



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Departamento de Engenharia de Alimentos

**Caracterização de suspensões e géis de amido de amarantho:
efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades
reológicas e térmicas.**

Luciana Brito Pereira

Engenheira de Alimentos, 2001 (UNESP)

Prof^a. Dr^a. Florencia Cecilia Menegalli

Orientadora

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

- Campinas/SP, Abril de 2004 -

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Membro – DEA / FEA/ UNICAMP

Profa. Dra. Fernanda Collares
Membro – DTA / FEA/ UNICAMP

Prof. Dr. Javier Tellis Romero
Membro – DETA / UNESP

Vivemos com o que recebemos, mas
marcamos a vida com o que damos.

Winston Churchill

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

(anônimo)

A força não provém da capacidade física
e sim de uma vontade indomável.

Gandhi

Observa, o que fazes do tempo e vale-te dele para instalar
bondade e compreensão, discernimento e equilíbrio, em ti mesmo,
porque o dia que deixas passar, vazio e inútil, é, realmente,
um tesouro perdido que não mais voltará.

Emmanuel (Chico Xavier)

Dedico este trabalho:

A minha família, a base de tudo que faço
em especial a meus pais, minha eterna gratidão
e meu querido Le, meu amor e companheiro das
alegrias e dissabores de todas as horas.

AGRADECIMENTOS

À Deus, origem e força para tudo.

À Faculdade de Engenharia de Engenharia de Alimentos por tornar possível a realização deste trabalho.

À professora Florencia Cecilia Menegalli pela orientação, dedicação e valorosas correções durante todas as etapas deste trabalho, meu muito obrigado.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado.

À Embrapa Cerrados pelo fornecimento do grão de “*Amaranthus cruentus*”.

Aos membros da Banca examinadora, Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha, Profa. Dra. Fernanda Collares e Prof. Dr. Javier Tellis Romero, pela atenção e correções que contribuíram no enriquecimento deste trabalho. Em especial a Rosi, que se esteve presente neste trabalho desde a sua fase inicial, com contribuições significativas e conselhos valorosos em momentos decisivos.

À minha irmã Tati, que dividiu comigo as pequenas alegrias e angustias diárias do primeiro ano de mestrado e, depois mesmo distante, como meus pais e irmão Marcel, estiveram sempre comigo em coração.

À meus familiares, em especial minhas queridas avós Adelina e Maria, tios e primos, que mesmo distantes, estiveram sempre presentes durante mais essa conquista, meu eterno amor.

Aos professores e funcionários da FEA, que possibilitaram durante este período a existência de muitos momentos agradáveis, que fazem hoje parte da minha história.

À técnica do Laboratório de Engenharia de Processos, Joyce, pela ajuda e à auxiliar, Ana, pela ajuda, companhia e amizade durante toda a etapa experimental deste trabalho.

Aos amigos Leila, Ana Braga e Ângelo, meu muito obrigada pela companhia e ajuda durante todo o tempo que passamos juntos no laboratório e na salinha.

Aos amigos Nirce, Camila, Ângela, Lizi, Cristh, Jacqueline, César, Paulo, Maristela, Sueli, Ediméia e Juliana meu muito obrigada. Ficam agora as lembranças dos momentos felizes vividos.

À Eli, que conheci aqui na Unicamp e, que de companheira nos grupos de estudo das disciplinas na fase inicial do mestrado, aos poucos eu passei a admirar como pessoa e logo encontrei nela a amiga com quem dividi minhas maiores alegrias, busquei o apoio decisivo nos momentos difíceis e posso dividir hoje os pequenos acontecimentos do meu cotidiano e planos futuros.

Ao Alexandre, em quem tive um amigo sempre presente durante o primeiro ano de mestrado, seja nos longos telefonemas ou nas ajudas precisas durante os finais de semana e, depois do casamento, o companheiro sempre presente com quem sempre posso dividir tudo. Obrigada pelo amor, carinho, companheirismo e paciência.

Dedico ainda este trabalho aos meus professores da UNESP, onde obtive a base de todos os conhecimentos de engenharia de alimentos e despertaram em mim o interesse pela pesquisa, indispensáveis à realização deste trabalho.

À todos que direta ou indiretamente tornaram possível o cumprimento de mais esta etapa.

