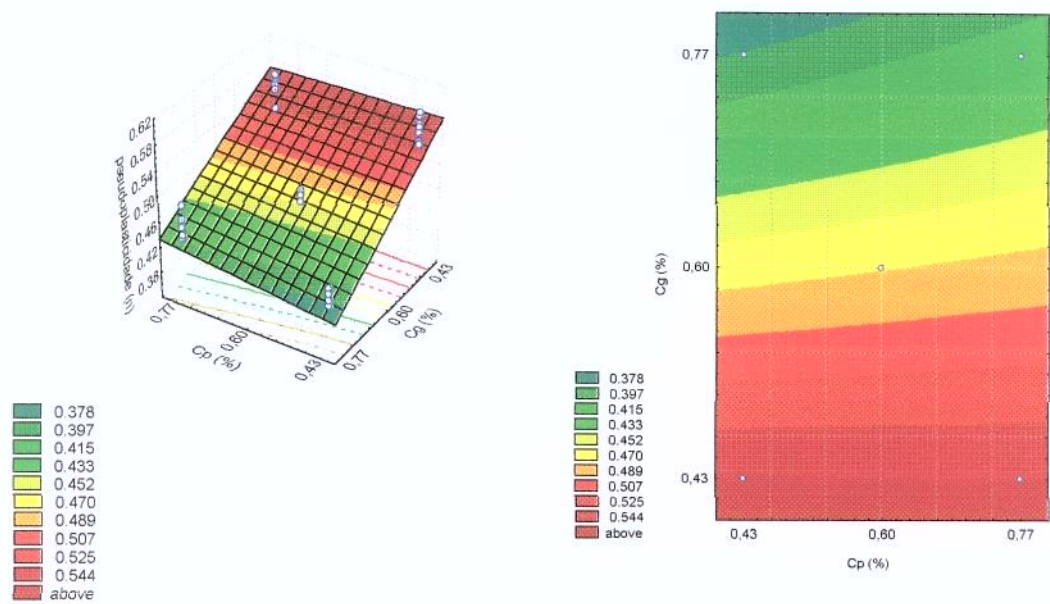


Figura 5.4 Superfície de resposta e respectiva curva de contorno, da variação da pseudoplasticidade em função das concentrações de guar (C_g) e pectina (C_p)

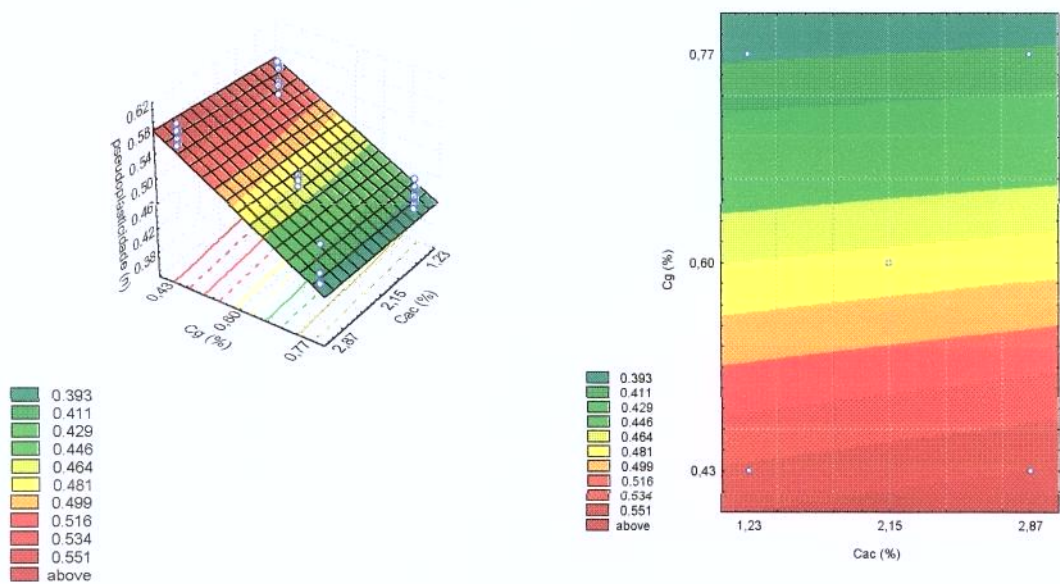


Figura 5.5 Superfície de resposta e respectiva curva de contorno, da variação da pseudoplasticidade em função das concentrações de guar (C_g) e ácidos orgânicos (C_{ac}).



OLIANI & BOBBIO (1981) estudaram o comportamento reológico da galactomanana extraída de *Delonix regia* em função do pH, sais (NaCl e CaCl₂), temperatura e concentração de polissacarídeo, comparativamente com biopolímeros comerciais como carragena, guar, CMC e jataí. A viscosidade foi pouco afetada pela redução do pH e presença de sais, enquanto a adição de sacarose, o aumento da quantidade de polissacarídeos e temperatura produziram variações nesse parâmetro reológico de maneira similares aos registrados para carragena, jataí e guar. Os efeitos da sacarose foram associados à sua competição pela água, o que poderia resultar no decréscimo de água livre ou da água de hidratação.

5.3.1.1 Ensaio oscilatório: Efeito sobre os módulos dinâmicos (G' e G'') e viscosidade complexa (η^*)

Os efeitos, a nível de significância de 90%, das variáveis independentes sobre a viscosidade complexa, os módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') em três frequências diferentes são mostrados nas Figuras 5.6 a 5.8.

De maneira geral, observa-se nestas Figuras, que as propriedades viscoelásticas das amostras são influenciadas principalmente pela guar e a pectina, sendo que para a mesma proporção dessas macromoléculas, o aumento nos módulos dinâmicos e na viscosidade complexa devido à variação da concentração de guar é no mínimo cinco vezes maior que a mesma variação na concentração de pectina. Esse fato, pode ser associado aos diferentes pesos moleculares que esses dois biopolímeros apresentam em solução. ZEGOTA (1999) estimou um peso molecular de $1,15 \times 10^5$ Da para a pectina, enquanto WANG et al. (2000) estimou um valor de $2,8 \times 10^6$ Da para guar através de medidas de viscosidade intrínseca.

Evidentemente, o peso molecular e a distribuição de peso molecular influenciaram a quantidade de emaranhados possíveis que as moléculas formam entre si. Por exemplo, quanto maior o peso molecular, maior a probabilidade de ocorrer emaranhamentos; quanto maior a distribuição de peso molecular, menor essa probabilidade. Logo, esses parâmetros influenciarão o desenvolvimento das tensões e das deformações durante o fluxo, ou seja, influenciarão o seu comportamento reológico (BRETAS & D'AVILA, 2000).

A interação entre as concentrações de açúcares e pectina ($Ca \times Cp$) e de açúcares e guar ($Ca \times Cg$) exercem um efeito negativo sobre os módulos de armazenamento e dissipação (Figs. 5.6 e 5.7). O efeito da concentração de ácido é estatisticamente significativo no módulo de dissipação e na viscosidade complexa.

A presença de açúcares no meio dispersante provavelmente modifica as interações inter e intra moleculares dos biopolímeros, reduzindo a capacidade de armazenamento de energia do sistema. O comportamento de G' é consequência principalmente da formação de hiperentrelaçamentos da guar. Os açúcares podem influenciar na mobilidade das macromoléculas em solução, e consequentemente na velocidade de mudança na conformação local e global. Os solutos de baixos pesos moleculares podem concorrer com a água livre e com a água de hidratação; uma redução em água livre no sistema diminuiria a mobilidade dos biopolímeros e o efeito desidratante poderia promover a associação galactomanana/ galactomanana. O balanço desses fatores promoveu o decréscimo do módulo de elasticidade do sistema. A ausência do efeito da concentração dos sais nos parâmetros viscoelásticos poderia estar associada a baixa força iônica do meio para a neutralização das cargas iônicas presentes na molécula de pectina. Os valores de força iônica calculados para os sistemas modelo estão no intervalo de 0,0008 a 0,005 (Tabela 5.2).

A presença de ácido reduz o pH do meio dispersante, influenciando na carga elétrica dos colóides em suspensão e, consequentemente nas interações influenciando de forma negativa G'' (dissipação de energia do sistema). A guar é estável no intervalo de pH e temperatura usada nos ensaios, enquanto a pectina poderia sofrer degradação pela ação ácida da molécula, para as mesmas condições experimentais. No entanto, este efeito não foi significativo no módulo de armazenamento.

A interação entre os polissacarídeos pectina e guar não foi significativa na variação das propriedades viscoelásticas dos sistemas, com exceção do módulo de armazenamento a 0,05Hz. No estudo da interação entre pectina de alto teor de metoxilação e a galactomanana feita por SILVA et al. (1994) não foram encontradas interações entre as duas gomas, o que foi justificado pela conformação dessas macromoléculas que dificultam o desenvolvimento de associações intermoleculares.

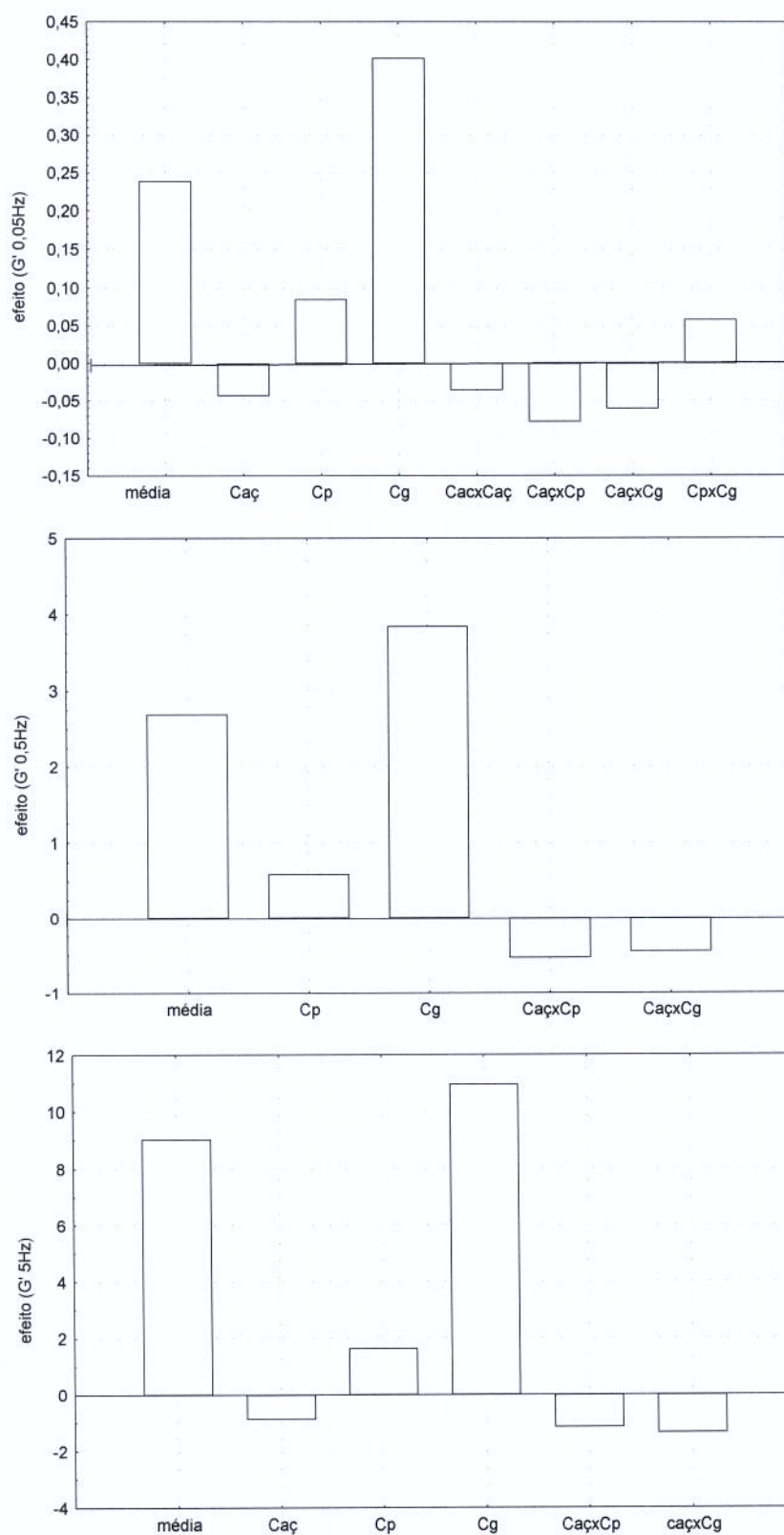


Figura 5.6 Efeitos principais e de interações entre as concentrações de diferentes solutos sobre G' a diferentes frequências a) 0,05Hz; b) 0,5Hz, c) 5Hz de sistemas-modelo para um planejamento completo 2^5 :

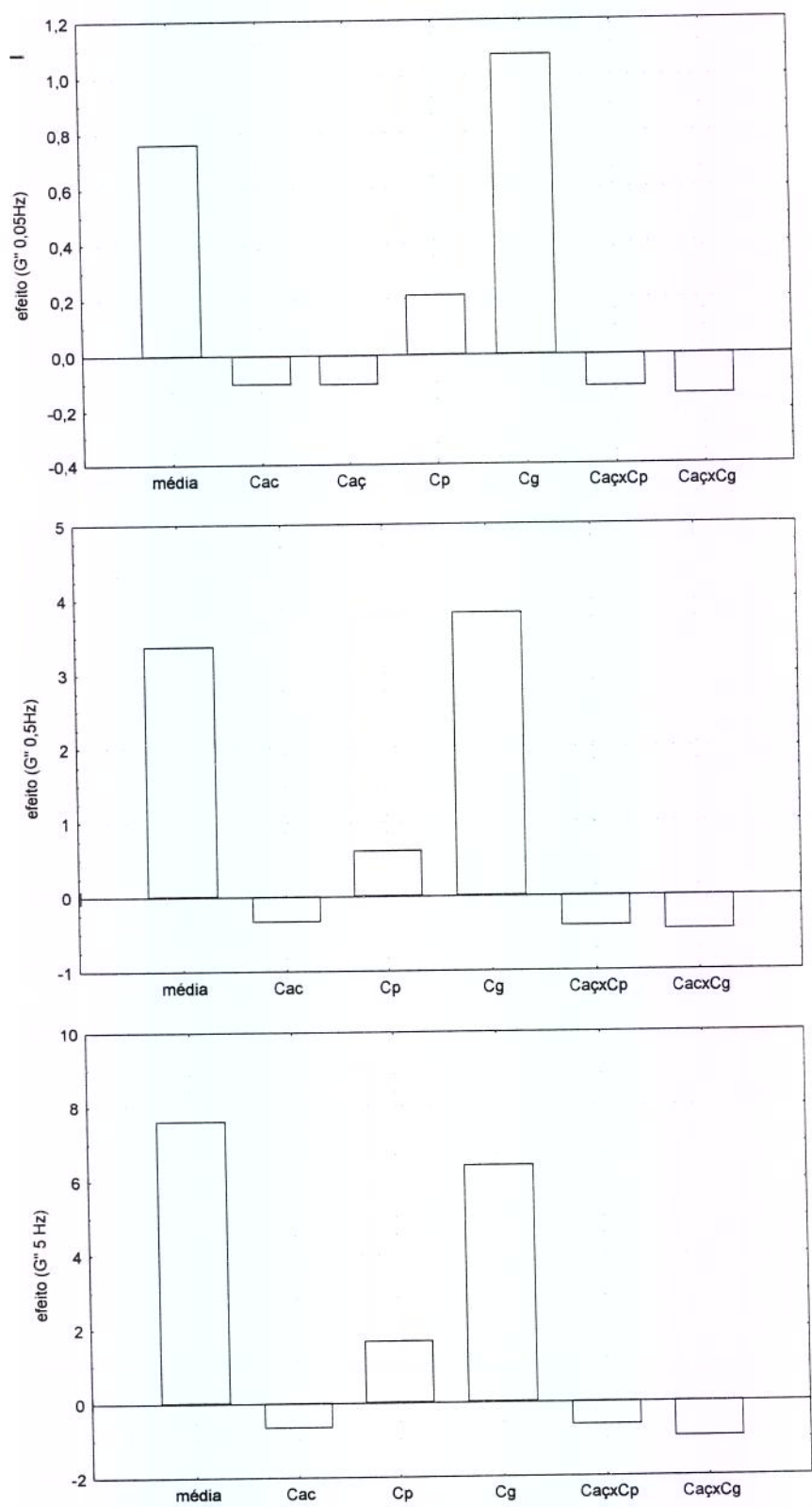


Figura 5.7 Efeitos principais e de interações entre as concentrações de diferentes solutos sobre G'' a diferentes frequências a) 0,05Hz; b) 0,5Hz, c) 5Hz de sistemas-modelo para um planejamento completo 2^5 :

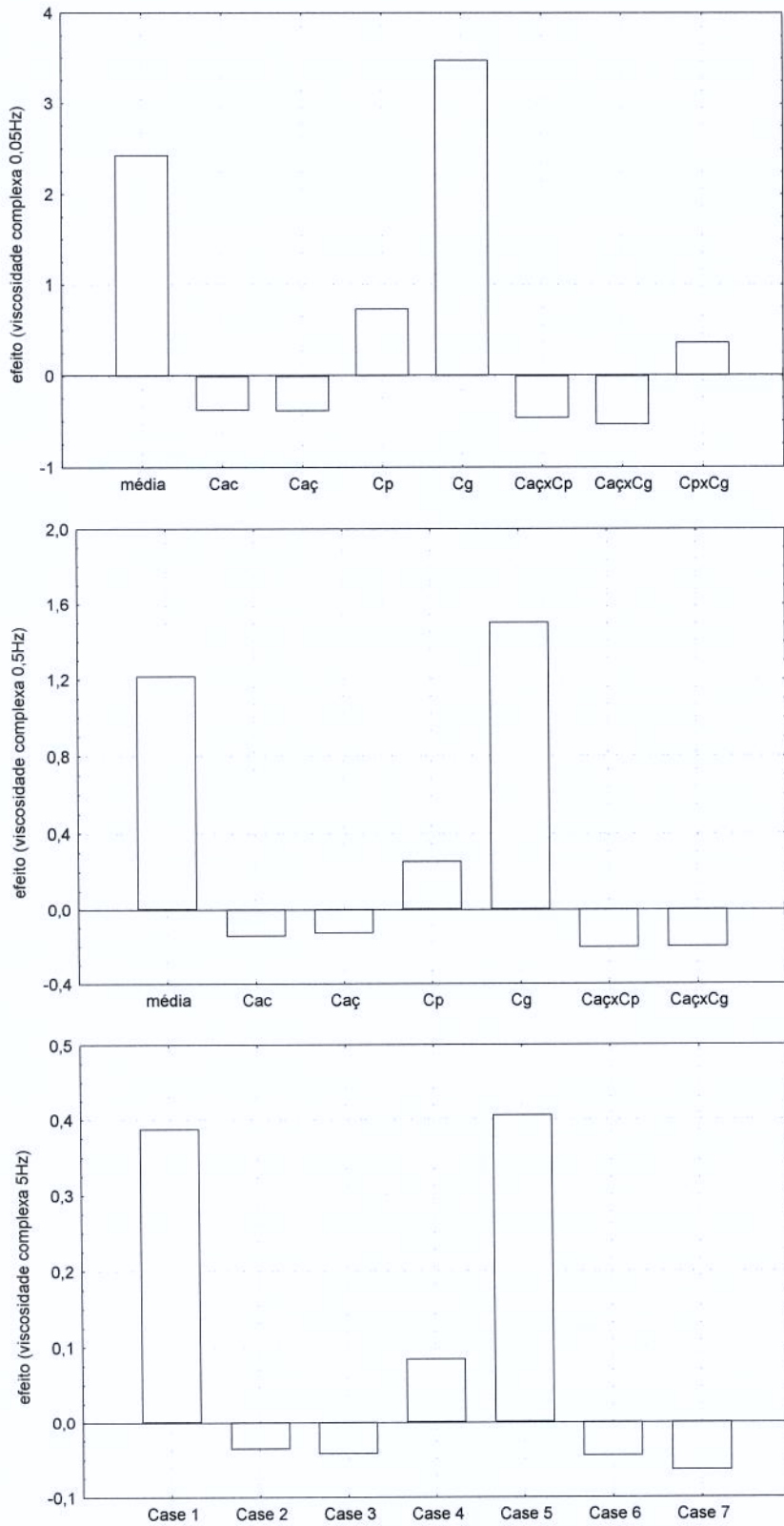


Figura 5.8 Efeitos principais e de interações entre as concentrações de diferentes solutos sobre η^* a diferentes frequências a) 0,05Hz; b) 0,5Hz, c) 5Hz de sistemas-modelo para um planejamento completo 2^5 :

As equações abaixo referem-se os modelos estatísticos codificados para as propriedades reológicas das amostras obtidas em cisalhamento dinâmico, em três frequências diferentes:

$$G'_{0,05\text{Hz}} = 0,239 - 0,022C_{a\check{c}} + 0,042C_p + 0,201C_g - 0,018(C_{ac})(C_{a\check{c}}) - 0,039(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,030(C_{a\check{c}})(C_g) + 0,029(C_p)(C_g) \quad (5.2)$$

$$G''_{0,05\text{Hz}} = 0,764 - 0,051C_{ac} + 0,052C_{a\check{c}} + 0,106C_p + 0,539C_g - 0,058(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,073(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.3)$$

$$\eta^*_{0,05\text{Hz}} = 2,432 - 0,191C_{ac} - 0,194C_{a\check{c}} + 0,367C_p + 1,742C_g - 0,232(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,271(C_{a\check{c}})(C_g) + 0,183(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.4)$$

$$G'_{0,5\text{Hz}} = 2,693 + 0,299C_p + 1,923C_g - 0,270(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,226(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.5)$$

$$G''_{0,5\text{Hz}} = 3,380 - 0,169C_{ac} + 0,309C_p + 1,908C_g - 0,205(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,0232(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.6)$$

$$\eta^*_{0,5\text{Hz}} = 1,217 - 0,072C_{ac} - 0,065C_{a\check{c}} + 0,127C_p + 0,752C_g - 0,103(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,101(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.7)$$

$$G'_{5\text{Hz}} = 9,022 - 0,437C_{a\check{c}} + 0,826C_p + 5,481C_g - 0,588(C_{ac})(C_{a\check{c}}) - 0,684(C_{a\check{c}})(C_p) \quad (5.8)$$

$$G''_{5\text{Hz}} = 7,609 - 0,329C_{ac} + 0,838C_p + 3,204C_g - 0,310(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,476(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.9)$$

$$\eta^*_{5\text{Hz}} = 0,388 - 0,018C_{ac} - 0,021C_{a\check{c}} + 0,042C_p + 0,203C_g - 0,022(C_{a\check{c}})(C_p) - 0,032(C_{a\check{c}})(C_g) \quad (5.10)$$

A validade desses modelos foi verificada pela análise de variância (ANOVA), na qual o $F_{\text{calculado}}$ foi comparado com o F_{tabelado} ao nível de 90% de confiança e apresentada no anexo 2. De acordo com os resultados obtidos pelo teste F os modelos obtidos podem ser considerados preditivos. Os gráficos que relacionam os valores observados e preditos pelas equações 5.2 a 5.10 são apresentados no mesmo anexo.

As superfícies de respostas obtidas pelas equações 5.3, 5.6 e 5.9 são apresentadas na Figura 5.9, onde tem-se a variação dos módulos dinâmicos e da viscosidade complexa em função da concentração de pectina e de guar (% p/v). Esta Figura mostra a tendência do aumento nos valores das propriedades viscoelásticas (G' , G'' e η^*) com o aumento das concentrações de pectina e de guar. As curvas de contorno proporcionam uma melhor

visualização das superfícies de respostas, ficando evidente que a alteração na concentração de guar, influencia muito mais os módulos dinâmicos e viscosidade complexa do que a variação na concentração de pectina.

As superfícies de respostas obtidas entre os açúcares e a guar apresentaram uma curva ligeiramente inclinada (Figura 5.10) indicando que a interação entre essa macromolécula e estes co-solutos exerce uma influência muito pequena no comportamento reológico dos sistemas de guar. Isto provavelmente deve-se à proporção de guar usada, uma vez que sua presença determinou o comportamento reológico das amostras preparadas.

O ajuste de um planejamento experimental de segunda ordem não resultou em um melhor ajuste que o de primeira ordem, com o qual os modelos apresentados representam o comportamento reológico de soluções-modelo de polpas de frutas com adição de guar. Os resultados do planejamento de segunda ordem encontram-se no anexo 2 (item A.2.3).