TESE DE MESTRADO

Autora: Luciana Brito Pereira

Orientadora: Prof^ª Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Título: Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas.

Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA – UNICAMP

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento reológico de suspensões de amido de amaranto para espécie *Amaranthus Cruentus*, variedade BRS Alegria, cultivada no Brasil pela Embrapa Cerrados, através de ensaios estacionários e oscilatórios, determinar as propriedades físico-químicas e térmicas de suspensões de amido de amaranto, bem como o efeito da adição de solutos como sacarose e NaCl no comportamento reológico e térmico de suspensões com diferentes concentrações de amido de amaranto.

O isolamento do amido do grão foi realizado pela técnica de moagem úmida e posterior secagem por liofilização. O amido foi caracterizado pela determinação da sua composição química e propriedades como: poder de inchamento, solubilidade, além do tamanho, formato e constituição morfológica do grão de amido através de ensaios de microscopia de varredura eletrônica.

O efeito da concentração de amido (5, 10 ou 15%), sacarose (2,5; 14 ou 25,5%) ou NaCl (1; 5,5 ou 10%) na gelatinização de suspensões de amido de amaranto foi estudado por calorimetria diferencial de varredura (em calorímetro da TA Instruments, modelo 2920, à taxa de 10°C/min) e ensaios de gelatinização em um reômetro de tensão controlada, (Carrimed, modelo CSL² 500), utilizando uma geometria de cone/placa e taxa de aquecimento de 2°C/min. Em ambos os equipamentos, observou-se que a adição de sal, açúcar ou amido na suspensão retardou o processo de gelatinização. Nas condições analisadas, a concentração de soluto teve um efeito mais significativo sobre as temperaturas de gelatinização do que a concentração de amido. Um comportamento inverso foi observado com relação à entalpia de gelatinização.

Suspensões previamente gelatinizadas (em um banho térmico a 90°C por 2 minutos) de amido de amaranto, adicionadas ou não de sacarose ou NaCl foram caracterizadas reologicamente através de ensaios estacionários (curvas de escoamento) e oscilatórios (espectros mecânicos).

As suspensões gelatinizadas de amido de amaranto se comportaram como fluidos não newtonianos, pseudoplásticos, com uma pequena tensão residual e comportamento reopético com o tempo de cisalhamento, o qual acentuou-se com o aumento da concentração de amido no sistema. Tal comportamento não foi verificado para os géis com 5% de amido, que se comportaram de modo levemente tixotrópico durante os ensaios estacionários a 30°C no reômetro sob taxas de deformação entre 0 e 300 s⁻¹.

O aumento da concentração de amido ou soluto (sacarose ou NaCl) levou a um aumento da viscosidade e dos valores de G' e G'' nas suspensões de amido, as quais foram classificadas como géis fracos, com base nos espectros mecânicos apresentados.

O efeito da temperatura nos ensaios estacionários foi determinado através da obtenção de curvas de escoamento nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C das suspensões gelatinizadas de amido (sem adição de soluto), quando observou-se que a dependência da viscosidade com a temperatura foi satisfatoriamente descrita pela equação de Arrhenius. Com relação ao efeito da temperatura nos ensaios oscilatórios, observou-se que o aumento da temperatura, de 10 para 50°C, levou a uma diminuição dos valores de G' e G'' para as suspensões gelatinizadas de amido com ou sem adição de soluto.

O modelo reológico que melhor representou a relação entre os dados de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) obtidos experimentalmente foi o Herschel-Bulkley, no entanto, o modelo Lei de Potência apresentou também um bom ajuste aos dados experimentais, podendo ser utilizado satisfatoriamente no projeto de equipamentos. Com relação aos ensaios oscilatórios, verificou-se que o modelo de Maxwell generalizado com cinco elementos ajustou-se muito bem aos dados obtidos experimentalmente para G', G'' em função da frequência.

Palavras-chave: *Amaranthus cruentus*, amido, reologia, calorimetria, microscopia eletrônica de varredura, viscosidade, estruturação, gelatinização e geleificação, pseudoplástico, tixotrópico, reopético.

MASTER DEGREE THESIS

Author: Luciana Brito Pereira

Supervisor: Prof^a Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Title: Characterisation of gelatinised suspensions of amaranth starch: effect of the sucrose or NaCl addition in the rheological and thermal properties.

Department of Food Engineering – FEA – UNICAMP

Abstract

The objective of this study was to evaluate by stationary and oscillatory rheological experiments the rheological behaviour of amaranth starch suspensions, obtained from *Amaranthus Cruentus* specie, variety BRS Alegria, cultivated in Brazil by “Embrapa Cerrados”, determine the physicochemical and thermal properties of amaranth starch suspensions, and the influence of starch concentrations and solutes addition (sucrose and NaCl) on the system rheological and thermal behaviour.

The starch was isolated from the seed using the wet-milling methodology and then freeze-dried. The starch was characterised by the determination of its chemical composition and properties as: swelling power, solubility, besides the size, format and morphologic constitution of the grain of starch, obtained by Differential Scanning Calorimetry (D.S.C.).

The effect of the starch (5, 10 or 15%), sucrose (2,5; 14 or 25,5%) or NaCl (1; 5,5 or 10%) concentrations in the amaranth starch suspensions gelatinization was studied by D.S.C. (in a TA Instruments calorimeter, model 2920, with a rate of 10°C/minute) and with gelatinization experiments in a control stress rheometer (Carrimed, model CSL² 500) using a cone/plate geometry and a rate of 2°C/minute. In both equipments it was observed that the salt, sugar or starch addition retarded the process of gelatinization. In the analysed conditions, the solute concentration had a stronger effect on gelatinization temperatures than the starch concentration. The opposite was verified with respect to the gelatinization enthalpy response.

Amaranth starch suspensions previously gelatinised (in a thermal bathing at 90°C for 2 minutes), added or not of sucrose or NaCl was rheologically characterised through stationary (flow curves) and oscillatory (mechanical spectra) measurements.

Gelatinised amaranth starch suspensions had a non-newtonian, shear-thinning behaviour, with a yield stress and a rheopetic behaviour with the time of stress application, which was accentuated with the increase of the starch concentration in the system. Such behaviour was not verified for the gels with 5% of starch, that had slightly thixotropic behaviour during the stationary measurements at 30°C in the rheometer under strain rates between 0 and 300 s⁻¹.

The increase of the starch or solute (sucrose or NaCl) concentrations result in an increase of the values of viscosity and G' and G'' in the starch suspensions, which may be classified as a weak gel on the basis of their mechanical spectra.

The temperature effect in the stationary measurements was determined through the obtaining of flow curves in the temperatures of 10, 20, 30, 40 and 50°C of the gelatinised starch suspensions (without solute addition), when it was observed that the dependence of the viscosity with the temperature was described satisfactorily by the Arrhenius equation. With respect to the temperature effect in the oscillatory measurements, it was observed that the increase of the temperature, from 10 to 50°C, results in a decrease of the G' and G'' values of the gelatinised starch suspensions with or without solute addition.

The rheological model that best represented the relationship among the data of shear stress (Pa) and shear rate (1/s) obtained during the experiments was Herschel-Bulkley model, however, the Power Law model also presented a good adjustment to the experimental data and could be used satisfactorily in the project of equipments. Respect to the oscillatory measurements it was verified that the Maxwell model with five elements adjusted very well to the experimental data of G', G'' as a function of frequency.

Key-words: *Amaranthus cruentus*, starch, rheology, calorimetry, scanning electron microscopy (S.E.M.), viscosity, structuring, gelatinisation and gelation, shear-thinning, thixotropic, rheopetic.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
2.1. Objetivo Geral.....	7
2.2. Objetivos Específicos.....	7
3. REVISÃO.....	9
3.1. Estrutura do Grânulo de Amido.....	9
3.2. Gelatinização e Retrogradação do Amido.....	13
3.3. Composição Química do Amido de Amaranto.....	16
3.4. Características Térmicas do Amido.....	17
3.5. Características Térmicas do Amido de Amaranto.....	18
3.6. Caracterização Reológica de Polímeros.....	18
3.7. Modelos Reológicos.....	21
3.7.1. Equações Constitutivas (Curvas de Escoamento).....	21
3.7.2. Modelo de Maxwell Generalizado (Espectro Mecânico).....	23
3.7.3. Equação de Arrhenius (Ensaio Estacionários).....	26
3.8. Reologia do Amido.....	27
3.9. Efeito da Sacarose na Gelatinização de Suspensões de Amido.....	29
3.10. Efeito do NaCl na Gelatinização de Suspensões de Amido.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Matéria-prima.....	33
4.1.1. Isolamento do Amido de Amaranto.....	33
4.2. Caracterização Físico-química do Amido.....	36
4.2.1. Determinação do Teor de Umidade.....	36
4.2.2. Determinação do Teor de Cinzas.....	36
4.2.3. Determinação do Teor de Lipídios Totais.....	36
4.2.4. Determinação do Teor de Proteínas.....	37
4.2.5. Determinação do Teor de Amilose.....	37
4.2.6. Determinação do Poder de Inchamento e da Solubilidade.....	39
4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.).....	40