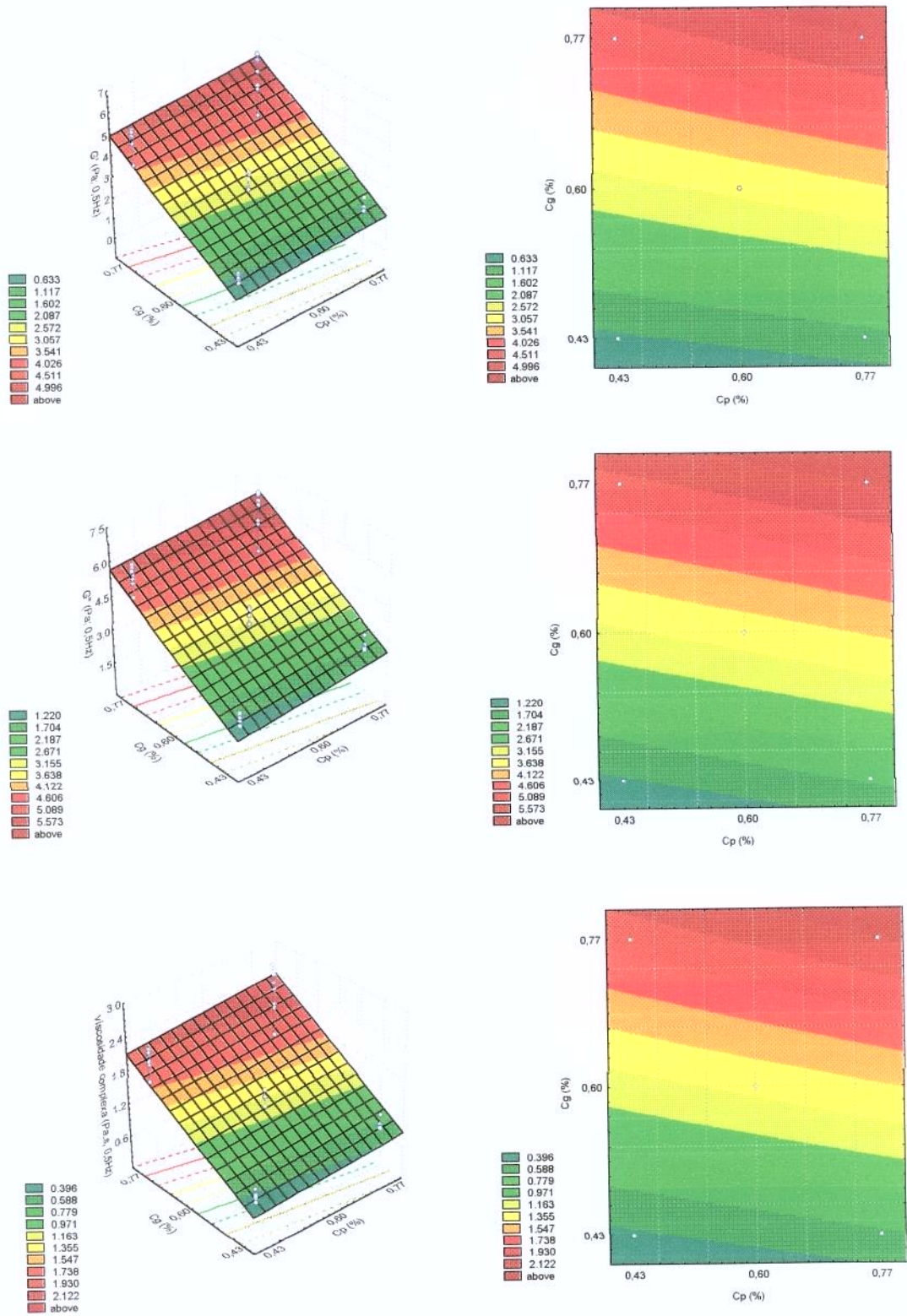


Figura 5.9 Superfície de resposta para os módulo dinâmicos e viscosidade complexa a 0,5Hz em função das concentrações de pectina e de guar.

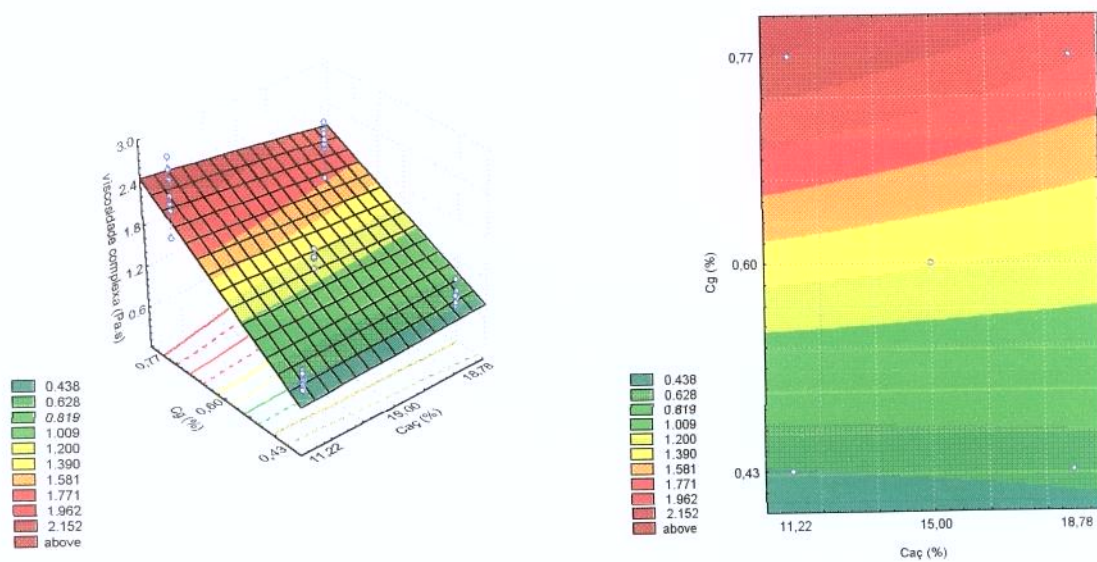


Figura 5.10 Superfície de resposta para a viscosidade complexa a 0,5Hz em função das concentrações de açúcar e guar.

5.4 Conclusão

O estudo feito através do planejamento experimental de 1^a e 2^a ordem mostrou que as propriedades reológicas foram afetadas principalmente pelas concentrações de guar, pectina e a interação entre os biopolímeros (guar ou pectina) com açúcar. De modo geral, o efeito das concentrações de açúcares e ácidos diminuíram a pseudoplasticidade das amostras e as propriedades viscoelásticas. Por outro lado, o aumento nas concentrações de pectina e guar incrementou as propriedades viscoelásticas das amostras e apresentou efeito oposto na variação da pseudoplasticidade. Um aumento no teor de guar aumentou o caráter pseudoplástico dos sistemas estudados. A presença de ácidos orgânicos influencia a quantidade de cargas ionizadas nas moléculas dos polissacarídeos, principalmente a pectina. Entretanto, a guar é o componente que determina o comportamento global dos sistemas-modelos, o que está associado ao seu peso molecular.

Os modelos empíricos obtidos pelo planejamento fatorial linear são preditivos para descrever o comportamento reológico dos sistemas-modelos no intervalo de concentração estudada. Os modelos de 1^a ordem apresentaram melhor coeficiente de correlação, quando



The following table shows the results of the experiment.	
Experiment 1	Results
Experiment 2	Results
Experiment 3	Results
Experiment 4	Results
Experiment 5	Results
Experiment 6	Results
Experiment 7	Results
Experiment 8	Results
Experiment 9	Results
Experiment 10	Results
Experiment 11	Results
Experiment 12	Results
Experiment 13	Results
Experiment 14	Results
Experiment 15	Results
Experiment 16	Results
Experiment 17	Results
Experiment 18	Results
Experiment 19	Results
Experiment 20	Results
Experiment 21	Results
Experiment 22	Results
Experiment 23	Results
Experiment 24	Results
Experiment 25	Results
Experiment 26	Results
Experiment 27	Results
Experiment 28	Results
Experiment 29	Results
Experiment 30	Results
Experiment 31	Results
Experiment 32	Results
Experiment 33	Results
Experiment 34	Results
Experiment 35	Results
Experiment 36	Results
Experiment 37	Results
Experiment 38	Results
Experiment 39	Results
Experiment 40	Results
Experiment 41	Results
Experiment 42	Results
Experiment 43	Results
Experiment 44	Results
Experiment 45	Results
Experiment 46	Results
Experiment 47	Results
Experiment 48	Results
Experiment 49	Results
Experiment 50	Results
Experiment 51	Results
Experiment 52	Results
Experiment 53	Results
Experiment 54	Results
Experiment 55	Results
Experiment 56	Results
Experiment 57	Results
Experiment 58	Results
Experiment 59	Results
Experiment 60	Results
Experiment 61	Results
Experiment 62	Results
Experiment 63	Results
Experiment 64	Results
Experiment 65	Results
Experiment 66	Results
Experiment 67	Results
Experiment 68	Results
Experiment 69	Results
Experiment 70	Results
Experiment 71	Results
Experiment 72	Results
Experiment 73	Results
Experiment 74	Results
Experiment 75	Results
Experiment 76	Results
Experiment 77	Results
Experiment 78	Results
Experiment 79	Results
Experiment 80	Results
Experiment 81	Results
Experiment 82	Results
Experiment 83	Results
Experiment 84	Results
Experiment 85	Results
Experiment 86	Results
Experiment 87	Results
Experiment 88	Results
Experiment 89	Results
Experiment 90	Results
Experiment 91	Results
Experiment 92	Results
Experiment 93	Results
Experiment 94	Results
Experiment 95	Results
Experiment 96	Results
Experiment 97	Results
Experiment 98	Results
Experiment 99	Results
Experiment 100	Results

comparados ao de 2ª ordem, indicando que no intervalo de concentrações estudado, as propriedades reológicas variam de forma linear nos sistemas-modelo.

O comportamento complexo de dispersões com macromoléculas é o resultado de forças intermoleculares, cuja importância relativa é difícil mensurar. Pontes de hidrogênios intermoleculares, forças eletrostáticas e interações hidrofóbicas passam a ter desenvolvimento entre os diferentes grupos funcionais das cadeias. No caso da pectina, diferenças estruturais (i.é grau de metoxilação), propriedades do solvente (i.é força iônica), grau de ionização dos grupos carboxílicos (i.é mudança em pH) exercem grande influência nessas interações.

A conclusão geral é que as interações água e açúcares podem influenciar as propriedades globais de sistemas macromoleculares. Estes podem reduzir a quantidade de água disponível, com consequente diminuição da efetividade das interações polímero-solvente ou ainda, promover as interações polímero-polímero.

Este estudo mostra que polissacarídeos no regime de soluções concentradas exercem efeito majoritário sobre as propriedades reológicas, indicando que os demais componentes exercem um papel importante, porém menor, na pseudoplasticidade e viscoelasticidade dos sistemas-modelo de frutas.

5.5 Referências Bibliográficas

- ABRAMOVIC, H.; KLOFUTAR, C. Viscosities and apparent specific volumes of pectic acid and its lithium salt in aqueous solutions. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.167-173, 1998.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ed. Campinas, SP: editora da Unicamp, 1996. 299p.
- BOBBIO, F.O. & BOBIO, P.A.. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 1992.
- BOX G.E.P.; HUNTER, S.W.; HUNTER, J.S. **Statistic for Experimenters –Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**. New York: Willey Series in Probability and Mathematical Statistic, 1978.
- BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, São Carlos, EdUFSCAR, 2000. 196p.
- CHAPLIN, M. Polyssacarides hidratation. <http://www.sbu.ac.uk/water/hydrat.html>. 15/01/2002

- FRIAS, A.C.D. Efeitos da goma guar (*Cyamopsis tetragonolosa*) sobre a ingestão de alimentos, lipidemia e glicemia em ratos normais e diabéticos. Campinas, 1996. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)/ FEA, Universidade Estadual de Campinas.
- GLICKSMAN, M. **Gum technology in the food industry**. London: Academic Press, Inc., 1969.
- GUERRERO, S.N.; ALZAMORA, S.M. Effect of pH, temperature, and glucose addition on flow behaviour of fruit purées: II. Peach, papaya and mango purées. **Journal of Food Engineering**, v.37, p.77-101, 1998.
- KAR, F.; ARSLAN, N. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. **Carbohydrate Polymers**, v.40, p.285-291, 1999.
- LAUNAY, B., PASQUET, E. Sucrose solutions with and without guar gum: rheological properties and relative sweetness intensity. **Program Food nutrition Science**, v.6, p.247-258, 1982.
- LUCEY, J.A.; TAMEHANA, M.; SINGH, H.; MUNRO, P.A. Stability of model acid milk beverage: effect of pectin concentration, storage temperature and milk heat treatment. **Journal Texture Studies**, v.30, p.305-318, 1999.
- MICHON, C.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B.; PARKER, A. Viscoelastic properties of l-carrageenan/gelatin mixtures. **Carbohydrate Polymers**, v.33, p.191-196, 1996.
- OLIANI, V.; BOBBIO, P.A. Viscosity of a galactomannan from *Delonix regia* comparative study with carrageenan, carboxymethylcellulose, locust and guar gum. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v.1, n.2, p.85-91, 1981.
- PASTOR, M.V., COSTELL, E., & DURÁN, L. Effects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetness of low calorie peach nectars. **Journal of Texture Studies**, v.27, p.61-79, 1996.
- RICHARDSON, R.K.; MORRIS, E.R.; ROSS-MURPHY, S.B.; TAYLOR, L.J. & DEA, I.C.M. Characterisation of the perceived texture of thickened systems by dynamic viscosity measurements. **Food Hydrocolloids**, v.3, p.175-191, 1989.
- ROBINSON, G.; ROSS-MURPHY, B.S. & MORRIS E.R. Viscosity-molecular weight relationship, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, v.107, p.17-32, 1982.
- SILVA, J.A.L.; GONÇALVES, M.P. & RAO, M.A. Influence of temperature on the dynamic and steady-shear rheology of pectin dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v.23, p.77-87, 1994.
- WANG, Q.; ELLIS, P.R.; ROSS-MURPHY, S.B. The stability of guar gum in aqueous system under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v.14, n.2, p.129-134, 2000.
- ZEGOTA, H. The effect of γ -irradiation on citrus pectin in N_2O and N_2O/O_2 saturated aqueous solutions. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.51-58, 1999.

Capítulo 6 - POLPAS DE FRUTAS TROPICAIS: ASPECTOS REOLÓGICOS E INTERAÇÕES COM GOMA GUAR OU XANTANA

6.1 Introdução

A relevância comercial dos polímeros de natureza glicídica é devida, basicamente, à capacidade que estes compostos apresentam de funcionar como agentes estabilizantes, espessantes e gelificantes, principalmente em produtos alimentícios. O conhecimento das propriedades reológicas de soluções de biopolímeros em taxas de deformações baixas, dentro do domínio newtoniano é interessante, por exemplo, para predizer sua eficiência como espessante em alimentos líquidos ou como estabilizantes em sistemas dispersos. (HARDING, 1998).

O desenvolvimento de novos produtos, com redução de custos, poderia ser facilitado com obtenção de determinados parâmetros reológicos. Em concentrações baixas de hidrocolóides (regime diluído), as soluções podem ser caracterizadas pelos termos apresentados na Tabela 6.1 usados para expressar a viscosidade de polímeros. A viscosidade intrínseca, expressão mais significativa dessa Tabela, está relacionada às dimensões moleculares (volume hidrodinâmico) de cadeias poliméricas isoladas. É um parâmetro estrutural interpretado em termos de conformação molecular, hidratação e flexibilidade das cadeias de polímeros em solução (HARDING, 1998). O volume hidrodinâmico efetivo do polímeros enovelado pode ser convenientemente caracterizado

pela viscosidade intrínseca, enquanto o número de novelos presentes é proporcional à concentração (BAINES & MORRIS, 1987).

Tabela 6.1 Termos usados na viscosimetria dos polímeros em solução

Nomenclatura	Símbolo e Equação
Viscosidade relativa	$\eta_{rel} = \frac{\eta_p}{\eta_s} \approx \frac{t_p}{t_s} \quad (6.1)$
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta_p - \eta_s}{\eta_s} \quad (6.2)$
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6.3)$
Viscosidade inerente	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (6.4)$
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right)_{c=0} \text{ ou } \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} \quad (6.5)$

Onde : η_p : viscosidade da solução de polímeros (cp ou Pa.s)

η_s : viscosidade do solvente (cp ou Pa.s)

t_p : tempo de escoamento da solução polimérica (s)

t_s : tempo de escoamento do solvente (s)

c: concentração da solução polimérica (% p/v)

Na dispersão de um polímero enovelado, a expansão do enrolamento dependerá de forças atrativas e repulsivas na vizinhança de sua cadeia e consequentemente da composição do solvente usado, bem como da temperatura. Em solventes bons, o novelo do polímero tende a repelir um ao outro (aumento do volume excluído). As unidades da cadeia polimérica preferem ser solvatadas pelo solvente. Em solventes ruins, forças atrativas entre as unidades das cadeias poliméricas dominam e as macromoléculas tendem a agregar-se (partículas densas) e precipitar.

Solventes bons são frequentemente definidos da teoria de solução de polímero clássica por um parâmetro de interação polímero-solvente, $\chi > 0,5$, e um coeficiente virial secundário positivo (A_2). Um solvente ruim é definido quando $A_2 < 0$ e $\chi < 0,5$. Sob essas condições, forças atrativas entre unidades de cadeias de polímero dominam e tendem a

adicionados a polpas de frutas centrifugadas (“soro”) a 1134 x g por 10 minutos (centrífuga de mesa “T621” MLW), com a mesma concentração usada em soluções aquosas.

As soluções aquosas foram preparadas primeiramente pela adição da quantidade requerida de co-soluto (sacarose, ácido clorídrico, hidróxido de sódio ou cloreto de sódio) seguido pelo biopolímero. A adição dessas gomas ao meio líquido (soluções aquosas ou soro de fruta) foi feita lentamente, sob agitação, para evitar a formação de grumos. A agitação foi feita à temperatura ambiente, por 60 minutos, utilizando um agitador magnético. Após o tempo de agitação, as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e estocadas à temperatura de refrigeração, para evitar sua deterioração por microrganismos. As soluções permaneceram armazenadas por um período de vinte e quatro horas para completa hidratação e recuperação da estrutura.

6.2.3 Métodos Analíticos

Foram feitas as seguintes análises nas polpas de frutas: pectina (como pectato de cálcio), proteína, gordura, umidade, sólidos totais, sólidos insolúveis, cinzas, pH, O teor de sólidos solúveis (°Brix), teor de polpa segundo métodos descritos no anexo A.1.2. A medida experimental de atividade de água (Aa) das amostras foi feita em um higrômetro Aqua-Lab, digital, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., EUA), acoplado a um banho termostático para manter constante a temperatura ($25 \pm 0,3$ °C) durante as medidas, que foram realizadas em triplicatas. Na determinação da densidade da polpa de fruta foi usado o método do picnômetro, tendo como referência água a 25°C.

A determinação dos ácidos orgânicos e açúcares foi feita por cromatografia líquida de alta resolução – sistema HPLC (High Performance Liquid Chromatography) como descrito no anexo 3 (item A.3.1).

6.3 Medidas Reológicas

6.3.1 Determinação das propriedades reológicas

As curvas de escoamento em estado estacionário de polpa de frutas foram determinadas usando um reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500 com geometria de cilindros concêntricos de parede simples (32 mm de altura; 13,83 e 15 mm de

diâmetro interno e externo, respectivamente) e dupla ($R_1 = 20$; $R_2 = 20,38$; $R_3 = 21,96$; $R_4 = 23,38$ mm e altura de 20,5 cm). A primeira geometria foi usada para as polpas na forma integral e a segunda para o soro de fruta (polpa centrifugada e filtrada, sem sólidos em suspensão) e o soro adicionado de guar ou xantana. As propriedades de escoamento das amostras foram obtidas usando varredura de tensão de cisalhamento, cujo intervalo variou em função da polpa de fruta analisada, que resultou no intervalo de taxa de deformação entre 0 e 300 s^{-1} . As medidas reológicas foram realizadas a 25°C , temperatura controlada por banho termostático acoplado às geometrias de cilindros concêntricos. Os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação foram ajustados com diferentes equações de escoamento usando a versão 1.1 do software do Carri-med para encontrar o modelo reológico mais adequado. As determinações reológicas foram realizadas em duplicatas.

6.3.2 Determinação da viscosidade intrínseca

Viscosímetro capilar Cannon-Fenske foi empregado na determinação das viscosidades intrínsecas de gomas guar e xantana dispersas em meio líquido com diferentes co-solutos. Nesse teste, foram usadas soluções diluídas com concentração máxima de 0,1% e 0,06% (p/v) de guar e xantana, respectivamente. A solução estoque foi diluída dentro do viscosímetro, com a adição de uma quantidade conhecida de solvente.

O viscosímetro foi imerso em um banho termostático, contendo água destilada, para manter a temperatura a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A amostra foi colocada no viscosímetro, succionada para uma altura acima do nível de leitura por meio de vácuo e, cessando o vácuo, foi permitido o escoamento. O tempo necessário para a amostra percorrer a distância entre as duas marcas, conhecido como tempo de escoamento, foi medido em cronômetro digital. Esse procedimento também foi realizado para o solvente. Todas as medidas foram feitas em quintuplicatas. Por intermédio das medidas efetuadas, a viscosidade reduzida foi calculada pela seguinte equação:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_o}{t_o \cdot c} \quad (6.6)$$

Tabela 6.3 Resultados das medidas química e físicas realizadas para as polpas de frutas.

Polpas de frutas	pH	%SS	%PS	Aa	ρ (g/cm ³)
Abacaxi	3,40	13,0	66,0	0,984	1,046
Açaí	4,99	2,5	48,5	0,996	1,014
Acerola	3,65	6,5	50,5	0,990	1,045
Cajá	3,11	7,5	51,0	0,991	1,036
Cajú	4,42	9,0	42,5	0,989	1,043
Coco	4,96	3,0	53,2	0,996	1,013
Graviola	3,88	10,5	59,5	0,988	1,055
Maracujá	2,75	11,8	24,5	0,987	1,057
Melão	5,50	6,0	41,0	0,991	1,039
Morango	3,70	6,0	52,0	0,993	1,011
Pitanga	3,10	6,0	37,5	0,992	1,051
Tangerina	3,30	21,0	14,9	0,984	1,092
Uva	3,50	13,0	41,2	0,984	1,072

SS: sólidos solúveis (°Brix); PS: polpa suspensa; Aa: atividade de água, ρ : densidade

A pectina presente no meio pode estar associada às partículas de polpa, que são eliminadas após a centrifugação e filtração, provocando uma redução na quantidade total de pectina no soro, conforme pode ser visto na Tabela 6.2. O conteúdo de pectina presente na maioria das polpas analisadas está no intervalo entre 0,4 e 0,7%, com exceção das polpas de tangerina e melão (valores menores que 0,3), acerola e coco (valores superiores a 1%). Para o soro, tem-se três grupos: acerola, cajá e uva (em torno de 0,46%); maracujá, morango e pitanga (entre 0,2 e 0,4%); abacaxi, açaí, caju, coco, graviola, melão e tangerina (inferior a 0,2%).

O resíduo inorgânico de alimentos é quantificado como cinzas. As interações entre polímeros presentes em um sistema também pode ser afetada pela composição e natureza iônica desses componentes. Em frutas destaca-se a presença de sódio (Na) e potássio (K) na forma de sal, cobalto e zinco. Nas polpas analisadas, a maior e menor porcentagem de cinzas correspondem às polpas de maracujá e tangerina, respectivamente. O teor de gordura para as polpas é menor que 0,30%, com exceção das polpas de açaí e coco, cujo valor é de aproximadamente 3,8% (Tab. 6.2).

O pH obtido para a maioria das amostras é menor que 3,7. Neste caso, as polpas são classificadas como muito ácidas, o que restringe o número de microrganismos, sendo os mais comuns bolores e leveduras. Além disso, a concentração hidrogeniônica de um meio influencia na facilidade de dissolução e carga iônica de um polímero. O teor mínimo de sólidos solúveis foi de 2,5°Brix (polpa de açaí) e o máximo 21°Brix (polpa de tangerina), sendo que nesta última houve adição de sacarose.