4.3. Análises Térmicas.....	41
4.3.1. Ensaios de Gelatinização (Realizados no DSC).....	41
4.3.2. Ensaios de Gelatinização e Retrogradação (Realizados no Reômetro).....	43
4.4. Caracterização Reológica.....	44
4.4.1. Curvas de Escoamento (Ensaios Estacionários).....	45
4.4.2. Espectros Mecânicos (Ensaios Oscilatórios).....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. Isolamento e Caracterização Físico-química do Amido.....	49
5.2. Análises Microscópicas.....	53
5.3. Análises Térmicas.....	58
5.3.1. Ensaios de gelatinização (realizados no DSC).....	58
5.3.1.1. Efeito do amido na gelatinização das suspensões.....	59
5.3.1.2. Efeito do açúcar na gelatinização das suspensões.....	62
5.3.1.3. Efeito do sal na gelatinização das suspensões.....	71
5.3.1.4. Comparação entre as respostas obtidas.....	79
5.3.2. Ensaios de gelatinização e retrogradação (realizados no reômetro).....	81
5.3.2.1. Efeito da concentração de amido na gelatinização.....	81
5.3.2.2. Efeito da concentração de açúcar na gelatinização.....	84
5.3.2.3. Efeito da concentração de sal na gelatinização.....	88
5.3.2.4. Gelatinização com aquecimento e cinética.....	90
5.4. Caracterização Reológica.....	92
5.4.1. Curvas de escoamento sem adição de soluto (ensaios estacionários).....	93
5.4.2. Espectros mecânicos sem adição de soluto (ensaios oscilatórios).....	95
5.4.3. Curvas de escoamento com adição de sacarose (ensaios estacionários).....	96
5.4.4. Espectros Mecânicos com adição de sacarose (ensaios oscilatórios).....	100
5.4.5. Curvas de escoamento com adição de sal (ensaios estacionários).....	104
5.4.6. Espectros Mecânicos com adição de sal (ensaios oscilatórios).....	107
5.5. Efeito da Temperatura de Análise nos Ensaios Estacionários.....	110
5.6. Efeito da Temperatura de Análise nos Ensaios Oscilatórios.....	112
5.7. Modelagem das Curvas de Escoamento (Equações Constitutivas).....	115
5.8. Modelagem do Efeito da Temperatura na Viscosidade Aparente (Equação de Arrhenius).....	120
5.9. Modelagem dos Espectros Mecânicos (Modelo de Maxwell).....	122

6. CONCLUSÕES GERAIS.....	125
7. SUGESTÕES A TRABALHOS POSTERIORES.....	129
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
9. ANEXOS.....	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Foto da planta do <i>Amaranthus cruentus</i>	3
Figura 3.1	Representação esquemática da cadeia linear da amilose.....	9
Figura 3.2	Representação esquemática da amilopectina.....	10
Figura 3.3	Modelo estrutural da amilopectina.....	10
Figura 3.4	Organização do grânulo de amido.....	11
Figura 3.5	Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos à processos térmicos.....	13
Figura 3.6	Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.....	21
Figura 3.7	Modelos de comportamentos reológicos típicos.....	22
Figura 3.8	Elemento de Maxwell.....	24
Figura 3.9	Modelo de Maxwell generalizado sem uma mola residual.....	25
Figura 4.1	Fluxograma da extração de amido por moagem úmida.....	35
Figura 4.2	Disposição da amostra na geometria cone-placa.....	45
Figura 5.1	Efeito da temperatura no P.I. dos amidos de milho e amaranto.....	52
Figura 5.2	Efeito da temperatura na solubilidade dos amidos de milho e amaranto.....	52
Figura 5.3	Grão partido (aumento 250 x).....	55
Figura 5.4	Grão partido (aumento 6000 x).....	55
Figura 5.5	Amido isolado do grão (aumento 6000 x).....	57
Figura 5.6	Farinha isolada do grão (aumento 6000 x).....	57
Figura 5.7	Esquema ilustrativo de leitura de T_o , T_p , T_f e ΔH no termograma.....	58
Figura 5.8	Termograma das suspensões analisadas, nos níveis -1, 0 e +1.....	59
Figura 5.9	Efeito da concentração de amido sobre as respostas T_o , T_p e T_f	61
Figura 5.10	Efeito da concentração de amido sobre a resposta ΔH (J/g suspensão) em b.u....	61
Figura 5.11	Efeito da concentração de açúcar e amido na T_o da suspensão.....	67
Figura 5.12	Efeito da concentração de açúcar e amido na T_p da suspensão.....	67
Figura 5.13	Efeito da concentração de açúcar e amido na T_f da suspensão.....	67
Figura 5.14	Efeito da concentração de açúcar e amido no ΔH da suspensão.....	67
Figura 5.15	Efeito da concentração de sal e de amido na T_o da suspensão.....	75
Figura 5.16	Efeito da concentração de sal e de amido na T_p da suspensão.....	75
Figura 5.17	Efeito da concentração de sal e de amido na T_f da suspensão.....	75

Figura 5.18	Efeito da concentração de sal e de amido no ΔH da suspensão.....	75
Figura 5.19	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5, 10 e 15%).....	82
Figura 5.20	Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5, 10 e 15%).....	82
Figura 5.21	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5%) com açúcar.....	85
Figura 5.22	Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5%) com açúcar.....	85
Figura 5.23	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com açúcar.....	86
Figura 5.24	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com açúcar.....	86
Figura 5.25	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com açúcar.....	87
Figura 5.26	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com açúcar.....	87
Figura 5.27	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5%) com sal.....	88
Figura 5.28	Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5%) com sal.....	88
Figura 5.29	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com sal.....	88
Figura 5.30	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com sal.....	88
Figura 5.31	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com sal.....	89
Figura 5.32	Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com sal.....	89
Figura 5.33	Cinética de gelatinização dos géis de amido (5%).....	91
Figura 5.34	Cinética de gelatinização dos géis de amido (10%).....	91
Figura 5.35	Cinética de gelatinização dos géis de amido (15%).....	92
Figura 5.36	Viscosidades dos géis de amido de amarantho.....	93
Figura 5.37	Curvas de escoamento dos géis de amido de amarantho.....	93
Figura 5.38	Espectro mecânico dos géis de amido.....	96
Figura 5.39	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido.....	96

Figura 5.40	Comparativo das viscosidades dos géis de amido (5%) com sacarose.....	97
Figura 5.41	Curvas de escoamento dos géis de amido (5%) com sacarose.....	97
Figura 5.42	Comparativo das viscosidades dos géis de amido (10%) com sacarose.....	98
Figura 5.43	Curvas de escoamento dos géis de amido (10%) com sacarose.....	98
Figura 5.44	Comparativo das viscosidades dos géis de amido (15%) com sacarose.....	99
Figura 5.45	Curvas de escoamento dos géis de amido (15%) com sacarose.....	99
Figura 5.46	Espectro mecânico dos géis de amido (5%) com sacarose	101
Figura 5.47	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (5%) com sacarose.....	101
Figura 5.48	Espectro mecânico dos géis de amido (10%) com sacarose	102
Figura 5.49	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (10%) com sacarose.....	102
Figura 5.50	Espectro mecânico dos géis de amido (15%) com sacarose	103
Figura 5.51	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (15%) com sacarose.....	103
Figura 5.52	Comparativo das viscosidades dos géis de amido (5%) com sal.....	104
Figura 5.53	Curvas de escoamento dos géis de amido (5%) com sal.....	104
Figura 5.54	Curva das viscosidades dos géis de amido (10%) com sal.....	105
Figura 5.55	Curvas de escoamento dos géis de amido (10%) com sal.....	105
Figura 5.56	Curva das viscosidades dos géis de amido (15%) com sal.....	106
Figura 5.57	Curvas de escoamento dos géis de amido (15%) com sal.....	106
Figura 5.58	Espectro mecânico dos géis de amido (5%) com sal.....	107
Figura 5.59	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (5%) com sal.....	107
Figura 5.60	Espectro mecânico dos géis de amido (10%) com sal.....	108
Figura 5.61	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (10%) com sal.....	108
Figura 5.62	Espectro mecânico dos géis de amido (15%) com sal.....	109
Figura 5.63	Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (15%) com sal.....	109
Figura 5.64	Viscosidades dos géis de amido 5% a diferentes temperaturas.....	110
Figura 5.65	Curvas de escoamento dos géis de amido 5% a diferentes temperaturas.....	110
Figura 5.66	Comparativo das viscosidades dos géis de amido 10%.....	111
Figura 5.67	Curvas de escoamento dos géis de amido 10%.....	111
Figura 5.68	Comparativo das viscosidades dos géis de amido 15%.....	112
Figura 5.69	Curvas de escoamento dos géis de amido 15%.....	112
Figura 5.70	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) sem adição de soluto.....	113
Figura 5.71	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 2,5% de açúcar.....	113