Quanto ao teor de partículas em suspensão, as polpas analisadas foram separadas em quatro grupos: polpas de abacaxi e graviola (59 a 66%); polpas de açaí, acerola, cajú, coco e morango (48 a 54 %); polpas de cajú, melão, pitanga e uva (37 a 43%) e polpas de tangerina e maracujá (15 a 24%). Além da concentração, a distribuição de tamanho e a flexibilidade da partícula afetam o comportamento reológicos dos produtos de frutas.

A determinação do conteúdo dos principais açúcares e ácidos orgânicos, feita por cromatografia HPLC, é mostrada nas Tabelas 6.4 e 6.5. As curvas padrões e equações usadas para quantificar esses componentes são apresentados no Anexo 3.

Tabela 6.4 Valores dos principais açúcares presentes nas polpas de frutas obtidos por cromatografia HPLC.

Polpa de frutas	% Sacarose	% Glicose	% Frutose
Abacaxi	5,33	3,19	1,57
Açaí	Concentrações menores que 0,1%		
Acerola	-	1,41	1,89
Cajá	-	2,05	1,81
Cajú	-	4,95	4,85
Coco	0,20	0,11	0,36
Graviola	-	4,02	4,51
Maracujá	3,88	1,06	0,81
Melão	-	2,48	2,62
Morango	-	1,07	1,46
Pitanga	-	1,29	1,44
Tangerina	7,47	5,08	4,73
Uva	-	4,30	5,04

Tabela 6.5 Valores dos principais ácidos orgânicos (%) presentes nas polpas de frutas obtidos por cromatografia HPLC.

Polpa de frutas	Ácidos orgânicos(%)						
	Oxálico	Cítrico	Málico	Succínico	Acético	Tartárico	Fumárico
Abacaxi	-	0,7905	0,5391	-	-	-	-
Açaí	-	-	-	0,1784	-	-	-
Acerola	-	1,0615	0,8361	0,7079	-	0,6194	0,0394
Cajá	-	0,5426	0,4804	0,5965	-	-	-
Cajú	Traços	-	0,6419	2,1048	-	-	-
Coco	-	0,4956	0,3385	0,4724	-	-	0,0490
Graviola	-	0,3340	1,0337	0,3525	-	-	0,0085
Maracujá	-	4,2738	0,5673	-	-	-	-
Melão	-	0,6434	0,4629	0,9125	-	-	0,0164
Morango	-	0,5808	0,3218	0,1758	-	-	-
Pitanga	Traços	2,9036	0,4967	0,9018	-	-	-
Tangerina	-	1,3856	0,6335	-	-	-	-
Uva	-	0,0014	0,8517	-	-	0,9714	-

Os valores de pK e estrutura química dos ácidos mencionados são mostrados no anexo A.6.2

Na Tabela 6.4 nota-se que a presença de sacarose foi detectada apenas nas polpas de abacaxi, coco, maracujá e tangerina. De maneira geral, as concentrações de glicose e frutose são similares para as polpas estudadas. Frutose, é a única cetose que ocorre em grande quantidade na natureza, principalmente em frutas e mel e a glicose também é comumente encontrada nesses alimentos, na forma livre (forma piranosídica).

Os ácidos cítrico e málico foram encontrados nas polpas analisadas, com exceção do açaí, sendo que para as polpas de cajú, graviola e uva, tem-se maior concentração de ácido málico (Tabela 6.5). A polpa de açaí apresentou o menor conteúdo de ácidos orgânicos, enquanto as amostras maracujá e pitanga, a maior quantidade (aproximadamente 4%). Nas polpas de uva, tangerina e melão, o teor de ácidos foi ao redor de 2%. A presença de ácidos orgânicos em alimentos confere uma flexibilidade ao tratamento térmico, permitindo uma certa diminuição no tempo ou até mesmo na temperatura.

A presença de ácidos orgânicos e açúcares também influi na hidratação da guar ou xantana dispersa em soro de fruta. A expansão da cadeia polimérica também depende das condições de solvatação usada.

6.4.2 Propriedades de escoamento

6.4.2.1 Efeito do conteúdo de polpa em suspensão

No ajuste das curvas de escoamento obtidas para as amostras (Figura 6.1) foram usados os modelos matemáticos: Newtoniano, Lei da Potência e Herschel-Bulkley. Os parâmetros desses modelos encontram-se na Tabela 6.6. A partir da análise dos dados apresentados nessa Tabela observa-se na Figura 6.1 que as polpas de açaí e tangerina comportam-se como fluido newtoniano e as demais como fluido pseudoplástico, sendo que as polpas de acerola, cajá, graviola, melão e morango apresentam uma tensão inicial de escoamento, dentro do intervalo usual de processamento de alimentos.

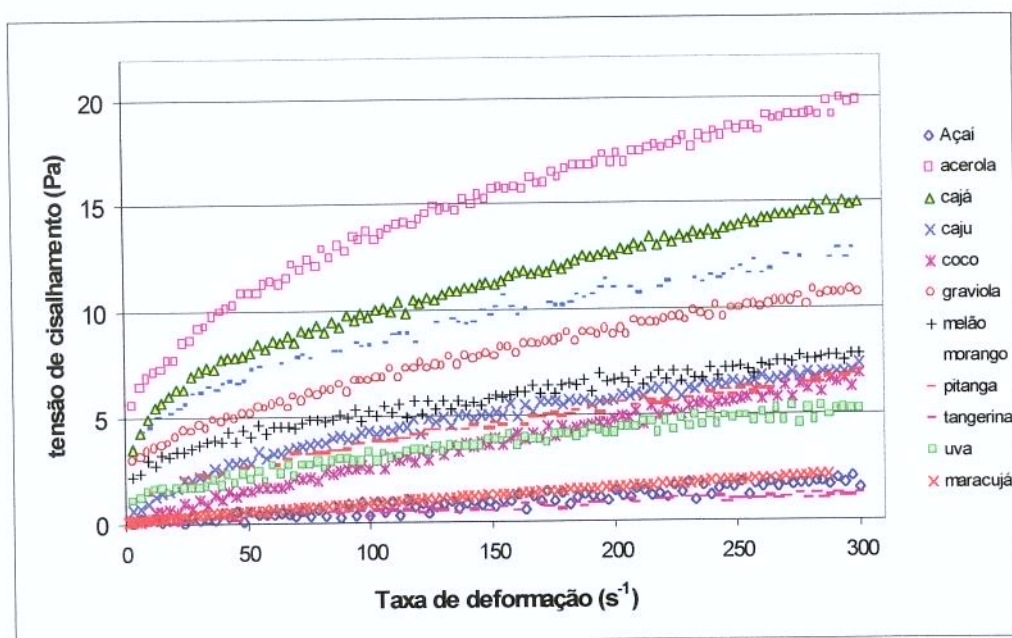


Figura 6.1 Curvas de escoamento (tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação) para as diversas polpas de frutas.

Tabela 6.6 Valores dos parâmetros de acordo com os modelos newtonianos, lei da potência e Herschel Buckley calculados para as polpas de frutas a 25° C.

Modelos		Polpas	Parâmetros				
			η (cp)		R^2	χ^2	
Newtoniano $\sigma = \eta \dot{\gamma}$	Açaí		6		0,96	3,71	
	Coco		23		0,97	8,18	
	Tangerina		40		0,99	0,95	
			K(Pa.s)	n	R^2	χ^2	
Lei da Potência $\sigma = K \dot{\gamma}^n$	Açaí		0,006	0,98	0,96	3,71	
	Acerola		2,95	0,33	0,99	7,71	
	Cajá		2,11	0,34	0,99	8,13	
	Cajú		0,42	0,50	0,99	2,41	
	Coco		0,05	0,84	0,99	2,97	
	Graviola		1,15	0,38	0,99	6,92	
	Maracujá		0,02	0,79	0,99	0,11	
	Melão		1,16	0,33	0,98	5,54	
	Morango		2,06	0,31	0,97	16,41	
	Pitanga		2,12	0,35	0,96	2,12	
	Tangerina		0,009	0,84	0,99	0,81	
	Uva		0,36	0,47	0,98	3,91	
			σ_o (Pa)	K	n	R^2	χ^2
Herschel Bulkley $\sigma = \sigma_o + K \dot{\gamma}^n$	Açaí		0,046	0,004	1,05	0,96	3,70
	Acerola		2,95	1,41	0,43	0,99	4,04
	Cajá		2,99	0,70	0,50	0,99	3,82
	Cajú		-0,76	0,71	0,42	0,99	1,98
	Coco		-0,08	0,06	0,82	0,99	2,94
	Graviola		2,38	0,26	0,61	0,99	1,90
	Maracujá		0,09	0,01	0,88	0,99	0,02
	Melão		1,88	0,28	0,53	0,98	3,71
	Morango		3,69	0,34	0,57	0,97	8,48
	Pitanga		0,79	0,14	0,65	0,96	1,20
	Tangerina		0,04	0,006	0,92	0,99	0,80
	Uva		0,78	0,12	0,63	0,98	3,12

Apesar de em algumas polpas, os valores de qui-quadrado terem sido menores para o modelo Herschel-Bulckey, esses proporcionaram tensão inicial de escoamento negativa ou com valor menor que 1Pa, de forma que o modelo Ostwald-De-Waele (lei da potência) foi escolhido, por apresentar apenas dois parâmetros, facilitando sua aplicação em cálculos de engenharia.

O caráter pseudoplástico das amostras foi correlacionado com o teor de polpa em suspensão e apresentado na Figura 6.2. Nesta Figura, observa-se que as amostras com maior teor de polpa em suspensão, apresentaram índice de comportamento de escoamento baixo ($n < 0,4$) e tensão inicial de escoamento (representadas por símbolos quadrados), exceção às amostras de açaí e coco (representadas por triângulos), onde n foi influenciado pelo alto teor de gordura. As amostras com o menor conteúdo de polpa em suspensão apresentaram altos valores de n ($n \approx 0,8$). O caráter pseudoplástico das amostras além da concentração dos sólidos em suspensão também é influenciado pelo tamanho, flexibilidade e a distribuição desses sólidos.

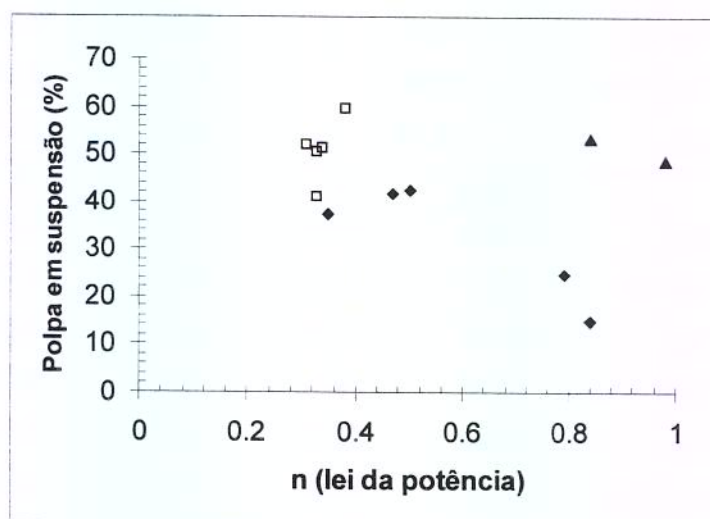


Figura 6.2 Relação entre o teor de polpa em suspensão e o parâmetro índice de comportamento de escoamento (n , lei da potência)

QIU & RAO (1988) encontraram que o conteúdo de polpa e o tamanho das partículas influenciaram nas propriedades reológicas de purê de maçã. Os dados

experimentais foram correlacionados pelos modelos de Herschel-Bulckey e Mizrahi-Berk. As magnitudes da tensão de cisalhamento foram proporcionais ao quadrado do conteúdo de polpa e também aumentaram com o aumento do teor de polpa e decresceram com o tamanho das partículas em suspensão.

CARBONELL et al. (1991) caracterizaram o escoamento de geléia de quatro frutas diferentes (morango, pêssego, damasco e ameixa) preparadas com aproximadamente 30 e 50% de frutas no produto final. Esses autores verificaram que o aumento de polpa em suspensão para um dado produto altera os parâmetros que caracterizam o escoamento do sistema estudado e que as partículas de frutas são responsáveis pela dependência do tempo do produto e por sua taxa de degradação.

A viscosidade aparente, em taxa de deformação de 300 s^{-1} , das polpas de frutas analisadas, foi relacionada com o conteúdo de pectina (Figura 6.3), onde verifica-se a influência dessa macromolécula nos valores de viscosidade dos sistemas de frutas. Quanto maior o conteúdo de pectina, maior o valor de viscosidade aparente, com exceção das amostras de maracujá, pitanga e uva (símbolos quadrados) açai e coco (símbolos pontos triângulos). Os valores de índice de consistência (K) das amostras não podem ser comparados, pois trata-se de um parâmetro dependente do índice de comportamento do fluido.

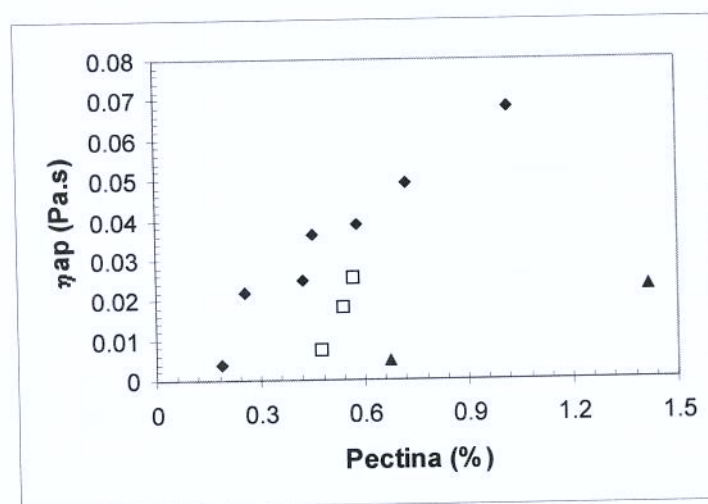


Figura 6.3 Relação entre viscosidade aparente (300 s^{-1}) e teor de pectina (%pectato cálcio)

6.4.2.2 Efeito da adição de hidrocolóides

O soro da polpa de fruta (amostras sem sólidos em suspensão) foi submetido a ensaios reológicos antes da adição de hidrocolóides (guar ou xantana). Essas amostras comportaram-se como fluidos newtonianos e os seus valores de viscosidade são mostrados na Tabela 6.7. Este comportamento é atribuído à redução na magnitude de substâncias pécticas e no teor de sólidos em suspensão. A presença de solutos de alto peso molecular (pectinas, amido e celulose) são os principais responsáveis pelo comportamento não newtoniano dos soros (MIZRAHI, 1979).

Tabela 6.7 Valores de viscosidade newtoniana obtidas no intervalo de 0 a 300 s⁻¹.

Amostras	Soro de fruta		Soro de fruta com 0,1 % de guar		Soro de fruta com 0,06% de xantana	
	η (10 ⁻³ Pa.s)	R ²	η (10 ⁻³ Pa.s)	R ²	η (10 ⁻³ Pa.s)	R ²
Abacaxi	2,16	0,993	6,37	0,998	6,55	0,990
Açaí	1,61	0,990	1,89	0,992	5,31	0,986
Acerola	2,47	0,997	4,57	0,998	5,54	0,991
Cajá	6,48	0,998	9,03	0,998	9,77	0,995
Cajú	1,46	0,990	3,85	0,998	4,60	0,988
Coco	10,11	0,998	20,20	0,997	16,95	0,992
Graviola	2,47	0,993	4,54	0,997	5,98	0,987
Maracujá	3,42	0,990	3,72	0,998	4,52	0,994
Melão	1,54	0,990	2,06	0,994	4,48	0,986
Morango	4,77	0,998	5,70	0,998	7,19	0,992
Pitanga	4,06	0,998	11,59	0,998	6,49	0,998
Tangerina	2,90	0,997	8,45	0,998	5,93	0,991
Uva	3,58	0,997	8,61	0,998	7,10	0,992

A viscosidade do soro de fruta foi relacionada com o teor de pectina (Figura 6.4) e observou-se também a relevância desse biopolímero no comportamento reológico das amostras. De maneira geral, o aumento no valor de viscosidade pode ser associado ao aumento no teor de pectina presente nos soros de frutas.

Guar ou xantana foram adicionadas aos soros de polpas de frutas nas concentrações de 0,1% e 0,06%, respectivamente e os valores de viscosidade obtidos também são apresentados na Tabela 6.7. Os valores de concentração estão associados ao regime diluído desses polissacarídeos e também ao domínio newtoniano dessas amostras.

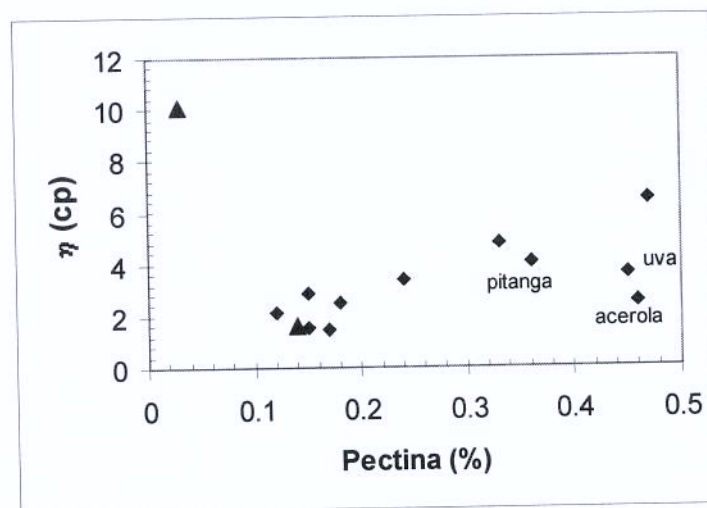


Figura 6.4 Relação entre o teor de pectina (%pectato cálcio) e viscosidade de soros de polpas de frutas a 25° C. Pontos triângulos referem-se as amostras com alto teor de gordura.

Observa-se na Tabela 6.7 que o aumento relativo em viscosidade de soro de polpas de frutas é função da composição e facilidade de hidratação dos biopolímeros nessas amostras. A mesma quantidade de xantana em diferentes soros promoveu diferentes aumentos relativos. Assim como guar ou xantana dispersa no soro da mesma fruta, também proporcionou aumento relativo em viscosidade diferenciado. A adição de hidrocolóides nas amostras promoveu um aumento de 8% (no mínimo) e 195% (no máximo), no caso da guar (0,1% p/p), e de 32% (min.) e 230% (máx.), para xantana (0,06% p/p), nos valores de viscosidade quando comparados com os valores obtidos para o soro de fruta. Esse aumento relativo $\left(\frac{\eta_{\text{soro+polímero}}}{\eta_{\text{soro}}} \times 100 \right)$ é função das características do solvente, no qual a goma é dispersa, indicando interações entre o biopolímero e os constituintes do solvente.

As polpas foram separadas em três grupos para a xantana e quatro grupos para a guar, conforme indicado na Tabela 6.8. Essa classificação é uma função decrescente do aumento relativo no parâmetro viscosidade newtoniana.

Tabela 6.8 Separação das amostras em grupos, considerando a diferença obtida na viscosidade após a adição de hidrocolóides

Grupos	Soro + xantana	Soro + guar
Grupo I	Abacaxi, açaí, cajú e melão	Abacaxi, caju, tangerina, pitanga e uva
Grupo II	Acerola, graviola, tangerina e uva	Acerola, cajú, coco e graviola
Grupo III	Cajá, coco, maracujá, morango e pitanga	Cajá e melão
Grupo IV	-	Açaí, maracujá e morango

* os maiores aumentos estão associados aos primeiros grupos

De maneira geral, a xantana proporcionou maiores valores de viscosidade aparente, quando comparada com a guar dissolvida no mesmo solvente, com algumas exceções, que poderiam estar associados com uma melhor solvatação da goma guar nesses solventes, e consequentemente com menor interações polímero-polímero para esse hidrocolóide quando comparada com a xantana, acarretando valores de viscosidade maiores. Entre os fatores responsáveis por este comportamento, o pH, a presença de ácidos orgânicos, açúcares e gordura podem afetar as propriedades dos biopolímeros de maneira diferentes, principalmente se considerarmos que uma é polieletrólito e a outra um polissacarídeo neutro.

Nas Figuras 6.5 e 6.6 têm se a relação do aumento relativo de viscosidade com o pH para guar e xantana. No caso da guar, o aumento relativo de viscosidade ocorre de forma aleatória, não sendo observado tendência nesses resultados, enquanto que para a xantana (Fig. 6.6) observou-se que as amostras com maiores valores de pH apresentou maior aumento relativo na viscosidade após a adição do biopolímero.

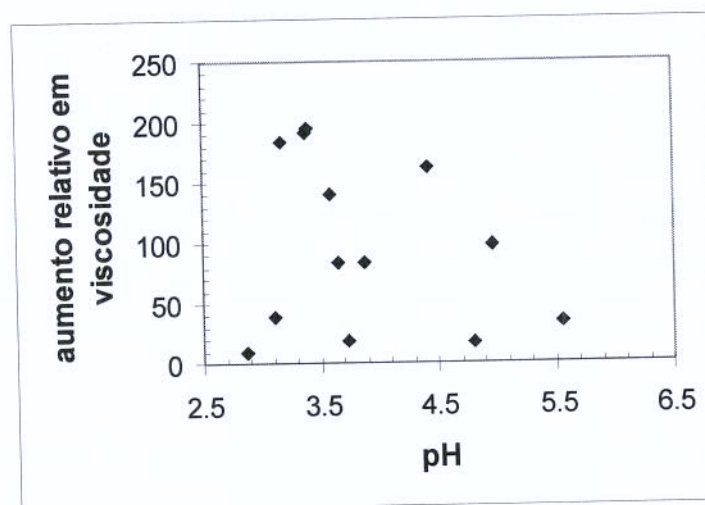


Figura 6.5 Influência do pH nos valores de viscosidade de guar $\left(\frac{\eta_{soro+polimero}}{\eta_{soro}} \times 100 \right)$.

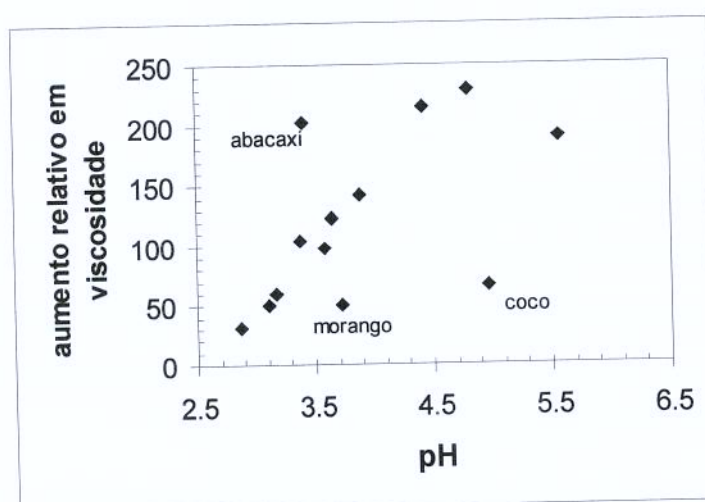


Figura 6.6 Influência do pH nos valores de viscosidade de xantana. $\left(\frac{\eta_{soro+polimero}}{\eta_{soro}} \times 100 \right)$.

A força iônica do solvente exerce maior influência no volume hidrodinâmico da molécula de xantana do que da goma guar. Isto porque a xantana, apresenta carga iônica negativa em sua cadeia polimérica e a neutralização parcial ou total de suas cargas pode reduzir seu volume hidrodinâmico.

A emulsão óleo-água, representada pelo soros de açaí e coco, apresentam comportamento diferenciados em função da presença das gomas. Para a xantana, o açaí apresenta maior aumento na viscosidade do que o soro de polpa de coco, enquanto para a guar tem-se o efeito oposto. Os valores de pH, fator relevante para a viscosidade da xantana, são muito próximos para essas duas amostras, mas as quantidades de pectina, açúcares e ácidos orgânicos são diferentes e possivelmente responsáveis por essas diferenças.

O menor aumento relativo em viscosidade após a adição de biopolímeros foi observado para o soro de polpa de maracujá (8,8% para guar e 32,2%, xantana), o que provavelmente está associado ao pH muito ácido apresentado por este solvente. No caso da guar pode haver dificuldade na hidratação da cadeia polimérica e para a xantana devido a redução no volume hidrodinâmico da molécula.

6.4.3 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca, medida indireta do peso molecular e extensão da cadeia, foi determinada para cada amostra usando a expressão empírica de Huggins (Eq. 6.6). Os valores de viscosidade intrínseca foram obtidos dos gráfico (viscosidade reduzida (η_{sp}/c) x concentração) extrapolando a reta obtida para concentração zero. Nas Figuras 6.7 e 6.8 são exibidos ajustes de equação de Huggins aos pontos experimentais de soro de polpa de maracujá. Outros exemplos são mostrados no anexo 4.

A tangente das curvas (Fig. 6.7 e 6.8) de viscosidade reduzida em função da concentração, é igual a $K_H [\eta]^2$ onde K_H (coeficiente de Huggins) é uma medida da interação polímero-polímero em concentração diluída e também pode fornecer informações sobre a qualidade do solvente. Esta análise é normalmente restrita ao intervalo de concentrações diluída devido as contribuições menos definida para as interações cadeia/cadeia à concentrações mais alta.

Em bons solventes, o contato solvente-polímero é preferido e isto intimida interações entre polímeros. No caso de solventes “pobres”, as moléculas de polímero têm

uma afinidade relativamente baixa com o solvente e tendem a aderir aos segmentos de polímeros das moléculas vizinhas (LAPASIN E PRICL, 1995).

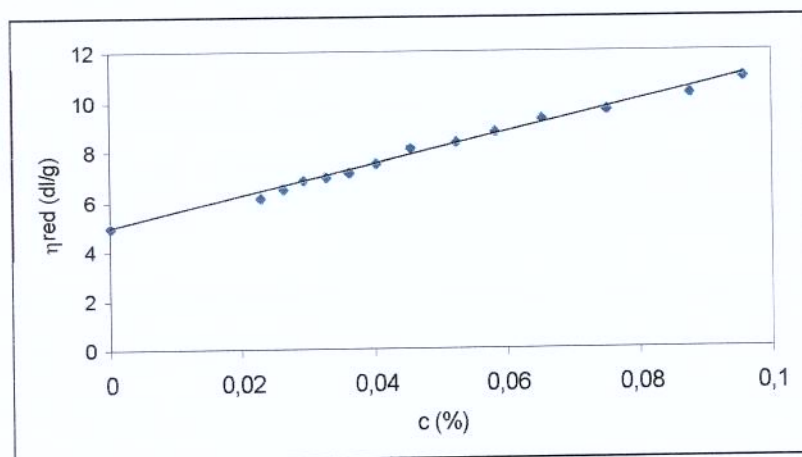


Figura 6.7 Análises de Huggins para guar em soro de polpa de maracujá

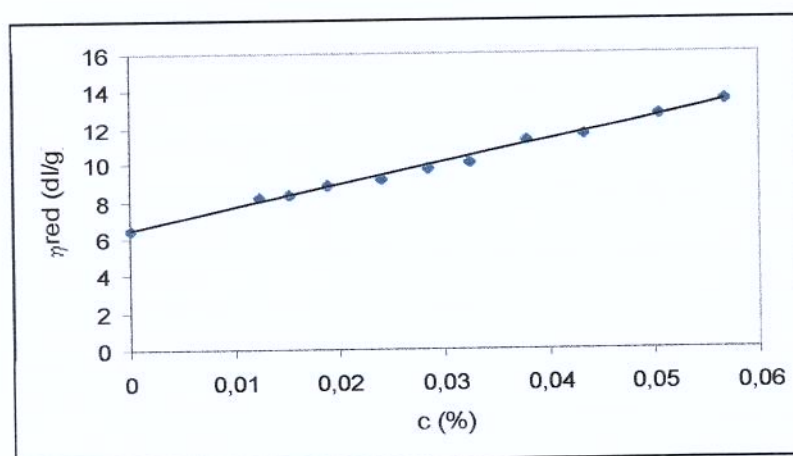


Figura 6.8 Análises de Huggins para xantana em soro de polpa de maracujá

6.4.3.1 Viscosidade intrínseca de xantana em diferentes solventes

Viscosidade intrínseca $[\eta]$ de xantana em diferentes solventes e em soros de polpas de frutas são apresentados na Tabela 6.9. Na aplicação da equação de Huggins para este biopolímero foi usado o intervalo de concentração de 0,01 a 0,06%. A reologia de soluções

diluída de xantana é primeiramente controlada por mudanças de conformação intramolecular (ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987).

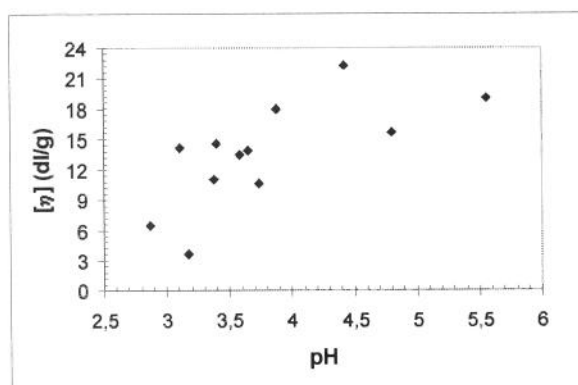
De acordo com a Tabela 6.9 nota-se que os valores de $[\eta]$ em solução de sacarose (10%) e em água destilada são maiores quando comparada com as soluções de NaCl (0,2 e 2%) e com os soros de polpas de frutas. A viscosidade intrínseca de polieletrólitos normalmente decresce com o aumento da força iônica, devido a redução de repulsões eletrostática intra /intermoleculares que permite a contração das moléculas para forma menos expandida (CAPRON et al., 1997).

Em regime diluído (baixa concentração de polissacarídeo), a adição de sal à solução de xantana em água causa uma transição na conformação da cadeia principal de desordenada para ordenada (emaranhado à helicoidal). Isto sempre resulta em um decréscimo do volume da molécula e consequentemente da viscosidade intrínseca da solução. Quando esta transição ocorre, a cadeia principal tem conformação de hélice e as cadeias laterais de trissacarídeos dobram para dentro da cadeia principal, devido à neutralização das cargas elétricas (ROCHEFORT & MIDDLEMAN, 1987).

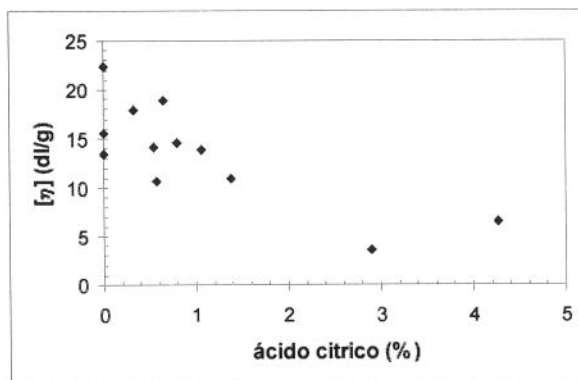
As Figuras 6.9 (a) e (b) mostram a variação dos valores de viscosidade intrínseca de xantana em função do pH e de ácido cítrico de diferentes solventes. Nestas Figuras pode-se notar que para valores de pH similares, a $[\eta]$ da xantana pode ser diferente. Os soros de polpas de frutas são solventes altamente complexos e além da concentração de ácidos orgânicos com diferentes constantes de dissociação e concentração de íons hidrogeniônicos existe outros constituintes do meio que poderiam afetar a disposição dos grupos laterais da cadeia polimérica e consequentemente mudar a extensão da molécula.

Tabela 6.9 Valores de viscosidade intrínseca de xantana dispersa em soros de polpas de frutas e em sistemas-modelo (água com diferentes solutos) à 25°C.

Amostras	K_H	$[\eta]$ (gdL ⁻¹)	R^2
Água	0,31	25,7	0,992
Sacarose 10 %	1,20	82,2	0,971
NaCl 0,2 %	2,21	12,9	0,979
NaCl 2 %	6,94	6,20	0,963
Abacaxi	1,08	14,58 ($\pm$ 0,16)	0,991
Açaí	1,45	15,62 ($\pm$ 0,18)	0,980
Acerola	1,13	13,93 ($\pm$ 0,16)	0,996
Cajá	0,34	14,13 ($\pm$ 0,11)	0,990
Cajú	0,24	22,31 ($\pm$ 0,27)	0,992
Graviola	0,42	17,94 ($\pm$ 0,23)	0,985
Maracujá	2,84	6,51 ($\pm$ 0,14)	0,992
Melão	0,57	18,95 ($\pm$ 0,30)	0,992
Morango	1,72	10,67 ($\pm$ 0,24)	0,989
Pitanga	3,33	3,59 ($\pm$ 0,08)	0,992
Tangerina	1,12	11,03 ($\pm$ 0,37)	0,985
Uva	0,99	13,43 ($\pm$ 0,09)	0,984



(a)



(b)

Figura 6.9 Viscosidade intrínseca de xantana em função a) do pH e b) do teor de ácido cítrico a 25°C

De maneira geral, observa-se na Tabela 6.9 que a medida que aumenta a viscosidade intrínseca (maior expansão da cadeia polimérica), o coeficiente de Huggins diminui (Figura 6.10) e quanto menor o valor desse coeficiente menos interações entre polímero-polímero existe no sistema.

Os valores de K_H maiores que 1 (um), provavelmente indicam o fenômeno de associação intercadeia (LAUNAY et al., 1997). Algumas referências citam que quando o valor de Huggins varia entre 0,3 – 0,7 existe uma interação preferencial entre o solvente-polímero. No entanto, quando este valor é maior que um, as interações polímeros-polímeros (intra/ intermolecular) são mais relevantes, sendo que isto poderia ser associado a qualidade do solvente, dependendo do polímero e de c , também. GRINBERG & TOLSTOGUZOV (1997) observaram que quando a qualidade do solvente piora ocorre um aumento nos parâmetros de interação. Além disso, quanto maior o caráter hidrofílico do biopolímero menor é o valor do parâmetro.

Em soluções aquosas com diferentes co-solutos os valores de K_H são maiores que um (Tabela 6.8), com exceção da água. Para os soros de caju, cajá, graviola e melão os coeficientes de interação também foram menores que um, sendo considerados melhores solventes para a xantana quando comparada com as demais amostra de frutas. As amostras de acerola, cajá, e abacaxi tem praticamente o mesmo valor para viscosidade intrínseca, entretanto valores de coeficientes de Huggins bastante diferentes. Isto pode ser interpretado em interações polímero-polímero, que são maiores para a amostra de acerola.

O comportamento anômalo da viscosidade intrínseca da goma xantana em solução de sacarose (Tabela 6.9) poderia ser explicado pela variação na constante dielétrica do solvente ou da ação desidratante da sacarose ou, menos provavelmente a interações específicas entre cadeias de xantana e sacarose (LAUNAY et al., 1997).

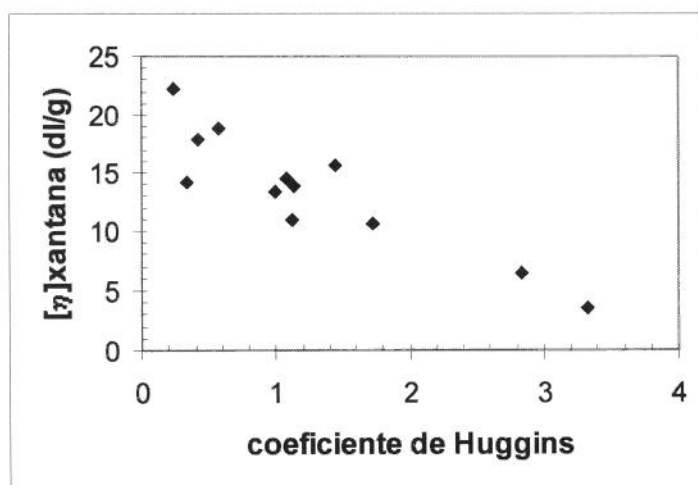


Figura 6.10 Viscosidade intrínseca em função do coeficiente de Huggins

Os valores de viscosidade intrínseca da xantana dispersa em soro de polpa de fruta foram maiores que os obtidos para o sistema NaCl 2%. Os solventes a base de fruta apresentam íons dissociados no meio, no entanto a quantidade de íons na solução de NaCl 2% deve ser mais efetivo na neutralização de cargas iônicas da cadeia polimérica de xantana e consequentemente o volume hidrodinâmico dessa molécula nesse meio será menor quando comparado com as amostras de frutas. Além disso, deve-se considerar a complexidade do solvente a base de fruta, nos quais outras macromoléculas estão presentes (proteína e pectina) além da presença de açúcares que podem resultar em interações complexas entre as cadeias poliméricas e o solvente. A associação molecular da água na cadeia de xantana também pode ser alterada em função da composição do solvente, e consequentemente influenciar a conformação e expansão da macromolécula e então na $[\eta]$.

6.4.3.2 Viscosidade intrínseca de guar em diferentes solventes

Os valores de $[\eta]$ e K_H determinados para os sistemas com guar são mostrados nas Tabelas 6.10 e 6.11. A análise de Huggins foram restritas ao intervalo de concentrações de 0,02 a 0,1% desse biopolímero.

Tabela 6.10 Dados de viscosidade intrínseca $[\eta]$ e constante de Huggins para goma guar dispersa em sistemas-modelo (soluções aquosas com diferentes solutos).

Amostras	K_H	$[\eta]$ (g dl ⁻¹)	R^2
Água	0,22	15,35 ($\pm$ 0,13)	0,992
Sacarose 10%	0,38	14,87 ($\pm$ 0,09)	0,991
Sacarose 20%	0,31	15,20 ($\pm$ 0,11)	0,989
Sacarose 25%	0,37	15,58 ($\pm$ 0,19)	0,987
Sacarose 40%	0,33	15,10 ($\pm$ 0,13)	0,990
NaCl 0,2%	0,42	15,04 ($\pm$ 0,14)	0,992
NaCl 2%	0,40	14,99 ($\pm$ 0,36)	0,992
NaOH 0,2M	0,58	11,68 ($\pm$ 0,62)	0,984
HCl 0,2M	0,51	13,52 ($\pm$ 0,19)	0,992

Tabela 6.11 Dados de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e constante de Huggins para goma guar dispersa em diferentes soros de polpas de frutas.

Amostra	K_H	$[\eta]$ (g dl ⁻¹)	R^2
Abacaxi	0,55	12,61 ($\pm$ 0,14)	0,991
Acerola	1,10	8,34 ($\pm$ 0,19)	0,987
Cajá	1,23	7,72 ($\pm$ 0,16)	0,990
Cajú	0,89	8,91 ($\pm$ 0,11)	0,992
Coco	3,62	6,63 ($\pm$ 0,19)	0,992
Graviola	0,90	9,41 ($\pm$ 0,08)	0,996
Maracujá	2,53	4,73 ($\pm$ 0,10)	0,984
Melão	1,14	4,98 ($\pm$ 0,06)	0,992
Morango	5,05	4,49 ($\pm$ 0,04)	0,980
Pitanga	0,30	14,94 ($\pm$ 0,17)	0,984
Tangerina	0,21	16,84 ($\pm$ 0,15)	0,975
Uva	0,63	13,16 ($\pm$ 0,15)	0,983

Os valores de viscosidade intrínseca de soluções de guar variaram muito pouco em função da presença dos co-solutos sacarose e cloreto de sódio em solução, conforme pode ser visto na Tabela 6.10. Porém, quando esse biopolímero foi disperso em meio ácido ou básico, houve um ligeiro decréscimo desse parâmetro. Quando a guar foi dispersa em sistemas complexos (alimentícios) com um maior número de constituintes presentes no solvente, foi obtido diferentes valores de viscosidade intrínseca para esse polissacarídeo (vide Tabela 6.11).

Os valores de viscosidade intrínseca da guar foram maiores que os encontrados por LAUNAY *et al.* (1997), o que pode ser uma consequência da variação na composição do polissacarídeo e nas diferentes condições de solvatação utilizadas. No entanto, as tendências dos valores deste trabalho estão de acordo com os resultados encontrados por esses autores, no qual não observaram variações de $[\eta]$ para guar e jataí em soluções de sacarose na concentração de 0, 10 e 40% e de PANEGASSI (1998), que não notou diferença no valor da viscosidade aparente de guar dissolvida em solução de sacarose e cloreto de sódio (5%). No entanto estas observações são discrepantes dos resultados publicados por ELFAK *et al.* (1977); ANTIPOVA & SEMENOVA (1995) e RICHARDSON *et al.* (1998).

ELFAK *et al.* (1977) observaram uma redução de 60% na viscosidade intrínseca de jataí e guar em solução de sacarose 40%. RICHARDSON *et al.* (1998) verificaram um valor máximo da $[\eta]$ de guar e jataí em solução de sacarose 20%, o que justificaram como um aumento na qualidade do solvente. A concentrações maiores de sacarose, a qualidade do solvente decresce devido à competição por água, aumentando a extensão da contração do polímero e consequentemente reduz a viscosidade intrínseca. Entretanto, esta competição é mais evidente quando ambas são adicionadas simultaneamente (CARLSON & ZIENGENFUSS, 1965). Concentrações similares de açúcar também foi sugerida pelos autores ANTIPOVA & SEMENOVA (1995) como sendo a quantidade adequada para a dissolução de galactomanana.

A influência da sacarose na viscosidade de guar é importante do ponto de vista industrial, pois sabe-se que esse componente protege a goma da hidrólise ácida,

principalmente quando esse polissacarídeo é usado em produtos com pH 3,0 que são submetidos a tratamento térmico.

A ligeira redução de $[\eta]$ em meios ácidos, provavelmente não pode ser atribuída à despolimerização do polissacarídeo porque os valores experimentais foram estáveis no decorrer das medidas. Entretanto, esse decréscimo de $[\eta]$ pode ser devido a mudanças na qualidade do solvente.

As reduções observadas na $[\eta]$ de guar dispersa em soro de fruta quando comparada com água poderiam ser devido simplesmente à redução do peso molecular e não da supressão de associações intermoleculares. No entanto, WANG *et al.* (2000) mostraram que esse biopolímero pode ser usado em condições de processamento em meio ácido, particularmente quando o tratamento térmico excessivo não é usado. Neste estudo não foi usado aquecimento e os valores de pH são muito próximos (acerola, morango, pitanga, tangerina e uva), no entanto há fortes variações em valores de $[\eta]$, o que provavelmente está associado a interações entre os diferentes constituintes do meio com a guar.

Entre os fatores responsáveis pela variação dos valores de viscosidade intrínseca em sistemas alimentícios, se pode citar a dificuldade de dispersão desse biopolímero em diferentes condições de pH. A dispersão da guar é facilitada quando o solvente possui pH entre 4,0 e 7,0, devido à maior estabilidade desse biopolímero nestas condições (PANEGASSI, 1998).

Foi feita análise dos dados de viscosidade intrínseca de guar em solvente a base de fruta em função do pH (Figura 6.11). Quando guar é dispersa nas amostras maracujá, melão e morango apresenta praticamente o mesmo valor de viscosidade intrínseca, porém o pH desses sistemas são muito diferentes (2,8; 5,6 e 3,7, respectivamente. Então, para os resultados encontrados não é possível afirmar nada sobre as condições da facilidade de dissolução de guar nos solventes de frutas.

Nas amostras de frutas pode-se observar que existe uma tendência dos valores de $[\eta]$ serem maiores para as amostras que apresentam valores mais altos de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$), exceção para as amostras coco, maracujá e pitanga (Figura 6.11).

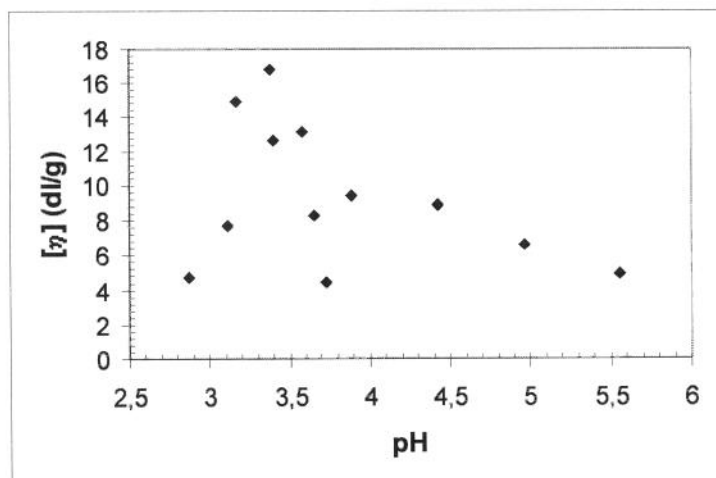


Figura 6.11 Viscosidade intrínseca de guar em função do pH

As constantes de Huggins acompanharam as mudanças da $[\eta]$, isto é, quando a viscosidade intrínseca aumentou o coeficiente de Huggins diminuiu e vice-versa (Figuras 6.12 e 6.13), exceção para as amostras que apresentaram K_H maior que um. O coeficiente de interação de Huggins reflete como a viscosidade reduzida do sistema aumenta com a concentração do polímero, devido à interação das cadeias vizinhas. Os valores baixos de K_H da guar dissolvida na maioria dos soros de frutas e nos sistemas-modelo são uma indicação de que há menos interação polímero-polímero e mais interações polímero-solvente. De maneira geral, as constantes de Huggins para guar obtidas em soro de polpa de fruta foram maiores que nos sistemas modelos, indicando que existe maior interação desse polissacarídeo em sistemas alimentícios.

Assim, informações adicionais com respeito à qualidade do solvente e interações polímero-polímero podem ser obtidos pelo coeficiente de Huggins. Valores relativamente grandes, como é o caso das amostras de acerola, morango, melão, maracujá e coco são considerados piores solventes, quando comparados com água e as demais amostras de soro de frutas. Nessas amostras, K_H é maior que um e as associações intercadeia (interações polímero-polímero) prevalece nesses sistemas.

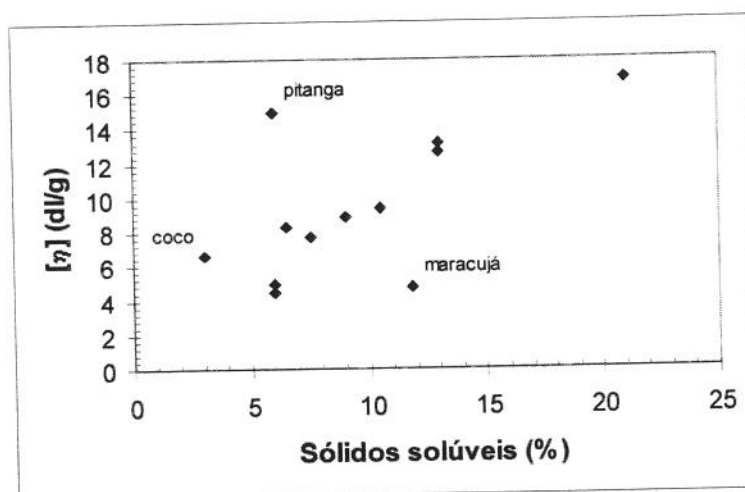


Figura 6.12 Viscosidade intrínseca de guar a 25° C em função da concentração de sólidos solúveis .

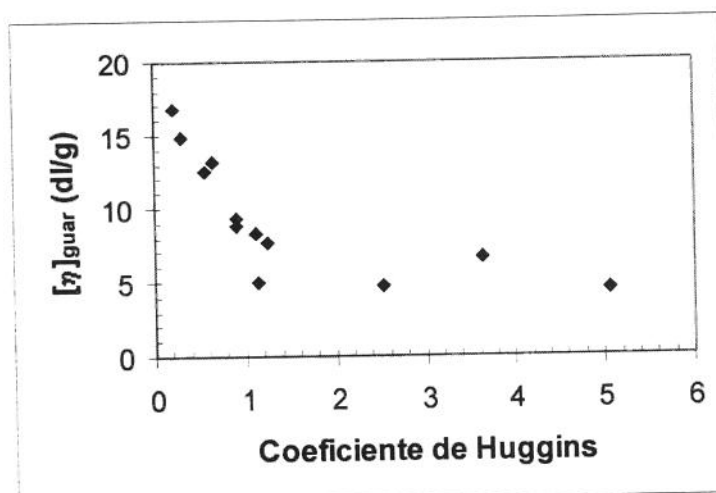


Figura 6.13 Viscosidade intrínseca de guar a 25° C em função do coeficiente de Huggins.