Figura 5.72	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 14% de açúcar.....	113
Figura 5.73	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 25,5% de açúcar.....	113
Figura 5.74	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 1% de sal.....	114
Figura 5.75	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 5,5% de sal.....	114
Figura 5.76	Espectros mecânicos dos géis de amido (15%) com 10% de sal.....	115
Figura 5.77	Curvas de escoamento (experimental e predita) de suspensões com 5, 10 e 15% de amido.....	118
Figura 5.78	Curvas das viscosidades (experimentais e preditas) x $1/T$ de suspensões com 5, 10 e 15% de amido.....	121
Figura 5.79	Curvas de G' x frequência dos géis de amido (15%), adicionados de açúcar (2,5 ou 25,5%) ou sal (1 ou 10%).....	124
Figura 5.80	Curvas de G'' x frequência dos géis de amido (15%), adicionados de açúcar (2,5 ou 25,5%) ou sal (1 ou 10%).....	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1:	Composição química de alguns cereais e do amaranto.....	5
Tabela 3.1:	Composição química de duas variedades de amido de amaranto, espécie <i>Amaranthus cruentus</i>	17
Tabela 3.2:	Classificação dos modelos reológicos aplicados a curvas de escoamento em ensaios estacionários.....	23
Tabela 4.1:	Volumes utilizados para a curva padrão.....	38
Tabela 4.2:	Níveis do planejamento 2^2 , onde variou-se a concentração de amido e soluto (sal ou açúcar).....	41
Tabela 4.3:	Níveis de amido e soluto em cada ensaio do planejamento 2^2	42
Tabela 5.1:	Análises químicas dos amidos de amaranto e de milho.....	49
Tabela 5.2:	Valores médios de T_o , T_p , T_f e ΔH dos ensaios sem adição de soluto.....	60
Tabela 5.3:	Valores médios dos ensaios do Planejamento 2^2 com adição de açúcar.....	62
Tabela 5.4:	Efeito dos fatores estudados para as respostas T_o ($^{\circ}C$) e T_p ($^{\circ}C$) no planejamento com adição de açúcar.....	63
Tabela 5.5:	Valores de ΔH obtidos em cada ensaio.....	64
Tabela 5.6:	Efeito dos fatores estudados para as respostas T_f ($^{\circ}C$) e ΔH (em J/g suspensão) no planejamento com adição de açúcar.....	65
Tabela 5.7:	Coeficientes de regressão para a modelagem matemática das temperaturas de início, pico, fim e entalpia de gelatinização de suspensões com amido e sacarose...	66
Tabela 5.8:	Análise dos desvios relativos a cada ensaio para as respostas T_o ($^{\circ}C$), T_p ($^{\circ}C$), T_f ($^{\circ}C$) e ΔH (em J/g suspensão) no sistema com adição de açúcar.....	70
Tabela 5.9:	Valores médios dos ensaios do planejamento 2^2 com adição de sal.....	71
Tabela 5.10:	Efeito dos fatores estudados para as respostas T_o ($^{\circ}C$) e T_p ($^{\circ}C$) no planejamento com adição de sal.....	72
Tabela 5.11:	Valores de ΔH obtidos em cada ensaio.....	73
Tabela 5.12:	Efeito dos fatores estudados para as respostas T_f ($^{\circ}C$) e ΔH (em J/g suspensão) no planejamento com adição de sal.....	73
Tabela 5.13:	Coeficientes de regressão para a modelagem matemática das temperaturas de início, pico, fim e entalpia de gelatinização.....	74
Tabela 5.14:	Análise dos desvios relativo de cada ensaio para as respostas T_o ($^{\circ}C$), T_p ($^{\circ}C$), T_f ($^{\circ}C$) e ΔH (em J/g suspensão) no sistema com adição de sal.....	79
Tabela 5.15:	Respostas médias obtidas em cada planejamento.....	80