O soro de tangerina é a amostra com maior quantidade de açúcar (17% aproximadamente), quando comparada com os demais sistemas de frutas. Na Tabela 6.11 observa-se que é a amostra que apresenta maior viscosidade intrínseca, e menor coeficiente de Huggins podendo ser considerada melhor solvente quando comparada às demais amostras de frutas. A maior extensão da guar nos sistemas de frutas com aproximadamente 10% de sólidos solúveis pode ser atribuído a uma maior interação solvente-soluto. Isto é confirmado pela maior facilidade de dissolução da guar nesses sistemas. A presença de

açúcares parece exercer papel protetor da guar, pois maior extensão da cadeia da guar é obtida para as amostras com maiores quantidades de sólidos solúveis e pH maior que 3,0.

A extensão da solvatação também pode alterar a extensão de associação de polímeros presentes em soluções de guar, como é o caso dos soros de polpas de frutas.

6.4.2.3 Estimativa do Peso Molecular a partir da Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca pode ser usada como uma medida indireta do peso molecular. O peso molecular de guar e xantana foram estimados por viscosimetria, segundo consta no item 6.3.3. Na determinação do peso de guar usou-se a equação 6.8 com os valores das constantes de k e α correspondente a $0,38 \times 10^{-4}$ e 0,723 respectivamente. O peso molecular médio viscosimétrico desse polímero foi calculado em $2,32 \times 10^6$ Da. Esse resultado concorda com o valor obtido por LOPES et al. (1989).

6.5 Conclusões

As polpas de frutas tropicais apresentaram comportamento não newtoniano pseudoplástico, sendo que os valores de índice de comportamento de escoamento foi influenciado pelo conteúdo de polpa em suspensão. O conteúdo de substâncias pécicas exerce papel relevante nas propriedades reológicas de polpa e do soro de fruta.

Magnitudes de viscosidade intrínseca, parâmetro que reflete o volume hidrodinâmico do polímero, de guar e xantana em diferentes solventes foram determinados pela equação de Huggins. O menor valor de viscosidade intrínseca para xantana foi encontrado para a solução de NaCl 2% e soros de polpas de frutas com os menores valores de pH. O coeficiente de Huggins para a amostra de NaCl 2% foi aproximadamente três vezes maior quando comparado com os sistemas de frutas. Isto é uma indicação que as interações intra/intermoleculares da xantana são mais relevantes para a solução salina que para os soros de polpas de frutas. Em água destilada, a molécula de xantana se apresenta completamente estendida devido à repulsão eletrostática entre seus grupos iônicos. A conformação desordenada que a molécula assume sob certas condições resulta no aumento da viscosidade em solução. A introdução de eletrólitos à solução do polissacarídeos

aniônico causa redução da repulsão eletrostática e, conseqüentemente do volume hidrodinâmico ocupado pelas moléculas. Isto normalmente acarreta a redução da viscosidade em solução. No caso da xantana, a existência de conformação ordenada e desordenadas vão contribuir diferentemente para a viscosidade em solução, e a mudança em conformação são promovidas por mudança em temperatura e força iônica do meio.

Nos sistemas-modelo, constatou-se que não houve alteração significativa nos valores de viscosidade intrínseca da guar em função da adição de sacarose ou cloreto de sódio. No entanto, quando esse polissacarídeo é adicionado em soro de polpa de fruta, ocorrem alterações nos valores desse parâmetro. De maneira geral, os valores de K_H e $[\eta]$ encontrados nesses sistemas são maiores e menores, respectivamente, quando comparados com a guar dispersa em água, com exceção da polpa de tangerina, o que pode ser explicado por alterações na qualidade do solvente. Nos sistemas com frutas ocorre um aumento da interação polímero-polímero e, conseqüentemente uma redução na hidratação da goma que pode ser devido à presença de diferentes constituintes no meio, ou à complexidade do sistema. Nos soros de pitanga, tangerina e uva, a guar apresenta valores de K_H e $[\eta]$ muito próximos dos obtidos em soluções aquosas, indicando que nessas amostras há facilidade de dissolução desse polissacarídeo. Nos soros de polpas de frutas (abacaxi, cajú, graviola, pitanga, uva, tangerina) os valores baixos de coeficiente de Huggins indicam menores interações intermoleculares e maiores valores de $[\eta]$ podem ser atribuídos às maiores interações entre solvente-soluto.

6.6 Referências Bibliográficas

- ANTIPOVA, A.S.; SEMENOVA, M.G. Effect of sucrose on the thermodynamic incompatibility of different polymers. **Carbohydrate Polymer**, v.28, p.359-365, 1995.
- BAINES, Z.V.; MORRIS, E.R. Flavour/taste perception in thickened systems: the effect of guar gum above and below c^* . **Food Hydrocolloids**, v.1, n.3, p.197-205, 1987.
- BAYRAM, G.; YILMAZER, U.; ORBEY, N. Viscoelastic properties of suspensions with weakly interacting particle. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.507-514, 1998.
- BEER, M.U.; WOOD, P.J.; WEISZ, J. A simple and rapid method for evaluation of Mark-Houwink- Sakurada constants of linear random coil polysaccharides using molecular weight and intrinsic viscosity determined by high performance size exclusion

- chromatography: application to guar galactomannan. **Carbohydrate Polymers**, v.39, p.377-380, 1999.
- BLEINROTH, E.W. **Matéria-prima. In Abacaxi: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos - Série Frutas Tropicais 2**, 2^a ed. Campinas: Ital, 1987.
- BLIGH, E.G. & DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.37, p.911-917, 1959.
- BRASIL, *Diário Oficial*. Leis, decretos etc. Portaria nº 78/98 de 17 de março de 1998., Brasília, 18 de março de 1998. Seção I, p.39. Aprova Padrões de Identidade e Qualidade para Polpa de Frutas de açaí, acerola, graviola, cupuaçu e de cacau. Brasília,
- CAPRON, I.; BRIGAND, G.; MULLER, G. About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide. **Polymer**, v.38, n.21, p.5289-5295, 1997.
- CARBONELL, E.; COSTELL, E.; DURÁN, L. (1991) Rheological behaviour of sheared jams. Relation with fruit content. **Journal of Texture Studies**, 22, 33-43.
- CARLSON, W.A.; ZIENGENFUSS, E.M. The effect of sugar on guar gum as a thickening agent. **Food Technology**, v.19, n.6, p.64-68, 1965.
- ELFAK, A.M.; PASS, G.; PHILLIPS, G.O.; MORLEY, R.G. The viscosity of dilute solutions of guar gum and locust bean gum with and without added sugars. **Journal Science Food Agriculture**, v.28, n.10, p.895-899, 1977.
- GOYCOOLEA, F.M.; MORRIS, E.R.; GIDLEY, M.J. Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p.69-71, 1995.
- GRINBERG, V.Y.; TOLSTOGUZOV, V.B. Thermodynamic incompatibility and polysaccharides in solutions. **Food Hydrocolloids**, v.11, n.2, p.145-158, 1997
- HARDING, S.E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. **Prog. Biophys. Molec. Biol.**, v.68, n.2-3, p.207-262, 1998.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S. Rheological of clarified fruit juices. III: Orange juices. **Journal of Food Engineering**, v.21, p.485-494, 1994.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3a ed., v.1. São Paulo. 1985. 533p.
- LAPASIN, R. & PRICL, S. **Rheological of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**, Glasgow, Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, 1^a ed. 1995, 620p.
- LAUNAY, B.; CUVELIER, G. & MARTINEZ-REYES, S. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log η_{sp} -log c [ho] master curves. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.385-395, 1997.
- LOPES, L.M.A. **Caracterização viscosimétrica de misturas das gomas xantana e guar**. Rio de Janeiro, 1989. Tese de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- MIZRAHI, S. Physicochemical approach to the analysis of the structural viscosity of fluid fruit products. **Journal Texture Studies**, v.10, p.67-82, 1979.
- MORRIS, V.J.; FRANKLIN, D.; L'DANSON, K. Rheology and microstructure of dispersions of the microbial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* (xanthan gum). **Carbohydrate Research**, v.121, p.13-30, 1983.
- PANEGASSI, V.R. **Extração química e físico-química do galactomanano de sementes de faveiro (*Dimorphandra mollis*)**. Campinas, 1998. Tese de mestrado em tecnologia de alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- QIU, C.G.; RAO, M.A. Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. **Journal Food Science**, v.53, p.1165-1170, 1988.
- RANGANNA, S. (1977) **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Dehi. 634p.
- RICHARDSON, P.H.; WILLMER, J.; FOSTER, T.J. Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.339-348, 1998.
- RICHARDSON, R.K.; MORRIS, E.R.; ROSS-MURPHY, S.B.; TAYLOR, L.J. & DEA, I.C.M. Characterisation of the perceived texture of thickened systems by dynamic viscosity measurements. **Food Hydrocolloids**, v.3, p.175-191, 1989.
- ROBINSON, G.; ROSS-MURPHY, B.S. & MORRIS E.R. Viscosity-molecular weight relationship, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, v.107, p.17-32, 1982.
- ROCHA, J.L. **Colheita e fisiologia pós colheita de abacaxi**. In: Ruggiero, C. *1º Simpósio Brasileiro sobre abaxicultura*. Anais. Jaboticabal, FCAV. p.279 - 300, 1982.
- ROCHEFORT, W.E. & MIDDLEMAN, S. Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. **Journal of Rheology**, v.31, n.4, p.337-369, 1987.
- SILVA, J.A., GONÇALVES, M.P. & RAO, M.A. Rheological properties of high-methoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. **Journal Food Science**, v.57, n.2, p.443-448, 1992.
- TJIN AKWIE, S. **Estabilidade de bebidas mistas de frutas tropicais a base de maracujá**. XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Alimento, População e Desenvolvimento. SBCTA – Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos : Rio de Janeiro (CD-Rom) – Trabalho completo, julho, 1998.
- WANG, Q.; ELLIS, P.R.; ROSS-MURPHY, S.B. The stability of guar gum in aqueous system under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v.14, n.2, p.129-134, 2000.
- WILLIAMS, S. (ed.) **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 14th ed., Arlington, A.O.A.C. Inc. 1141p, 1984
- YOO, B., FIGUEIREDO, A.A.; RAO, M.A. Rheological properties of mesquite seed gum in steady and dynamic shear. **Lebensmittel Wissenschaft and Technologie**, v.27, p.151-157, 1994.

Capítulo 7 - CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 Conclusões Gerais

- Os resultados obtidos nesta tese, sobre interação de gomas guar ou xantana em polpas de frutas sob cisalhamento estacionário e oscilatório, permitem que sejam retiradas as seguintes conclusões:

- Biopolímeros com características diferentes apresentam comportamento reológico diferentes, quando dissolvidos na mesma concentração e polpa de fruta: xantana, polieletrólito, apresentou comportamento de gel fraco, tensão inicial de escoamento e a energia de ativação diminuiu com o aumento da concentração dessa goma; guar, polissacarídeo neutro, apresenta característica de solução concentrada, não apresenta tensão inicial de escoamento e a energia de ativação é função da taxa de deformação. O caráter pseudoplástico da xantana é mais relevante que o da guar.

- O modelo de Maxwell generalizado descreveu o comportamento viscoelástico dos biopolímeros estudados, sendo que o tempo de relaxação para a xantana é maior que os calculados para guar, indicando uma maior elasticidade desenvolvida pelos sistemas com xantana. Geralmente, o caráter elástico de uma amostra está associado à sua estabilidade.

- A polpa de maracujá sem aditivos (guar ou xantana) apresentou sinerese após quatro meses de armazenamento e as mudanças reológicas nesse período foram associada a formação de agregados em função do tempo de armazenamento.

- A polpa de maracujá, com e sem aditivos, apresentou boa conservação a -18°C durante treze meses de armazenamento. Houve degradação da cor durante a estocagem. No entanto, nas amostras com xantana essa alteração foram em menor proporção quando comparada com guar.

- Através de testes em cisalhamento oscilatório detectou-se perda de elasticidade da guar durante a estocagem e uma maior estabilidade da xantana. O aumento dos módulos dinâmicos (G' e G'') após dois meses de armazenamento, foi associado à hidratação das macromoléculas adicionadas à polpa.

- No planejamento experimental realizado para verificar o comportamento reológico de guar em função da presença de diferentes concentração de co-solutos (normalmente presentes em frutas), notou-se que a guar determina as propriedades reológicas do sistema, e que a pectina e o açúcar também exercem influência nesses parâmetros. Um mesmo aumento em concentração de guar e pectina promoveu aumentos diferenciados em viscosidade aparente e módulos dinâmicos, enquanto o aumento da concentração de açúcar reduz essas propriedades.

- Os modelos estatísticos obtidos pelo planejamento fatorial linear, são preditivos para descrever o comportamento reológico dos sistemas-modelo no intervalo de concentração estudada. Os modelos de 1ª ordem apresentaram melhor coeficiente de correlação, quando comparados ao de 2ª ordem.

- Em regime diluído, a viscosidade intrínseca de guar e xantana foram determinadas em sistemas modelos e em diversas polpas de frutas centrifugadas. A sacarose e o cloreto de sódio não influenciam os valores de viscosidade intrínseca de guar, no entanto alteram os valores desse parâmetro para xantana, sendo que quanto maior a concentração de cloreto de sódio, maior o coeficiente de interação (menor viscosidade intrínseca) maior interação polímero-polímero e polímero-solvente.

- As amostras de soro de polpa de fruta com maior teor de sólidos solúveis apresentaram maior viscosidade intrínseca para a guar, sendo que esta macromolécula foi

melhor dissolvida nas seguintes amostras: pitanga, tangerina e uva; enquanto que em misturas com xantana o componente mais relevante foi concentração de ácidos orgânicos e a concentração hidrogeniônica do meio, e esse hidrocolóide foi melhor dissolvido em cajá, caju, graviola e melão.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Como a estrutura microscópica influi no comportamento reológico de um sistema, sugere-se usar a técnica de microscopia que permite verificar a diferença de estrutura das gomas em diversas polpas de frutas.

- Estudar com mais detalhes a composição centesimal de frutas, como por exemplo determinar as diferentes frações de pectina e verificar se isso pode explicar a diferença de comportamento apresentado pelas polpas de frutas.

- Verificar a influência dos componentes normalmente presentes em polpa de frutas (ácidos orgânicos, açúcares e pectina) no comportamento reológico de xantana (sistemas-modelo).

- Fazer a determinação exata do peso molecular e do grau de substituição da cadeia molecular das gomas usadas (guar ou xantana), uma vez que esses fatos podem ser responsáveis pelas diferenças em comportamento reológico apresentados pelo sistema onde foram aplicados.

- Analisar a viscosidade intrínseca em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar estabilidades dessas gomas em pH relativamente baixos.

- Obter espectros de relaxação de guar ou xantana em suco de maracujá pelo método de regularização de Tikhonov.

ANEXO 1

A.1.1 Boletim Analítico – Start & Arty

Produto: Goma Guar

Descrição	Especificações	Resultado
Aspectos visuais	Pó fino, homogêneo, isento de impurezas	Passa teste
Umidade	Máximo 14,0%	10,3%
Viscosidade Brookfield 1% em água 25° C f ₃ / 12 rpm	Mínimo 5000 cP	6270cP

Produto: Goma Xantana

Descrição	Especificações	Resultado
Aspectos visuais	Pó fino, homogêneo, isento de impurezas	Passa teste
Viscosidade Brookfield 1% em água 25° C f ₃ / 60 rpm	Mínimo 1000 cP	1330cP

A.1.2 Análises Físicas e Químicas

A. 1.2.1 Determinação de açúcares totais e redutores

Princípio do método: Fundamenta-se na redução de íons de cobre bivalente, em meio básico, dos açúcares redutores, glicose e frutose.

Objetivo: O presente método determina o teor de açúcares redutores, totais e não-redutores em bebidas não-alcoólicas.

Aparelhagem: Balança analítica; Chapa de aquecimento ou bico de Bunsen; Estufa; Banho-maria.

Material: Balões volumétricos de 100, 250 e 1000 ml; Erlenmeyers de 250 e 1000 ml; Funil; Bastão de vidro; Papel de filtro qualitativo; Pipetas volumétricas de 5, 20 e 25 ml; Dessecador; Papel indicador vermelho Congo 0,1%: Dissolver 0,1g em 100 ml de água destilada (Faixa de pH 3,0 a 5,0). Cortar tiras de papel filtro, lavar com a solução de indicador e secar em estufa. Buretas de 50 ml.

Reagentes: - Solução de ferrocianeto de potássio 0,25 M: Pesar 53,3g de ferrocianeto de potássio transferir para um balão volumétrico de 500 ml e completar o volume;

- Solução de acetato de zinco 1M: Dissolver 109,75g de acetato de zinco em água destilada. Adicionar 10ml de ácido acético glacial e completar o volume a 500ml com água destilada;

- Solução de hidróxido de sódio 40% p/p;

- Solução de hidróxido de sódio 0,1 N;

- Ácido clorídrico concentrado P.A.;

- Solução A de Fehling: Dissolver 34,639g de sulfato cúprico em água destilada, adicionar 0,5ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume a 500ml com água destilada.

- Solução B de Fehling: Dissolver 172g de tartarato duplo de sódio e potássio e 50g de NaOH em água destilada. Completar o volume a 500ml com água destilada. Deixar decantar. Filtrar em algodão de vidro.

Procedimento:

1.1. Preparo da amostra:

Solução A – Pesar a amostra (10g no caso da polpa de maracujá tratada por métodos combinados) juntar 50ml de água destilada, agitar com bastão de vidro num béquer de 250ml. Aceitar o pH até 7,0 com NaOH 0,1N, usando um agitador magnético. Transferir quantitativamente a amostra para o balão de 1000ml. Antes de completar o volume do balão adicionar 15 ml de ferrocianeto de potássio 0,25 M e 15ml de acetato de zinco 1M. Agitar sem inverter o balão e completar com água destilada. Filtrar com papel de filtro para um erlenmeyer de 1000 ml. O filtrado é a solução A que é usada na determinação dos açúcares redutores.

Solução B – Pipetar 50ml da solução A em um balão de 100 ml. Adicionar 5 ml de HCl P.A. Levar ao banho Maria a 68-70 °C por 5-10 minutos. Em seguida resfrie o balão

rapidamente. Introduzir um pedaço do papel indicador vermelho congo no balão volumétrico, e neutralizar com NaOH 40% até que o papel fique violeta. Completar o volume com água e agitar. Essa é a solução B, que será titulada para a determinação de açúcares totais.

Título – Pesar analiticamente 0,25 g de glicose e transferir para um balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com água destilada e titular.

1.2. Titulação

Preparar o licor de Fehling em um béquer, misturando partes iguais das soluções A e B de Fehling. Agitar bem com um bastão de vidro.

Colocar a solução A em bureta de 50 ml. Pipetar 5 ml do licor de Fehling e juntar 5 ml de água no caso dos açúcares redutores, 3 ml do licor de Fehling e juntar 3 ml de água no caso dos açúcares totais, para um erlenmeyer de 250 ml.

Usando uma chapa de aquecimento ou um bico de Bunsen, levar o licor de Fehling à fervura, iniciar a titulação e observar uma tendência a mudar de cor. Adicionar 1 gota de azul de metileno a 1%. Reinicie a titulação mantendo o titulado sempre fervendo até a viragem. O tempo de titulação não deve ultrapassar 3 minutos. Quando o ponto final estiver próximo, a cor azul do sobrenadante começará a desaparecer, aparecendo então o precipitado vermelho de óxido cuproso. Deste ponto em diante continuar a titulação gota a gota. A virada ocorre quando a cor do azul de metileno desaparece completamente. Repita o mesmo procedimento com a solução B, e com o título.

A. 1.2.2 Cálculos e resultados:

Subtraia a porcentagem de açúcares redutores expressos em glicose, da porcentagem de açúcares totais também expressos em glicose. Multiplique o resultado da subtração por 0,95 (devido a incorporação de uma molécula de água durante a hidrólise). O resultado será a porcentagem de sacarose na amostra.

A.1.2.3 Determinação de Lipídios Totais

O método detalhado a seguir é uma modificação do método de Bligh e Dyer e tem numerosas vantagens sobre aqueles que empregam aparelhos tipo Soxhlet ou Goldfish:

Extraí todas as classes de lipídeos e não unicamente os compostos neutros, o que tem inegável valor nas avaliações dietéticas.

Os lipídeos são extraídos sem aquecimento, de modo que os extratos podem ser utilizados para avaliar o grau de deterioração dos lipídeos através do índice de peróxidos e da porcentagem de ácidos graxos livres, em alíquotar do mesmo extrato usado para determinar o teor de lipídeos totais. O teor de carotenóides, de vitamina E e a composição de ácidos graxos, a determinação de esteróides também podem ser determinados no mesmo extrato. Este método pode ser usado tanto com produtos absolutamente secos quanto com produtos com altos teores de água.

As determinações completas são realizadas em tubos de ensaio de modo que podem ser analisadas numerosas amostras de uma só vez.

Material: Tubos de 250x25 mm (capacidade $\approx$ 70 ml)*; Tubos de 150x15 mm (capacidade $\approx$ 30ml)*; Agitador rotativo para tubos; Centrífuga de baixa rotação; Funis e filtros de papel pequenos.

Reagentes: Metanol P.A.;

Cloroformio P.A.;

Sulfato de sódio anidro P.A.;

Solução de sulfato de sódio 1,5% em água.

Procedimentos:

Produtos com teores de gordura acima de 20% pesar entre 2,0 e 2,5g. Produtos com porcentagem menor de 20% pesar entre 3,0 e 3,5g. É essencial que as amostras estejam completamente moídas. Transferir as quantidades pesadas para os tubos de 70ml e adicionar exatamente 10ml de cloroformio, 20ml de metanol e 8ml de água destilada. Tampar hermeticamente. Os volumes de solvente que foram adicionados (10, 20, e 8ml) correspondem a uma relação em volume de 1:2:0,8; cloroformio:metano:água. Nessa proporção os três coexistem em uma solução homogênea. Colocar os tubos no agitador rotativo por 30 minutos. Em seguida, adicionar exatamente 10ml de cloroformio e 10ml da solução de sulfatos de sódio 1,5%, tampar e agitar vigorosamente por 2 minutos. A adição de mais cloroformio e mais água muda a proporção para 2:2:1,8, causando a separação total

do cloroformio que carrega os lipídeos (camada inferior), portanto todos os lipídeos da amostra ficam dissolvidos em 20ml de clorofórmio. Deixar separar as camadas de forma natural ou centrifugar a 1000rpm por 2 minutos para acelerar a separação. Descartar a camada superior e filtrar rapidamente a inferior (para evitar a evaporação do clorofórmio) num tubo de 30ml. Se o filtrado estiver opaco ou com gotículas de água, adicionar aproximadamente 1g de sulfato de sódio anidro, tampar e agitar para remover os traços de água. Filtrar novamente, pois a solução deve ficar límpida. Medir exatamente 5ml do filtrado e transferir para um béquer de 50ml previamente pesado (ou plaquinhas de Petri). Colocar o béquer em estufa a 100°C até evaporar o solvente (de 15 a 20 minutos). Resfriar em dessecador e pesar.

Obs.: Quando as amostras contém água acima de 10%, a relação 1:2:0,8 deve ser feita considerando a água fornecida pela amostra. Para tanto, é necessário conhecer a umidade da amostra.

Cálculos e resultados:

$$\% \text{ lipídeos totais} = \frac{Px4x100}{G}$$

onde: G = peso da amostra em gramas; P = peso dos lipídeos (em gramas) contidos nos 5ml

A. 1.2.4 Determinação da Acidez Total

A acidez total fixa e volátil, em uma bebida não alcoólica é resultante dos ácidos orgânicos do próprio alimento, dos adicionados intencionalmente durante o processamento e daqueles resultantes das alterações químicas do produto. Portanto, a determinação da acidez total pode fornecer dados valiosos na apreciação do processamento e do estado de conservação da bebida.

Os métodos que avaliam a acidez total resumem-se em titular com solução padronizada de álcali, a acidez da bebida não-alcoólica, empregando a fenolftaleína como indicador do ponto final da titulação.

O potenciômetro pode ser usado na titulação, até que a solução atinja pH 8,1, que é o ponto de viragem da fenolftaleína.

Aparelhagem: Potenciômetro

Material: Pipeta volumétrica de 10ml; Bureta de 25cm com divisões de 0,1ml; Erlenmeyer de 250ml ou Béquer de 150ml.

Reagentes: Solução de hidróxido de sódio 0,100N;

Solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico, neutralizada com hidróxido de sódio até ficar rosa.

Procedimento:

Pipetar 10ml (ou pesar quantidades convenientes) da amostra em erlenmeyer (ou béquer) e juntar 90ml de água destilada. Titular com solução de hidróxido de sódio até coloração rosa empregando 2 ou 3 gotas de fenolftaleína.

Cálculos e resultados:

$$\text{g de ácido cítrico anidro/100ml} = \frac{\text{litros de NaOH} \times N \times 64 \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

Onde: N = normalidade da solução de NaOH

64 = equivalente-grama do ácido cítrico anidro

O resultado geralmente é expresso em g de ácido cítrico anidro/100ml. Quando o ácido predominante é conhecido, o resultado deve ser expresso em g de ácido predominante /100ml. Assim expressar em g/100ml ou g/100g.

A.1. 2.4 Determinação de cinzas

As cinzas dos alimentos é resultado inorgânico remanescente da queima da matéria orgânica. A cinza obtida não corresponde necessariamente à mesma composição da substância mineral presente no alimento em si, isso devido às perdas por volatilização ou mesmo pela interação entre os componentes. O perfil da cinza pode ser considerado como medida geral de qualidade e frequentemente é utilizado como critério na identificação dos alimentos. A cinza contém cálcio, magnésio, ferro, fósforo, chumbo, mercúrio e outros componentes minerais.

Princípios do método: Fundamenta-se na perda de peso que ocorre quando o produto é incinerado a 525 °C, com destruição da matéria orgânica, sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização.

Aparelhagem: Mufla e Balança analítica

Material: Pipeta volumétrica; Dessecador; Cadinho de porcelana ou de platina.

Procedimento:

Pesar 3,0g de amostra em cadinhos previamente tarados e colocá-los em estufa a 60 °C por 24 horas. Transferir os cadinhos para mufla a 525 °C, e deixar por 24 horas. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

Cálculo e resultados:

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{\text{g de cinzas}}{\text{g de amostra}} \times 100 \text{ (Expressar em g/100g.)}$$

A.1.2.5 Determinação de pectina

Presentes em pequenas quantidades em relação a outras substâncias que ocorrem nas paredes celulares, as pectinas são comuns a todas estas paredes e também estão presentes nas camadas intercelulares. Constituem cerca de 1 a 4% dos polissacarídeos das paredes celulares, embora sejam mais abundantes em tecidos especializados de determinadas plantas, como a casca de frutas cítricas que contém 30% de pectina, a polpa de maçã com 15% e a casca de cebola de 11 a 12%.

Os termos substâncias pécticas, pectina, ácidos péctico e ácido pectínico são usados para descrever vários tipos de pectinas.

Como grupos de substâncias, as pectinas são bioquimicamente menos bem definidas que outros polissacarídeos, mas, em geral, são menores, com pesos moleculares situados entre 60.000 e 90.000. A molécula matriz é um polímero do ácido 1-4 beta d-galacturônico.

Duas propriedades das pectinas recebem atenção: a capacidade de formação de gel e a atração iônica. A capacidade de formação de gel depende, em primeiro lugar, da estrutura que forma o ácido poligalacturônico. Os ésteres metílicos dos ácidos urônicos são um dos fatores mais importantes para a geleificação das pectinas.

Os resíduos dos ácidos não esterificados no polímero mantêm as suas moléculas afastadas, prejudicando a formação do gel, embora esta repulsão possa ser vencida com

íons cálcio. As substâncias pécticas, de modo geral, atuam como trocadores catiônicos e esta propriedade está relacionada com a quantidade de resíduos de ácidos urônicos livres.

Princípio do método: Baseia-se na neutralização das cargas dos resíduos de ácidos urônicos livres pelos íons cálcio, provocando a geleificação da pectina e sua precipitação.

Aparelhagem: Balança analítica; Banho-Maria; Estufa

Material: Balões volumétricos de 100, 500 e 1000ml; Béquer de 800ml; Erlenmeyer de 500ml; Placas de Petri; Dessecador; Funil de vidro; Papel Whatman nº 4.

Reagentes: Ácido acético: solução aproximadamente 1N;

Cloreto de cálcio: solução aproximadamente 2N;

Ácido clorídrico: solução 0,05N;

Solução de nitrato de prata a 1%;

Solução de hidróxido de sódio 1N.

Procedimento:

Pipetar 25ml (polpa de maracujá) de amostra (ou pesar a quantidade conveniente em um béquer de 1000ml e juntar cerca de 400ml de solução de HCl 0,05N. Ferver lentamente durante 1 hora, recolocando a solução de HCl perdida na evaporação. Esfriar, transferir o conteúdo do béquer para um balão de 500ml e completar o volume com água destilada. Agitar bem e filtrar para um erlenmeyer de 500ml, usando papel de filtro whatman nº 4. Após agitação, pipetar alíquotas de 100ml em béqueres de 100ml, adicionar 300ml de água destilada, 10ml da solução de hidróxido de sódio, agitando continuamente e deixar em repouso durante uma noite. Juntar 50ml da solução de ácido acético e, após 5 minutos, juntar em cada béquer 50ml da solução de cloreto de cálcio sob agitação, esperar uma hora e aquecer à ebulição durante 1 minuto. Filtrar em papel de filtro Whatman e lavar com água quase em ebulição, até que todo o cloreto seja eliminado (testar com AgNO_3). Transferir o resíduo do filtro para placas de alumínio previamente taradas, evaporar em banho-Maria até a secura e deixar durante uma noite em estufa a 100°C. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

Cálculo e resultados:

O teor de pectina é calculado pela fórmula:

$$\text{G de pectado de cálcio/100ml} = \frac{\text{g de pectado de cálcio} \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

Expressar a pectina, como pectado de cálcio em g/100ml ou g/100g.

A.1.2.6 Determinação de proteínas

As proteínas são determinadas avaliando-se o nitrogênio total da amostra pelo método de Kjeldahl. O termo proteína bruta (ou total) envolve um grande grupo de substâncias com estruturas semelhantes, porém com funções fisiológicas diferentes. Baseado no fato das proteínas terem porcentagem de nitrogênio quase constante, em torno de 16%, o que se faz é determinar o nitrogênio e por meio de um fator de conversão, que é calculado tomando-se como base o valor médio de 16% de teor de nitrogênio contido na maioria das substâncias, transformar o resultado em proteína bruta.

No método de Kjeldahl determina-se o nitrogênio contido na matéria orgânica, incluindo o nitrogênio protéico propriamente dito e outros compostos nitrogenados não protéicos, tais como: aminas, amidas, lecitina, nitrilas, aminoácidos. Neste caso o resultado será dado como proteína bruta (ou total).

Há uma pequena inexatidão no uso do fator 6,25 nos produtos complexos, visto os componentes de formulações terem fatores de 5,71 para soja, 5,70 para trigo, 5,95 para arroz, 6,38 para leite, etc. Dependendo da proporção, o uso do fator 6,25 poderá resultar em um teor maior ou menor de proteína. Entretanto, enquanto não houver acordo entre pesquisadores o fator 6,25 continuará a ser usado para qualquer fórmula alimentar.

Princípio do método: Proteínas e compostos nitrogenados decompostos na presença de H_2SO_4 concentrado a quente (sulfato de potássio aumenta o ponto de ebulição do ácido sulfúrico de 180 para 400°C) produzem sulfato de amônia.

O sulfato de amônia em presença de solução de hidróxido de sódio libera NH_3 que é recebido na solução de ácido bórico.

A amônia na solução de ácido bórico é titulada com solução de HCl com normalidade conhecida e assim determina-se o teor de nitrogênio na amostra. Para cálculo

de proteína bruta basta multiplicar o resultado pelo fator geral (6,25) ou específico (leite, arroz, etc.).

Aparelhagem: Conjunto digestor-destilador e Kjeldahl; Balança analítica; Material: Balão de Kjeldahl de 800ml de capacidade; Pipeta volumétrica de 10ml; Bureta de 25ml de capacidade com divisões de 0,1ml; Proveta de 100ml; Erlenmeyer de 250ml.

Reagentes: Sulfato de cobre pentaidratado P.A.;

Sulfato de potássio P.A.;

Ácido sulfúrico concentrado P.A.;

Solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% (p/v);

Solução de ácido bórico com indicadores; pesar 20g de ácido bórico P.A., transferir para um balão volumétrico de 1000ml, adicionar 6ml de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% 15ml de solução alcoólica de verde bromocresol a 0,1%, agitar e completar o volume com água;

Solução padrão de ácido clorídrico 0,1N.

Procedimento:

Pesar quantitativamente em tubo de digestão: Semi-micro Kjeldahl: aproximadamente 0,2g de amostra; Macro Kjeldahl: aproximadamente 1g de amostra. Acrescentar mistura catalisadora mais ácido sulfúrico: Semi-micro Kjeldahl: 2g de catalisador + 5ml de H_2SO_4 ; Macro Kjeldahl: 10g de catalisador + 20ml de H_2SO_4 . Passar os tubos para o bloco digestor, aquecer inicialmente a 50-100°C e aumentar a temperatura em 50°C a cada 15 min até atingir 350/400°C, observando sempre o comportamento da amostra em função da sua composição. Digerir até que o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde-azulado, e a partir daí aquecer mais 30 min. Deixar esfriar os tubos e adicionar com cuidado: Semi-micro Kjeldahl – aproximadamente 10ml de água destilada por tubo; Macro Kjeldahl – aproximadamente 50/100ml de água destilada por tubo. Colocar o tubo já diluído no destilador, neutraliza com NaOH 50% (aparecimento de cor escura do óxido de cobre formado). Recolher o destilado em erlenmeyer com H_3BO_3 2% com indicador misto. Semi-micro Kjeldahl; 10ml de ácido bórico com indicador misto 15/20 ml NaOH 50%; Macro Kjeldahl: 20ml de ácido bórico com indicador misto aproximadamente 60ml de NaOH 50%. Recolher 100/150ml do destilado dependendo do teor de nitrogênio na amostra.

Titular o destilado usando HCl 0,02 ou 0,1N até que o indicador vire da cor verde para lilás, o que dá um pH ao redor de 4,5.

Cálculo e resultados:

$$\text{G nitrogênio/100ml} = \frac{\text{ml(HCl)} \times N(\text{HCl}) \times 0,014 \times 100}{\text{peso da amostra}}$$

G proteína bruta/100 ml = nitrogênio/100 ml x 6,25

Expressar o resultado em g/100ml ou em g/100g.

A.1.2.7 pH – método potenciométrico

O pH pode ser determinado por dois processos; o colorimétrico e o eletrométrico. A determinação colorimétrica emprega indicadores coloridos ou papel de filtro impregnado com corantes que mudam a cor em função da concentração hidrogeniônica (pH). Este processo permite apenas medir aproximadamente o pH e não é aplicado às soluções coloridas ou muito turvas ou soluções absorventes, dando resultados falsos. A determinação eletrométrica baseia-se na determinação hidrogeniônica (pH), usando o potenciômetro. Este processo é mais preciso, exige a calibração do aparelho com soluções-padrão e aplica-se para todos os casos, inclusive para soluções coloridas ou turvas.

Aparelhagem: potenciômetro com divisão na escala de, no mínimo 0,1 unidade.

Material: Béquer de 50 ml;

Reagentes: Solução-tampão pH 4,0 e solução-tampão pH 7,0

Procedimento:

Calibrar o potenciômetro usando as duas soluções-tampão, a 20° C. Imergir o eletrodo no béquer que contém a amostra e fazer a leitura a 20° C. Caso a amostra seja sólida, dissolver em água.

Resultado

A leitura do pH é feita diretamente.

A.1.2.7 Brix – Método refratométrico

O teor de sólidos solúveis em bebidas não alcoólicas é dado pela leitura refratométrica ou o correspondente grau Brix. Normalmente a leitura é feita a 20° C.

Aparelhagem:

Refratômetro tipo Abbe com escala de graus Brix e divisões de, no mínimo 0,2°

Banho termostatzado com circulação de água de modo a manter a temperatura dos prismas de refratômetro em 20 +/- 0,2° C.

Procedimento:

Colocar uma a duas gotas de amostra entre os prismas do refratômetro, esperar um minuto e fazer a leitura.

Cálculos:

Caso a leitura seja feita a 20° C e a acidez total da amostra for inferior a 1%, o valor do Brix é a leitura direta. Caso a leitura refratométrica seja feita em temperatura diferente de 20° C anotar a temperatura e fazer a correção do Brix em função de temperatura, com auxílio de uma tabela. Caso o produto tenha teor de acidez total igual ou superior a 1%, fazer a correção do Brix em função da acidez total, com auxílio de uma tabela.

Expressão do resultado

Expressar em °Brix.

A.1.2.8 TEOR DE POLPA

Procedimento:

Colocar a amostra em tubos graduados para centrífuga de 50 ml. Certifique-se que a centrífuga está nivelada antes de iniciar seu funcionamento. A velocidade de centrifugação é ajustada conforme o diâmetro da centrífuga, segundo a Tabela A1

Centrifugar por 10 minutos

Tabela A1 – Velocidade de centrifugação (rpm) para a determinação de teor de polpa para vários tamanhos de centrífuga (diâmetros de operação)

Diâmetro (polegada)	Rotação (rpm)	Diâmetro (polegada)	Rotação (rpm)
10	1609	15 ½	1292
10 ½	1570	16	1271
11	1534	16 ½	1252
11 ½	1500	17	1234
12	1468	17 ½	1216
12 ½	1438	18	1199
13	1410	18 ½	1182
13 ½	1384	19	1167
14	1359	19 ½	1152
14 ½	1336	20	1137
15	1313		

Cálculo:

A leitura do volume de polpa multiplicada por 2 fornece a porcentagem de polpa suspensa na amostra

Expressão do resultado:

% de polpa na amostra

ANEXO 2

A.2.1 Planejamento Experimental e Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A metodologia de superfície de resposta (MSR) tem como base o planejamento fatorial e consiste em um grupo de técnicas utilizadas para o estudo das relações entre uma ou mais respostas medidas analiticamente e um número de variáveis de entrada que possam ser controladas. Essas técnicas são utilizadas para elucidar as seguintes questões:

- como uma resposta é afetada em uma região de interesse por um conjunto de variáveis de entrada;
- quais conjuntos de variáveis de entrada resultam em um produto dentro das especificações desejadas;
- quais os valores de entrada que levam ao melhor valor de uma resposta específica e como é a superfície de resposta próxima a este ponto.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta implica primeiramente na realização de ensaios através de um planejamento fatorial. Na execução do planejamento fatorial é necessário que se especifique os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos). Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental (BARROS NETO *et al.*, 1996).

No estudo do efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação, implicando a realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Havendo n fatores, isto é, n variáveis independentes, o planejamento irá requerer a realização de 2^n ensaios diferentes.

A partir dos resultados obtidos do planejamento experimental é possível calcular os efeitos principais e de interações das variáveis sobre a resposta, determinar quais são os efeitos mais significativos e ajustar empiricamente modelos matemáticos, correlacionando as variáveis e as respectivas respostas.

A.2.1.1 Tabela ANOVA

BOX *et al.* (1978) sugerem a realização de uma análise estatística, utilizando como parâmetros o coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste F, para avaliar se os modelos empíricos obtidos através da regressão multilinear ou não linear apresentaram um grau de ajuste adequado aos dados experimentais,

O coeficiente de correlação é um parâmetro estatístico que compara a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto, com a variância da própria população de pontos experimentais. Quanto mais próximo da unidade estiver o valor do coeficiente de correlação, melhor será o ajuste dos modelos aos pontos experimentais.

Através da realização do teste F, ou seja, comparando o valor estimado para F a partir dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência, é possível verificar a relevância estatística dos fatores experimentais no valor das respostas. O fundamento do teste F consiste em verificar se existe ou não relação entre as variáveis e a resposta. Segundo BARROS NETO *et al.*, 1996, quando não há relação entre a resposta e a variável, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (falta de ajuste mais erro puro) MQ_R / MQ_r segue uma distribuição F (hipótese nula). Neste caso a variação ocorrida nos resultados foi devida exclusivamente a fatores aleatórios. A hipótese nula pode ser testada comparando o valor efetivamente calculado para MQ_R / MQ_r com o valor F tabelado. Se as variações nas respostas observadas experimentalmente apresentarem alta probabilidade de pertencerem a esta distribuição, não há razão para duvidar da hipótese nula. Então pode-se afirmar que a equação de regressão não é significativa.

Por outro lado, se a razão MQ_R / MQ_r for maior que F tabelado, pode-se afirmar que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são representados pelo modelo proposto. No entanto, pode acontecer que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Deste modo BARROS NETO *et al.*, 1996, sugerem que para a regressão ser estatisticamente significativa e preditiva, o valor da razão MQ_R / MQ_r deve ser no mínimo 4 a 5 vezes superior ao valor do F tabelado.

A Tabela A.1 apresenta a análise de variância (ou simplesmente ANOVA, um acrônimo de *Analysis of Variance*) (BARROS NETO ET AL., 1996).

Tabela A.1 Tabela ANOVA para o planejamento experimental com pontos centrais

Fonte de variação	Soma Quadrática SQ	Graus de Liberdade gl	Média Quadrática MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão (R)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	SQ _R / (p-1)	MQ _R / MQ _r	F _{p-1, n-p}
Resíduos (r)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	SQ _r / (n-p)		
Falta de ajuste (FA)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	SQ _{FA} / (m-p)	MQ _{FA} / MQ _{EP}	F _{m-p, n-1}
Erro puro (EP)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	SQ _{EP} / (n-m)		
Total (T)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$	n-1			

*F_{tabelado} com a % de confiança escolhida (usualmente 95%).

% variação explicada (R^2) = SQ_R/SQ_T

% máxima de variação explicável = (SQ_T - SQ_{EP})/SQ_T

Coefficiente de correlação = R

O F calc. > Ftab. onde:

SQ_T = SQ_R + SQ_r

SQ_r = SQ_{FA} + SQ_{EP}

p = número de parâmetros do modelo

n = número total de observações

m = número de níveis distintos

$\bar{y}$ = média global

$\hat{y}_i$ = valor previsto pelo modelo

y_i = valor observado

$\bar{y}_i$ = média das respostas observadas no nível i

$(\hat{y}_i - \bar{y}) \rightarrow$ representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto questão, $\hat{y}_i$, em relação à média.

$(y_i - \hat{y}_i) \rightarrow$ diferença entre o valor observado e o valor previsto

$(\hat{y}_i - \bar{y}_i) \rightarrow$ depende do modelo e será tanto maior quanto mais as estimativas para um dado nível, $\bar{y}_i$, se afastarem do valor médio das respostas determinadas nesse nível, y_i . Este termo fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas.

A.2.2 Valores de pH, atividade de água e sólidos solúveis

Tabela A.2 Valores de pH, atividade de água e °Brix obtidos para os sistemas modelo.

Ensaio nº	Cac	Caç	Cp	Cg	Cs	pH	Aa	°Brix
1	-	-	-	-	-	2,6	0,983	12,5
2	+	-	-	-	-	2,0	0,981	13,0
3	-	+	-	-	-	2,6	0,978	18,5
4	+	+	-	-	-	2,0	0,976	18,5
5	-	-	+	-	-	2,6	0,982	12,5
6	+	-	+	-	-	1,9	0,981	12,5
7	-	+	+	-	-	2,6	0,980	18,5
8	+	+	+	-	-	2,0	0,977	18,5
9	-	-	-	+	-	2,1	0,983	12,5
10	+	-	-	+	-	1,9	0,981	12,5
11	-	+	-	+	-	2,0	0,977	17,5
12	+	+	-	+	-	1,85	0,976	19,0
13	-	-	+	+	-	2,5	0,983	12,5
14	+	-	+	+	-	1,9	0,981	13,5
15	-	+	+	+	-	2,6	0,978	18,5
16	+	+	+	+	-	2,0	0,976	18,5
17	-	-	-	-	+	2,6	0,983	12,0
18	+	-	-	-	+	1,8	0,981	11,5
19	-	+	-	-	+	2,5	0,978	18,5
20	+	+	-	-	+	1,9	0,976	18,5
21	-	-	+	-	+	2,6	0,983	12,0
22	+	-	+	-	+	1,9	0,982	13,5
23	-	+	+	-	+	2,5	0,978	17,5
24	+	+	+	-	+	2,0	0,976	19,0
25	-	-	-	+	+	2,6	0,983	12,0
26	+	-	-	+	+	2,0	0,982	12,0
27	-	+	-	+	+	2,1	0,978	17,0
28	+	+	-	+	+	1,85	0,975	18,5
29	-	-	+	+	+	2,5	0,982	12,5
30	+	-	+	+	+	2,0	0,981	13,0
31	-	+	+	+	+	2,6	0,978	19,0
32	+	+	+	+	+	1,9	0,976	19,5
33	-α	0	0	0	0	4,1	0,979	15,8
34	+α	0	0	0	0	1,8	0,979	16,0
35	0	-α	0	0	0	1,9	0,986	8,50
36	0	+α	0	0	0	1,85	0,973	26,50
37	0	0	-α	0	0	2,0	0,981	15,5
38	0	0	+α	0	0	2,0	0,981	16,0
39	0	0	0	-α	0	1,9	0,981	15,5
40	0	0	0	+α	0	2,0	0,981	16,0
41	0	0	0	0	-α	2,0	0,984	16,5
42	0	0	0	0	+α	2,0	0,992	16,0
43(c)	0	0	0	0	0	2,0	0,979	15,0
44(c)	0	0	0	0	0	2,0	0,979	15,5
45(c)	0	0	0	0	0	2,0	0,979	15,0
46(c)	0	0	0	0	0	2,0	0,980	16,0
47(c)	0	0	0	0	0	2,0	0,978	15,0

A.2.3. Tabelas e gráficos relativos ao planejamento experimental linear

Tabela A.1 Efeitos dos fatores e de suas interações sobre o G' (Pa) calculados para o planejamento completo 2^5 mais 5 pontos centrais.

Fator	$G'(\omega_1)$			$G'(\omega_2)$			$G'(\omega_3)$		
	Efeito	Ep^*	P	Efeito	Ep^*	P	Efeito	Ep^*	p
Média	0,239	0,007	0,000	2,693	0,075	0,000	9,022	0,181	0,000
Caç	-0,043	0,016	0,055	**	**	**	-0,875	0,389	0,088
Cp	0,085	0,016	0,006	0,597	0,161	0,021	1,651	0,389	0,013
Cg	0,402	0,016	0,000	3,846	0,161	0,000	10,962	0,389	0,000
$C_{ac} \times C_{a\hat{c}}$	-0,036	0,016	0,088	**	**	**	**	**	**
$C_{a\hat{c}} \times C_p$	-0,078	0,016	0,008	-0,540	0,161	0,029	-1,176	0,389	0,039
$C_{a\hat{c}} \times C_g$	-0,061	0,016	0,020	-0,453	0,161	0,049	-1,368	0,389	0,025
$C_p \times C_g$	0,058	0,016	0,023	**	**	**	**	**	**

* Ep : erro puro;

frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

** : não significativo a nível de 90% de confiança

coeficientes significativos a 90% de confiança

Tabela A.2 Efeitos dos fatores e de suas interações sobre o G'' (Pa) calculados para o planejamento completo 2^5 mais 5 pontos centrais.

Fator	$G''(\omega_1)$			$G''(\omega_2)$			$G''(\omega_3)$		
	Efeito	Ep^*	P	Efeito	Ep^*	p	Efeito	Ep^*	P
Média	0,764	0,019	0,000	3,380	0,066	0,000	7,609	0,134	0,000
Cac	-0,102	0,041	0,068	-0,338	0,143	0,077	-0,659	0,288	0,084
Caç	-0,105	0,041	0,063	**	**	**	**	**	**
Cp	0,213	0,041	0,006	0,618	0,143	0,012	1,676	0,288	0,040
Cg	1,078	0,041	0,000	3,816	0,143	0,000	6,409	0,288	0,000
$C_{a\hat{c}} \times C_p$	-0,116	0,041	0,047	-0,409	0,143	0,040	-0,619	0,288	0,097
$C_{a\hat{c}} \times C_g$	-0,145	0,041	0,024	-0,464	0,143	0,030	-0,951	0,288	0,029

* Ep : erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

** : não significativo a nível de 90% de confiança

coeficientes significativos a 90% de confiança

Tabela A.3 Efeitos dos fatores e de suas interações sobre o η^* (Pa.s) calculados para o planejamento completo 2^5 mais 5 pontos centrais.

Fator	$\eta^*(\omega_1)$			$\eta^*(\omega_2)$			$\eta^*(\omega_3)$		
	Efeito	Ep^*	P	Efeito	Ep^*	p	Efeito	Ep^*	P
Média	2,432	0,063	0,000	1,217	0,024	0,000	0,388	0,007	0,000
Cac	-0,383	0,136	0,048	-0,145	0,051	0,047	-0,036	0,016	0,080
Caç	-0,388	0,136	0,046	-0,130	0,051	0,064	-0,042	0,016	0,056
Cp	0,734	0,136	0,005	0,254	0,051	0,007	0,084	0,016	0,058
Cg	3,483	0,136	0,000	1,504	0,051	0,000	0,406	0,016	0,000
$C_{a\hat{c}} \times C_p$	-0,465	0,136	0,027	-0,206	0,051	0,016	-0,045	0,016	0,044
$C_{a\hat{c}} \times C_g$	-0,543	0,136	0,016	-0,202	0,051	0,017	-0,064	0,016	0,015
$C_p \times C_g$	0,367	0,136	0,054	**	**	**	**	**	**

* Ep : erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

coeficientes significativos a 90% de confiança;

** : não significativo a nível de 90% de confiança

Tabela A.4 Coeficientes de regressão estimados para o módulo de armazenamento (G' , Pa) de sistemas-modelos obtidos pelo planejamento experimental linear.

Fator	$G'(\omega_1)$			$G'(\omega_2)$			$G'(\omega_3)$		
	CR ¹	Ep ²	p	CR ¹	Ep ²	p	CR ¹	Ep ²	p
Média	0,239	0,007	0,000	2,693	0,075	0,000	9,022	0,181	0,000
Caç	-0,022	0,008	0,055	**	**	**	-0,437	0,194	0,088
Cp	0,042	0,008	0,006	0,299	0,080	0,021	0,826	0,194	0,013
Cg	0,201	0,008	0,000	1,923	0,080	0,000	5,481	0,194	0,000
C _{ac} XCaç	-0,018	0,008	0,088	**	**	**	**	**	**
C _{ac} XC _p	-0,039	0,008	0,008	-0,270	0,080	0,029	-0,588	0,194	0,039
C _{ac} XC _g	-0,030	0,008	0,020	-0,226	0,080	0,049	-0,684	0,194	0,025
C _p XC _g	0,029	0,008	0,023	**	**	**	**	**	**

¹CR: coeficientes da regressão; ²Ep: erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

**: não significativo a nível de 90% de confiança

coeficientes significativos a 90% de confiança

Tabela A.5 Coeficientes de regressão estimados para o módulo de dissipação (G'' , Pa) de sistemas-modelos obtidos pelo planejamento experimental linear.

Fator	$G''(\omega_1)$			$G''(\omega_2)$			$G''(\omega_3)$		
	CR ¹	Ep ²	P	CR ¹	Ep ²	p	CR ¹	Ep ²	p
Média	0,764	0,019	0,000	3,380	0,066	0,000	7,609	0,134	0,000
Cac	-0,051	0,020	0,068	-0,169	0,071	0,077	-0,329	0,144	0,084
Caç	-0,052	0,020	0,063	**	**	**	**	**	**
Cp	0,106	0,020	0,006	0,309	0,071	0,012	0,838	0,144	0,040
Cg	0,539	0,020	0,000	1,908	0,071	0,000	3,204	0,144	0,000
C _{ac} XC _p	-0,058	0,020	0,047	-0,205	0,071	0,040	-0,310	0,144	0,097
C _{ac} XC _g	-0,073	0,020	0,024	-0,232	0,071	0,030	-0,476	0,144	0,029

¹CR: coeficientes da regressão; ²Ep: erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

**: não significativo a nível de 90% de confiança

coeficientes significativos a 90% de confiança

Tabela A.6 Coeficientes de regressão estimados para a viscosidade complexa (η^* , Pa.s) de sistemas-modelos obtidos pelo planejamento experimental linear.

Fator	$\eta^*_{\omega_1} (R^2 \sim 0,877)$			$\eta^*_{\omega_2} (R^2 \sim 0,901)$			$\eta^*_{\omega_3} (R^2 \sim 0,910)$		
	CR ¹	Ep ²	p	CR ¹	Ep ²	p	CR ¹	Ep ²	p
Média	2,432	0,063	0,000	1,217	0,024	0,000	0,388	0,007	0,000
Cac	-0,191	0,068	0,048	-0,072	0,026	0,047	-0,018	0,008	0,080
Caç	-0,194	0,068	0,046	-0,065	0,026	0,064	-0,021	0,008	0,056
Cp	0,367	0,068	0,005	0,127	0,026	0,007	0,042	0,008	0,058
Cg	1,742	0,068	0,000	0,752	0,026	0,000	0,203	0,008	0,000
C _{ac} XC _p	-0,232	0,068	0,027	-0,103	0,026	0,016	-0,022	0,008	0,044
C _{ac} XC _g	-0,271	0,068	0,016	-0,101	0,026	0,017	-0,032	0,008	0,015
C _p XC _g	0,183	0,068	0,054	**	**	**	**	**	**

¹CR: coeficientes da regressão; ²Ep: erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

**: não significativo a nível de 95% de confiança

coeficientes significativos a 90% de confiança

Tabela A.7 Tabela ANOVA para o planejamento fatorial de 1ª ordem com 5 pontos centrais para o módulo de armazenamento.

a) frequência 0,05Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	1,499	7	0,214	46,34	1,93
Resíduo	0,134	29	0,005		
Falta de ajuste	0,126	25	0,005	2,56	3,82
Erro puro	0,008	4	0,002		
Total	1,633	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,918$

Coeficiente de correlação: 0,859

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 24$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

b) frequência 0,5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	128,2	4	32,04	110,6	2,14
Resíduo	9,274	32	0,290		
Falta de ajuste	8,437	28	0,301	1,44	3,82
Erro puro	0,837	4	0,209		
Total	137,4	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,933$

Coeficiente de correlação: 0,884

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 51$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

c) frequência 5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	1030	5	206	120	1,99
Resíduo	53,21	31	1,72		
Falta de ajuste	48,35	27	1,79	1,47	3,82
Erro puro	4,854	4	1,21		
Total	1083	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,951$

Coeficiente de correlação: 0,915

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 62$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

Tabela A.8 Tabela ANOVA para o planejamento fatorial de 1ª ordem com 5 pontos centrais para o módulo de dissipação

a) frequência 0,05Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	10,34	6	1,723	67,68	1,98
Resíduo	0,763	30	0,025		
Falta de ajuste	0,709	26	0,027	2,02	3,83
Erro puro	0,054	4	0,0135		
Total	11,101	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,931$

Coeficiente de correlação: 0,882

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_T)$ é maior $\cong 34$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

b) frequência 0,5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	125,5	5	25,09	117,3	1,99
Resíduo	6,63	31	0,214		
Falta de ajuste	5,98	27	0,221	1,36	3,82
Erro puro	0,65	4	0,163		
Total	132,1	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,950$

Coeficiente de correlação: 0,914

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_T)$ é maior $\cong 58$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

c) frequência 5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	370,5	5	74,10	123,8	1,99
Resíduo	18,55	31	0,598		
Falta de ajuste	15,90	27	0,589	0,89	3,82
Erro puro	2,65	4	0,664		
Total	389,1	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,952$

Coeficiente de correlação: 0,918

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_T)$ é maior $\cong 62$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

Tabela A.9 Tabela ANOVA para o planejamento fatorial de 1ª ordem com 5 pontos centrais para a viscosidade complexa

a) frequência 0,05Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	110,6	7	15,79	53,6	1,93
Resíduo	8,55	29	0,29		
Falta de ajuste	7,96	25	0,32	2,15	3,83
Erro puro	0,59	4	0,15		
Total	119,1	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,928$

Coeficiente de correlação: 0,977

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 27$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

b) frequência 0,5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	19,83	6	3,304	82,13	1,99
Resíduo	1,21	30	0,040		
Falta de ajuste	1,12	26	0,043	2,05	3,82
Erro puro	0,08	4	0,021		
Total	21,03	36			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,943$

Coeficiente de correlação: 0,901

O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 41$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

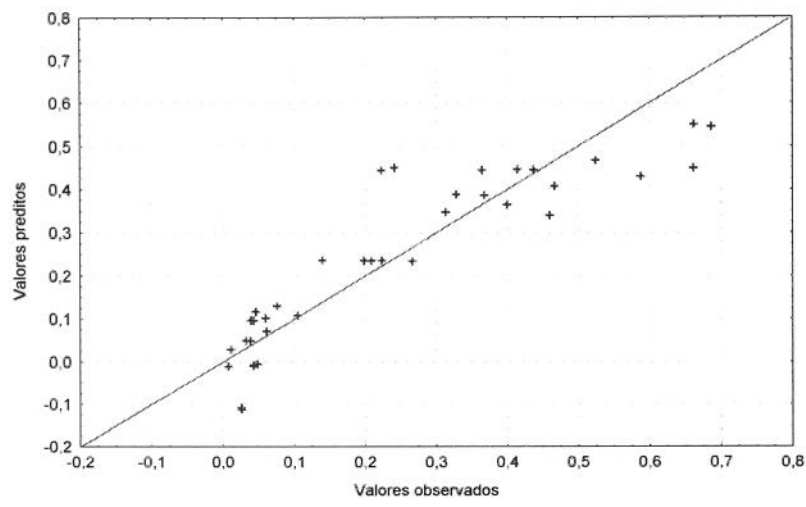
c) frequência 5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	1,529	6	0,245	493	1,98
Resíduo	0,016	30	0,001		
Falta de ajuste	0,001	26	0,000	0,15	3,82
Erro puro	0,0078	4	0,002		
Total	1,545	36			

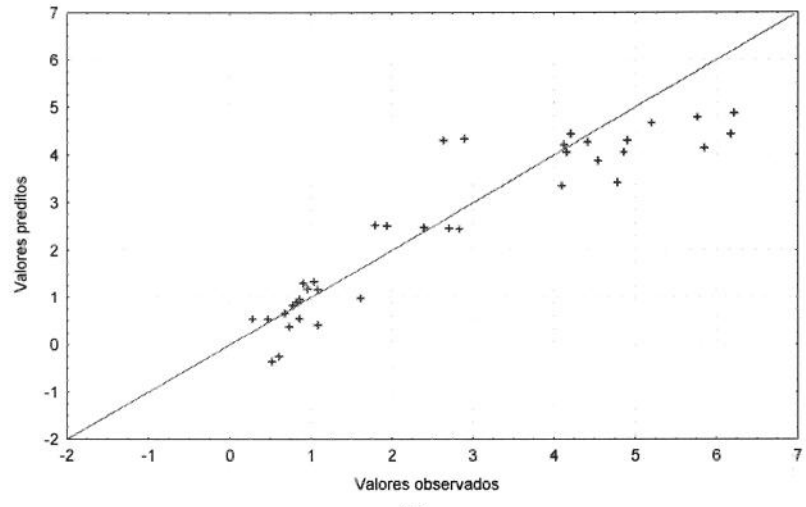
*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,947$

Coeficiente de correlação: 0,910

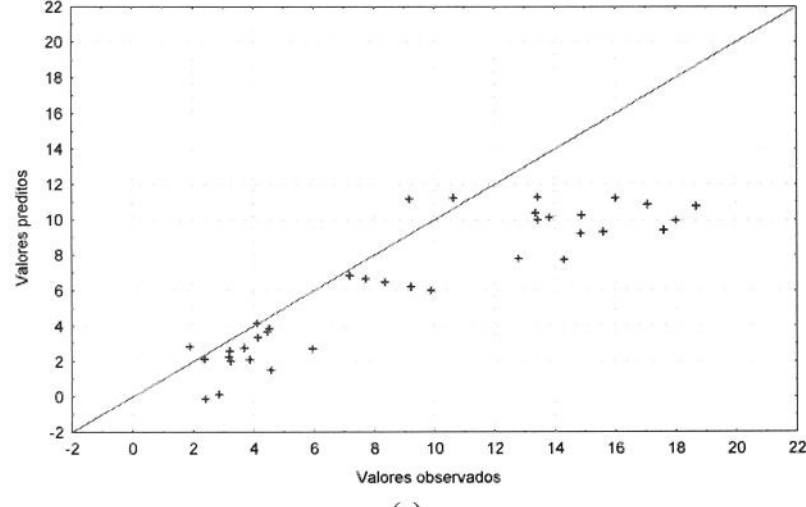
O $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O $F_{cal} (MQ_R/MQ_r)$ é maior $\cong 248$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.



(a)

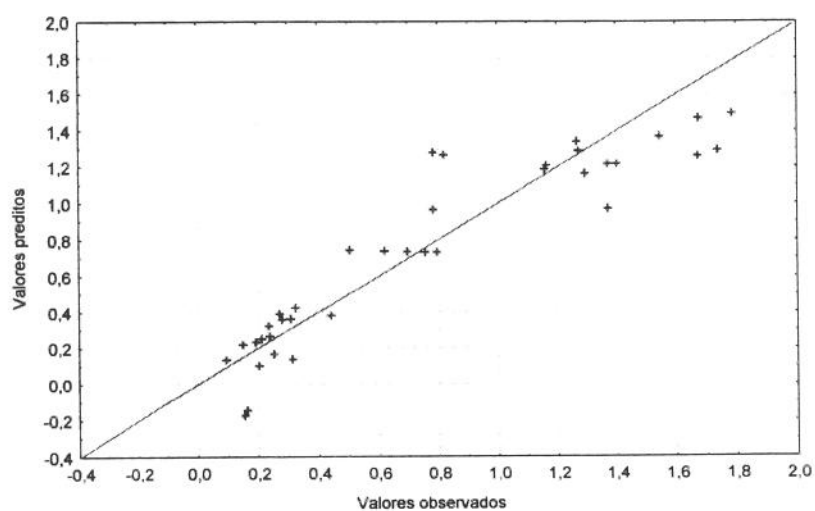


(b)

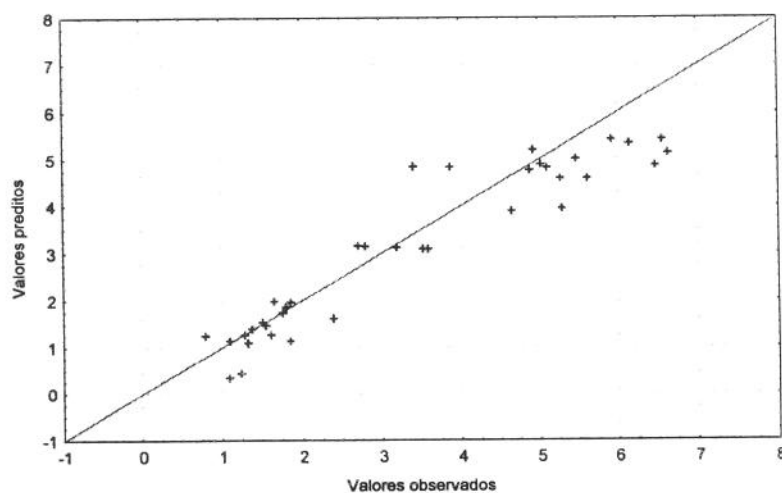
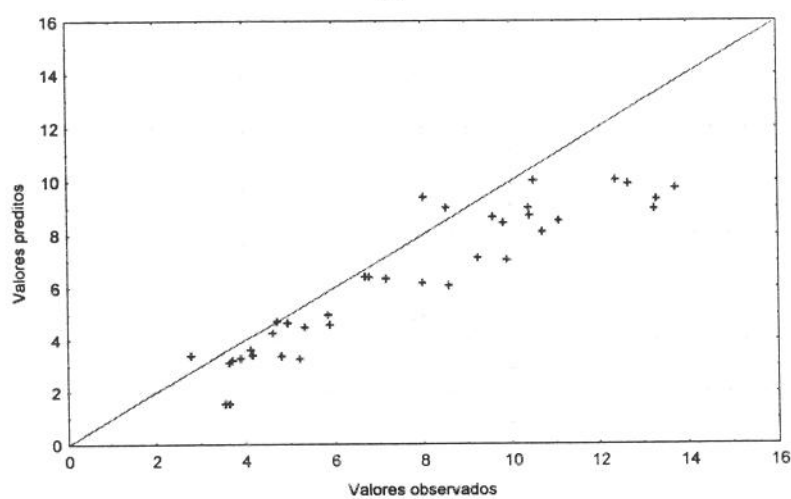


(c)

Figura A.1 Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo obtido para o módulo de armazenamento a) 0,05 Hz; b) 0,5 Hz; c) 5 Hz;



(a)



(c)

Figura A.2 Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo obtido para o módulo de dissipação a) 0,05 Hz; b) 0,5 Hz; c) 5 Hz;

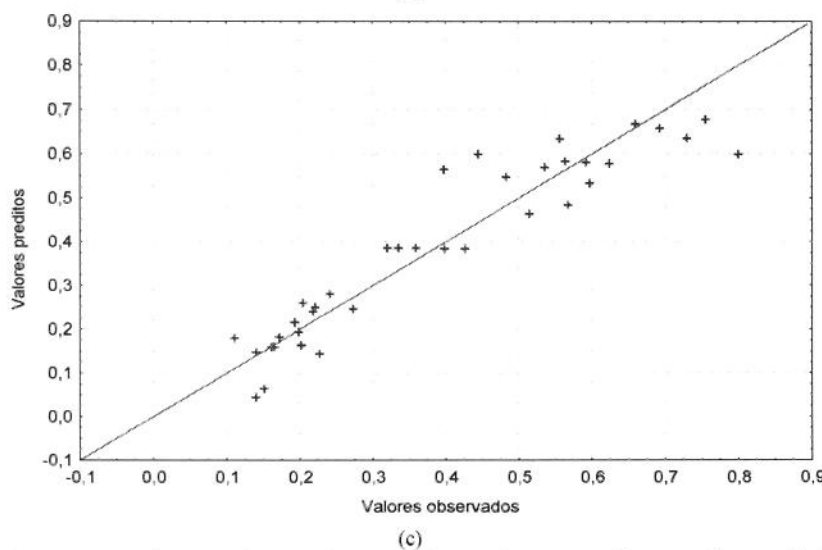
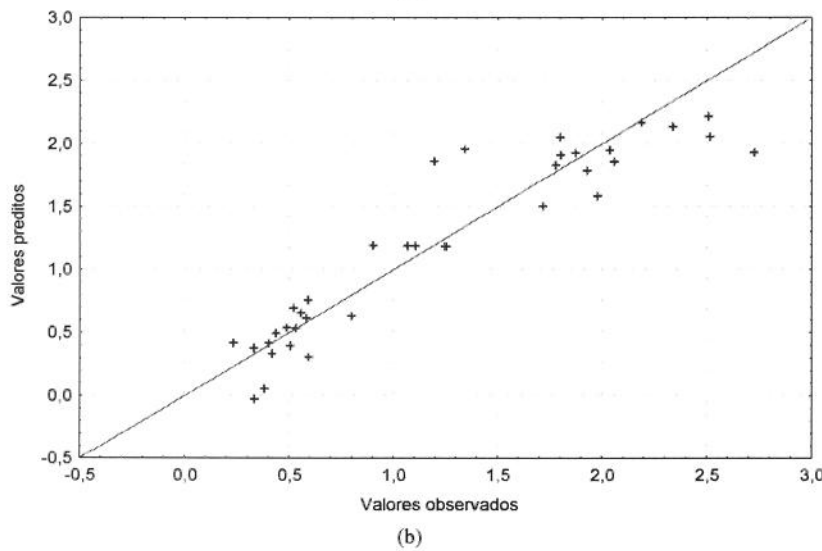
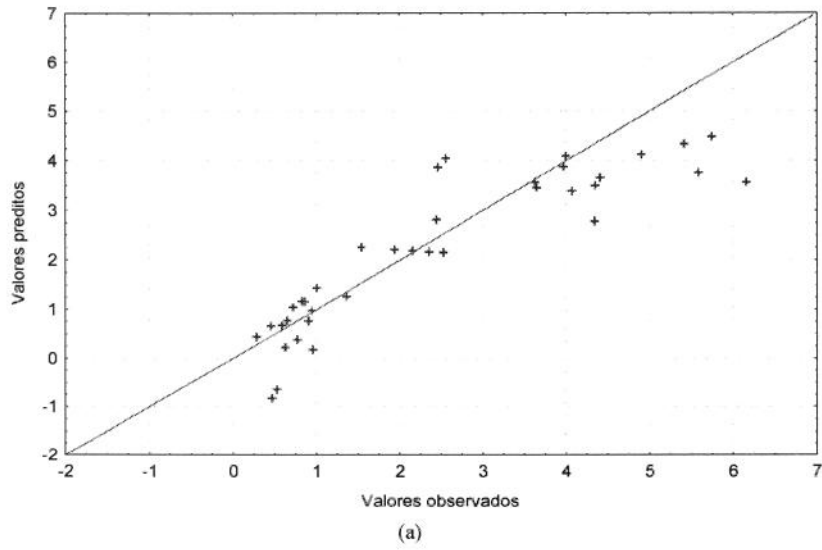


Figura A.3 Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo obtido para a viscosidade complexa a) 0,05 Hz; b) 0,5 Hz; c) 5 Hz;

A.2.4 Planejamento experimental de 2ª ordem com cinco pontos centrais

O planejamento experimental de 2ª ordem (configuração “estrela”) foi feito para comprovar o modelo com pontos axiais por mínimos quadrados. Para isto, foi realizado mais dez ensaios experimentais, totalizando 47.

A Tabela A.10 apresenta os ensaios realizados para a obtenção do planejamento de 2ª ordem com 5 pontos centrais, tendo como respostas as propriedades reológicas (índice de consistência e viscosidade complexa em três valores de frequências diferentes).

Após a realização desses experimentos foram obtidos os efeitos dos fatores e suas interações sobre a pseudoplasticidade do sistemas e a viscosidade complexa, mostrados nas Tabelas A.11 e A.12 e os coeficientes dos modelos empíricos apresentados nas Tabelas A.13 e A.14.

Nas Tabelas A.13 e A.14 são mostradas as análises de variância para o planejamento experimental quadrático na verificação da preditibilidade dos modelos obtidos.

Nos modelos obtidos para o planejamento experimental de 2ª ordem obteve-se bons coeficientes de correlação, porém menores que os apresentados para as equações obtidas pelo planejamento experimental linear. Além disso, o $F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP})$ é maior que F_{tab} no nível de confiança de 90%. Isto indica que há evidência de falta de ajuste e apesar da regressão ser significativa ($F_{cal} (MQ_R/MQ_f) > 10$ vezes F_{tab}) os modelos empíricos obtidos são inadequados para a faixa de concentração estudada das variáveis independentes (ácido, açúcar, pectina, goma e sais).

Tabela A.10 Resultados de um planejamento fatorial de 2ª ordem para estudar o efeito dos fatores sobre as propriedades reológicas de sistemas-modelo de fruta

Ensaio nº	Cac	Caç	Cp	Cg	Cs	n	$\eta^*(\omega_1)$ (Pa.s)	$\eta^*(\omega_2)$ (Pa.s)	$\eta^*(\omega_3)$ (Pa.s)
1	-	-	-	-	-	0,523	0,643	0,437	0,171
2	+	-	-	-	-	0,539	0,623	0,418	0,160
3	-	+	-	-	-	0,517	0,902	0,572	0,198
4	+	+	-	-	-	0,571	0,467	0,334	0,139
5	-	-	+	-	-	0,556	0,852	0,554	0,220
6	+	-	+	-	-	0,543	0,942	0,581	0,217
7	-	+	+	-	-	0,556	0,999	0,589	0,241
8	+	+	+	-	-	0,534	0,951	0,593	0,226
9	-	-	-	+	-	0,384	3,623	1,801	0,535
10	+	-	-	+	-	0,382	4,404	2,057	0,623
11	-	+	-	+	-	0,377	4,347	2,036	0,592
12	+	+	-	+	-	0,382	2,440	1,716	0,514
13	-	-	+	+	-	0,399	5,584	2,513	0,729
14	+	-	+	+	-	0,389	5,409	2,337	0,693
15	-	+	+	+	-	0,429	4,899	2,186	0,659
16	+	+	+	+	-	0,454	2,458	1,195	0,397
17	-	-	-	-	+	0,557	0,450	0,330	0,140
18	+	-	-	-	+	0,577	0,270	0,231	0,111
19	-	+	-	-	+	0,550	0,585	0,401	0,164
20	+	+	-	-	+	0,550	0,523	0,381	0,151
21	-	-	+	-	+	0,564	0,714	0,486	0,193
22	+	-	+	-	+	0,561	0,821	0,522	0,204
23	-	+	+	-	+	0,498	1,361	0,798	0,272
24	+	+	+	-	+	0,563	0,769	0,505	0,201
25	-	-	-	+	+	0,368	4,063	1,928	0,596
26	+	-	-	+	+	0,401	2,549	1,341	0,444
27	-	+	-	+	+	0,390	3,641	1,776	0,482
28	+	+	-	+	+	0,377	4,337	1,976	0,566
29	-	-	+	+	+	0,392	6,154	2,724	0,800
30	+	-	+	+	+	0,400	5,744	2,506	0,755
31	-	+	+	+	+	0,413	3,994	1,796	0,555
32	+	+	+	+	+	0,399	3,967	1,870	0,563
33	$-\alpha$	0	0	0	0	0,459	1,958	1,073	0,356
34	$+\alpha$	0	0	0	0	0,444	1,801	1,012	0,344
35	0	$-\alpha$	0	0	0	0,462	1,730	0,959	0,335
36	0	$+\alpha$	0	0	0	0,440	2,083	1,177	0,372
37	0	0	$-\alpha$	0	0	0,419	1,538	0,862	0,266
38	0	0	$+\alpha$	0	0	0,478	3,129	1,504	0,482
39	0	0	0	$-\alpha$	0	0,753	0,085	0,077	0,048
40	0	0	0	$+\alpha$	0	0,313	17,82	6,058	1,449
41	0	0	0	0	$-\alpha$	0,454	1,851	1,002	0,331
42	0	0	0	0	$+\alpha$	0,470	1,871	1,027	0,356
43(c)	0	0	0	0	0	0,453	2,350	1,245	0,398
44(c)	0	0	0	0	0	0,435	2,523	1,252	0,426
45(c)	0	0	0	0	0	0,455	1,932	1,066	0,335
46(c)	0	0	0	0	0	0,458	1,536	0,990	0,319
47(c)	0	0	0	0	0	0,448	2,154	1,106	0,358

Onde n: índice de comportamento de escoamento (lei da potência); η^* : viscosidade complexa; ω : frequência; os subíndices 1, 2 e 3 da frequência referem-se os valores 0,05 Hz, 0,5Hz e 5 Hz, respectivamente.

(c): ponto central; $\alpha \pm 2,38$; C: concentração, ac: ácido, aç: açúcar, p: pectina, g: guar e s:sais.

Tabela A.11 Efeitos dos fatores e de suas interações sobre a pseudoplasticidade (n , lei da potência) calculados para o planejamento experimental de 2ª ordem

Fator	Efeito	Erro puro	p
Média	0,451	0,004	0,000
Cac (L)	0,006	0,003	0,099
Cp (L)	0,016	0,003	0,004
Cg (L)	-0,160	0,003	0,000
Cg (Q)	0,030	0,002	0,000
Cs (Q)	0,005	0,002	0,098
CaçxCg	0,011	0,003	0,024
CaçxCs	-0,012	0,003	0,026
CpXCg	0,015	0,003	0,010
CpXCs	-0,011	0,003	0,025
CgXCs	-0,009	0,003	0,047

O coeficiente p, que indica qual efeito é estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela A.12 Efeitos dos fatores e de suas interações sobre o η^* (Pa.s) calculados para o planejamento experimental de 2ª ordem.

Fator	$\eta^*(\omega_1)$			$\eta^*(\omega_2)$			$\eta^*(\omega_3)$		
	Efeito	Ep*	P	Efeito	Ep*	p	Efeito	Ep*	P
Média	1,943	0,169	0,000	1,072	0,064	0,000	0,360	0,019	0,000
Cac (L)	-0,300	0,117	0,062	-0,114	0,044	0,061	**	**	**
Cp (L)	0,717	0,117	0,003	0,258	0,044	0,004	0,085	0,013	0,003
Cg (L)	4,521	0,117	0,000	1,768	0,044	0,000	0,454	0,013	0,000
Cg (Q)	2,268	0,111	0,000	0,650	0,042	0,000	0,127	0,012	0,000
Cs (Q)	-0,239	0,111	0,097	**	**	**	**	**	**
CaçxCp	-0,465	0,136	0,027	-0,206	0,051	0,015	-0,045	0,016	0,044
CaçxCg	-0,543	0,136	0,016	-0,202	0,051	0,017	-0,064	0,016	0,015
CpXCg	0,367	0,136	0,054	**	**	**	**	**	**

*Ep: erro puro; frequências: $\omega_1 = 0,05\text{Hz}$; $\omega_2 = 0,5\text{Hz}$; $\omega_3 = 5\text{Hz}$

coeficientes significativos a 90% de confiança;

** : não significativo a nível de 90% de confiança

Tabela A.13 ANOVA para o planejamento experimental de 2ª ordem da pseudoplasticidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	0,298	10	0,030	115,24	2,29
Resíduo	0,009	36	0,000		
Falta de ajuste	0,009	32	0,000	35,16	2,04
Erro puro	0,000	4	0,000		
Total	0,307	46			

*F_{tabelado} com 90% de confiança

% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,971$

Coeficiente de correlação: 0,944

O F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP}) é maior que F_{tab} ao nível de confiança de 95%

O F_{cal} (MQ_R/MQ_T) é maior $\cong 50$ vezes que o F_{tab} no nível de confiança de 95%.

Tabela A.14 Tabela ANOVA para o planejamento fatorial de 2ª ordem da viscosidade complexa

a) frequência 0,05Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	315,86	8	39,48	32,07	1,83
Resíduo	46,78	38	1,23		
Falta de ajuste	46,18	34	1,36	9,19	2,04
Erro puro	0,59	4	0,15		
Total	362,64	46			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,871$

Coeficiente de correlação: 0,772

O F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP}) é maior que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O F_{cal} (MQ_R/MQ_T) é maior $\cong 17$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

b) frequência 0,5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	42,28	6	7,05	74,76	1,87
Resíduo	3,77	40	0,09		
Falta de ajuste	3,69	36	0,10	5,12	2,04
Erro puro	0,08	4	0,02		
Total	46,05	46			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,918$

Coeficiente de correlação: 0,855

O F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP}) é maior que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O F_{cal} (MQ_R/MQ_T) é maior $\cong 39$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

c) frequência 5Hz

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão	2,80	5	0,56	947,34	2,84
Resíduo	0,02	41	0,00		
Falta de ajuste	0,02	37	0,00	0,22	2,04
Erro puro	0,01	4	0,00		
Total	2,82	46			

*F_{tabelado} com 90% de confiança% variação explicação (R^2) : $SQ_R/SQ_T = 0,992$

Coeficiente de correlação: 0,893

O F_{cal} (MQ_{FA}/MQ_{EP}) é menor que F_{tab} ao nível de confiança de 90%,O F_{cal} (MQ_R/MQ_T) é maior $\cong 333$ vezes que o F_{tab} ao nível de confiança de 90%.

ANEXO 3

A.3.1 Determinação de Ácidos e Açúcares por Cromatografia (HPLC)

A.3.1.1. Determinação de Açúcares

Na determinação de açúcares (sacarose, glicose e frutose) foi usada pré-coluna e coluna de troca iônica SHODEX SUGAR KS 810 (8 x 300 mm), fase móvel água. Na identificação e quantificação das amostras foi construída curva de calibração com soluções padrão de sacarose, glicose e frutose (Merck, p.a.).

O sistema HPLC usado é constituído por:

- injetor automático Varian 9095;
- Bomba ternária Varian 9010;
- Forno Spark Holland 99;
- Detector de índice de refração R14;
- Software para aquisição e processamento de dados: Millenium Chromatography Manager – Waters;
- Pré-coluna e coluna Shodex Sugar SC1011 (8x300mm).

A pré-coluna e a coluna foram conectadas em série seguindo as condições padrão de uso.

A.3.1.1.1 Preparo da Fase Móvel

O critério básico para análise dos açúcares em HPLC é a solubilidade da fase móvel. A fase móvel utilizada foi água ultra pura obtida de um sistema de purificação compacto Milli-Q Plus. A fase móvel foi degaseificada em banho ultrasom Eurosonick modelo SX-à vácuo durante 1 hora. O fluxo do eluente, a água, foi aumentado lentamente até atingir 0,3 mL/min. O sistema foi deixado com a fase móvel até conseguir estabilização do detector índice de refração (RI) monitorado pela linha de base do software Millenium.

A.3.1.2 Curva de Calibração

Na construção da curva de calibração foi preparada inicialmente a solução padrão de glicose, frutose e sacarose; na concentrações de 10 %. Em seguida, essa solução foi diluída obtendo uma nova solução padrão de concentração conhecida e assim sucessivamente até obter um total de sete soluções-padrão, que posteriormente foram

submetidas à análise cromatográfica. A curva de calibração obtida para cada padrão foi utilizada na identificação e quantificação das amostras. Os tempos de retenção para sacarose, glicose e frutose são mostrados na Tabela A.6.1

A.3.1.3 Preparação das amostras

As amostras de polpa de frutas foram diluídas em água Milli-Q com concentração conhecida e posteriormente filtradas em papel filtro MilliPore 0,45 µm. As amostras foram diluídas para uma concentração de 10%, com exceção do açaí que foi injetado sem diluição. Nessa concentração as amostras estavam dentro da faixa da curva de calibração, para a quantificação de açúcares. As amostras foram injetadas na coluna nas seguintes condições de operação:

- Temperatura ambiente: 22-24°C;
- Temperatura do forno: 80°C;
- Temperatura do detector de índice de refração (RI): 45°C;
- Volume de injeção: 98 µl;
- Fluxo do eluente 0,3ml/min

As amostras foram identificadas, e quantificadas utilizando um software Millenium de aquisição e processamento de dados através da integração dos picos obtidos, tendo como base a curva padrão.

A.3.2 Determinação de Ácidos

Na determinação de ácidos orgânicos predominantes nas polpas de frutas foi usada pré-coluna e coluna de troca iônica Aminex HPX-87C (300 x 7,8mm), fase móvel solução de ácido sulfúrico 4 mM. Um cromatógrafo modelo Varian 9010, constituído de um sistema de bombeamento de solvente ternário e válvula injetora foi utilizado no módulo ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 210nm.

A identificação dos principais ácidos orgânicos das polpas de frutas foi feita no cromatógrafo com base no tempo de retenção da coluna e no perfil dos espectros através da comparação com os padrões. Na quantificação das amostras foi construída curva de calibração com soluções padrão de ácido succínico, málico, oxálico, cítrico e acético (solução padrão I) e ácido tartárico e fumárico (solução padrão II).

A.3.2.2 Preparo da Fase Móvel

Solução diluída de ácido sulfúrico 4 mM (merck p.a) foi utilizada como fase móvel. A água empregada no preparo das soluções foi obtida através de sistema de purificação e filtração MilliPore. O eluente foi filtrado em sistema Millipore de filtração à vácuo, utilizando membranas 0,22 µm (millipore) e degaseificado em ultrassom durante 40 minutos anteriormente à utilização.

A.3.2.3 Preparo da Curva Padrão

Duas soluções- padrão: solução padrão I (ácido succínico, málico, oxálico, cítrico e acético) e solução padrão II (ácido tartárico e fumárico) foram preparadas para a construção da curva de calibração. As soluções foram preparadas diluindo-se as soluções “estoque” Padrão I e Padrão II no eluente. As amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e em seguida injetadas (25 µL), em duplicata, no cromatógrafo.

O intervalo de concentrações de ácidos padrão usados na construção da curva de calibração são mostrados na Tabela 6.A.2. Essas curvas obtidas para cada padrão foram utilizadas na identificação e quantificação das amostras.

A.3.2.4 Preparo das amostras

As amostras de polpa de frutas foram diluídas no eluente, de modo que a concentração final estivesse dentro da faixa utilizada na construção da curva-padrão, e posteriormente foram filtradas em papel filtro MilliPore 0,45 µm. As amostras foram injetadas na coluna Aminex HPX – 87C nas seguintes condições de operação:

- Temperatura ambiente: 22-24°C;
- Detector ultravioleta (UV): comprimento de onda 210 nm;
- Volume de injeção: 25 µl;
- Fluxo do eluente 0,6ml/min

A eluição das amostras foi realizada com solução diluída de ácido sulfúrico com um fluxo de 0,6 mL/min. O processo foi realizado a 210nm num monitor de UV conectado a coluna. As amostras foram identificadas e quantificadas.

A.3.3 Tratamento dos dados

As curvas obtidas para cada ácido padrão (área do cromatograma em função da concentração do ácido) foram usadas para quantificar os ácidos predominantes nas diversas polpas de frutas analisadas.

Inicialmente, os ácidos orgânicos presentes nas polpas de frutas foram identificados através da comparação entre os cromatogramas obtidos para os ácidos-padrão e para polpa de fruta. Em seguida, utilizando as equações lineares obtidas para as curvas de calibração determinou-se a quantidade do ácido orgânico presente na amostra.

A.3.4 Resultados cromatografia

A) Curvas padrões (Sacarose, Glicose e frutose)

A curva de calibração foi obtida relacionando concentrações dos açúcares e área do cromatograma obtida para os padrões glicose, frutose e sacarose. Vários tipos de ajustes foram testados para obter a melhor quantificação das amostras, sendo que o ajuste quadrático foi o que apresentou melhores resultados.

A Tabela A.3.1 mostra o tempo de retenção através da injeção dos padrões nas concentrações de 0,05 – 3,0%.

Tabela A.3.1 Tempo de retenção (t_R) dos padrões obtidos através da injeção no sistema cromatográfico líquido (HPLC)

Padrão	Peso Molecular	Tempo de retenção (min)
Sacarose	342,31	22,817
Glicose	180,16	26,650
Frutose	180,16	31,617

$$[\text{sacarose}] (\%) = (-1,57 \cdot 10^6) \cdot x^2 + 2,13 \cdot 10^7 \cdot x + 1,32 \cdot 10^6 \quad R^2 = 0,989$$

$$[\text{glicose}] (\%) = (-1,51 \cdot 10^6) \cdot x^2 + 1,95 \cdot 10^7 \cdot x + 1,01 \cdot 10^6 \quad R^2 = 0,995$$

$$[\text{sacarose}] (\%) = (-4,67 \cdot 10^5) \cdot x^2 + 2,27 \cdot 10^7 \cdot x + 1,55 \cdot 10^6 \quad R^2 = 0,996$$

onde x é a área do cromatograma.

As Figuras A.3.1 – A.3.3 ilustram as curvas de calibração obtidas a partir dos cromatogramas para a solução padrão de sacarose, glicose e frutose.

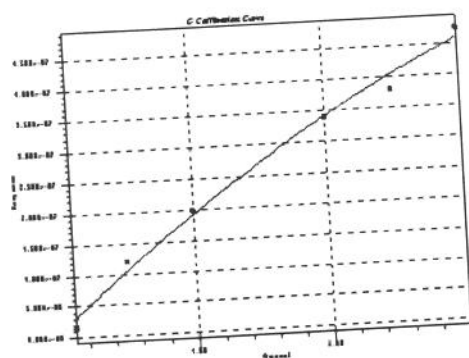


Figura A.3.1 Curva de calibração para glicose. Coluna: Shodex Sugar KS 810. Fase móvel: água Milli-Q; Fluxo 0,3 mLmin⁻¹.

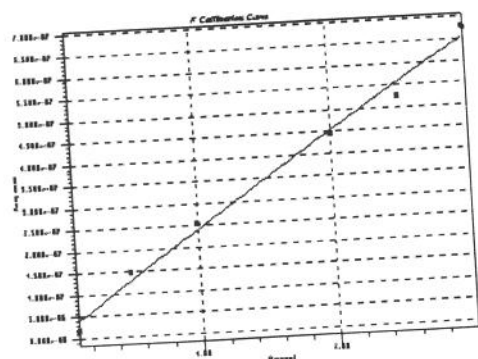


Figura A.3.2 Curva de calibração para frutose. Coluna: Shodex Sugar KS 810. Fase móvel: água Milli-Q; Fluxo 0,3 mLmin⁻¹.

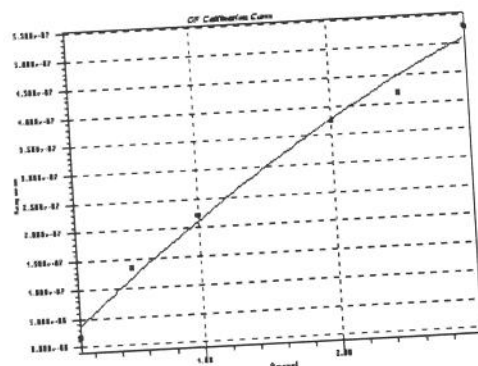


Figura A.3.3 Curva de calibração para sacarose. Coluna: Shodex Sugar KS 810. Fase móvel: água Milli-Q; Fluxo 0,3 mLmin⁻¹.

$$[\text{ácido succínico}] (\%) = 4 \cdot 10^9 \cdot \text{área de cromatograma} - 2,78 \cdot 10^5 \quad R^2 = 0,998$$

$$[\text{ácido acético}] (\%) = 4 \cdot 10^9 \cdot \text{área de cromatograma} - 2,98 \cdot 10^5 \quad R^2 = 0,998$$

$$[\text{ácido fumárico}] (\%) = 9 \cdot 10^{11} \cdot \text{área de cromatograma} + 5,46 \cdot 10^4 \quad R^2 = 0,993$$

A.NEXO 4

A.4.1 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Alguns exemplos de gráficos para a obtenção de viscosidade intrínseca de sistemas modelos e soro de polpa de fruta.

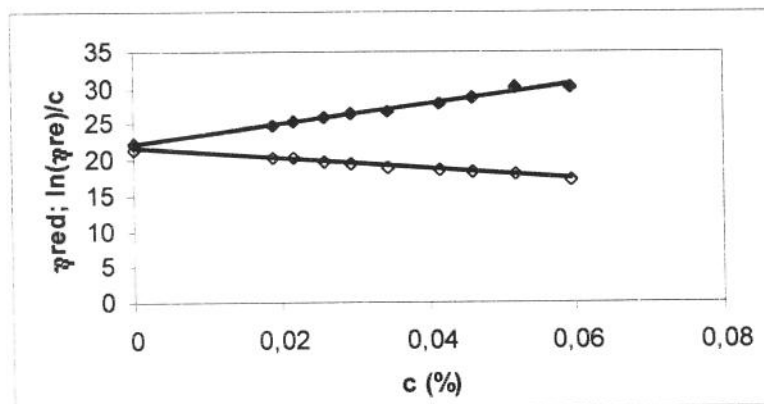


Figura 6.A.7 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma xantana em soro de polpa de cajú

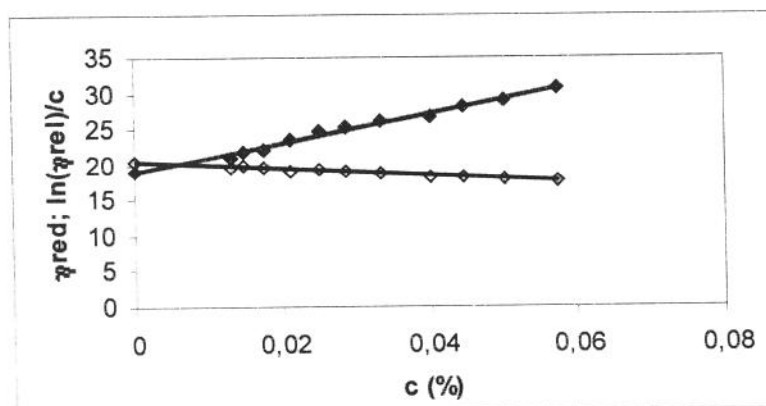


Figura 6.A.8 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma xantana em soro de polpa de melão

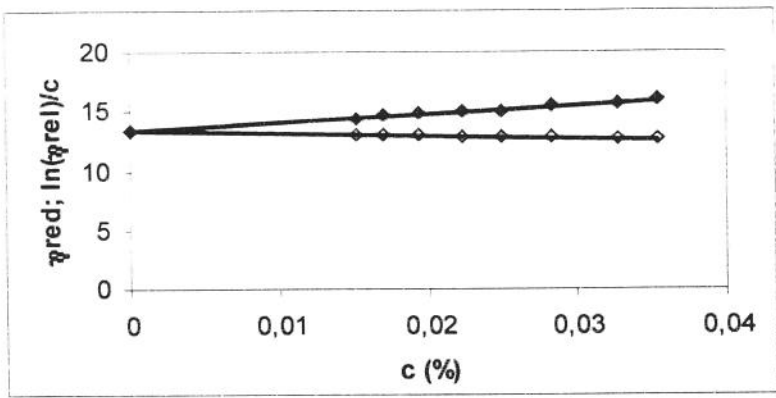


Figura 6.A.9 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma xantana em soro de polpa de uva

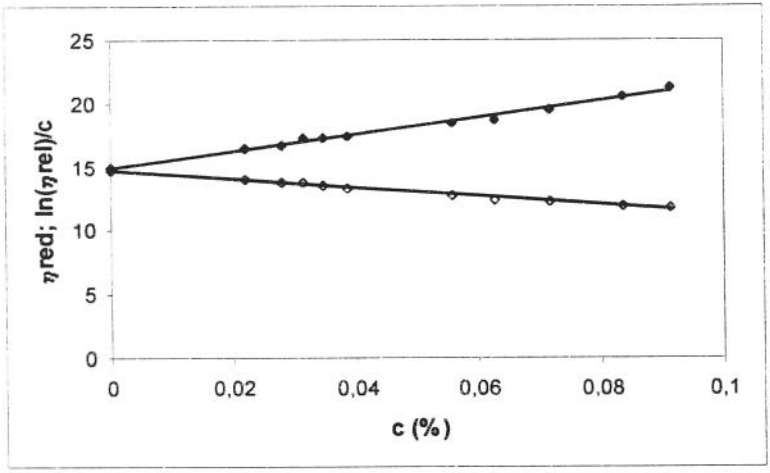


Figura 6.A.10 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma guar em soro de polpa de pitanga

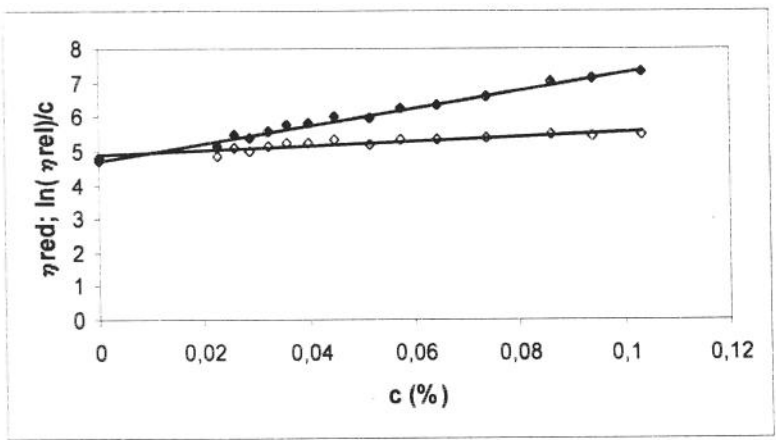


Figura 6.A.11 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma guar em soro de polpa de melão

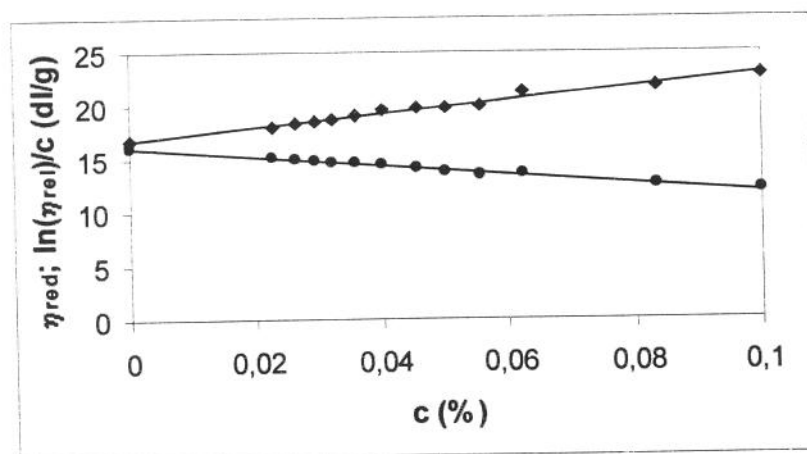


Figura 6.A.12 Análises de Huggins (símbolos sólido) e Kraemer (símbolos abertos) para goma guar em soro de polpa de melão