Tabela 5.16: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões sem adição de soluto.....	95
Tabela 5.17: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões com adição de sacarose.....	100
Tabela 5.18: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões com adição de sal.....	107
Tabela 5.19: Parâmetros de ajuste dos dados experimentais, obtidos nos ensaios estacionários a 30°C, aos modelos reológicos Lei de Potência e Herschel-Bulkley.....	117
Tabela 5.20: Parâmetros de ajuste dos dados experimentais, obtidos nos ensaios a 10, 20, 30, 40 e 50°C, aos modelos reológicos Lei de Potência e Herschel-Bulkley.....	119
Tabela 5.21: Efeito da temperatura sobre as curvas de escoamento.....	121
Tabela 5.22: Valores de G_i (Pa) e λ_i (s) para as suspensões de amido de amaranto com adição ou não de solutos (açúcar ou sal).....	123

1. INTRODUÇÃO

A cultura do amaranto (*Amaranthus*) se acredita que foi originada no México e América Central a 4000 a.C., sendo plantado principalmente por tribos americanas como os Incas e os Astecas. Sendo que os últimos produziam entre 15.000 e 20.000 toneladas deste grão por ano antes da conquista espanhola (WU & CORKE, 1999). Contudo, sua cultura foi abandonada até ser redescoberta recentemente como uma cultura promissora. Em 1975, a Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos identificou três espécies de amaranto (*caudatus*, *cruentus* e *hypochondriacus*) como potenciais fontes deste pseudocereal a nível mundial. O amaranto é denominado um pseudocereal, devido à ausência de glúten, o que o torna indicado para a dieta alimentar de pessoas celíacas (com intolerância ao glúten).

No Brasil, foi desenvolvida uma variedade de *Amaranthus cruentus*, denominada BRS Alegria (Figura 1.1), a partir de uma linhagem americana pela Embrapa Cerrados, que deu início a esse estudo em 1996. Esse grão é hoje plantado nas regiões Sul, Centro-Oeste e estado de São Paulo com o objetivo único de atender à demanda local de alimentos livres de glúten. Hoje, há apenas a recomendação por parte da Embrapa que se plante a variedade BRS Alegria do *Amaranthus cruentus* existindo, no entanto, a possibilidade que sejam plantadas no Brasil outras variedades de amaranto, uma vez que não existe um controle rígido ou mesmo proibição ao plantio de outras variedades de amaranto.

A comercialização do amaranto ainda é realizada no Brasil de forma muito localizada, como por exemplo, em Brasília, em restaurantes de comida natural. Ainda não há nenhum produto enriquecido pela adição de amaranto, no entanto, há uma previsão, por parte da Embrapa, que para os próximos dois anos ele já venha a existir.



Figura 1.1: Foto da planta do *Amaranthus cruentus*.

O amaranto é um exemplo de gramínea com importância econômica em outras partes do mundo (SPEHAR & TEIXEIRA, 1998). Espécies do gênero *Amaranthus* dispersaram-se pelos cerrados, em associação ao desenvolvimento agrícola. Além de contribuir à diversificação do sistema produtivo, o amaranto apresenta tolerância ao déficit hídrico após o estabelecimento (25 a 30 dias após a semeadura); coloniza e protege o solo; e produz palha persistente.

Devido ao tamanho reduzido da sua semente, o custo de implantação da lavoura reduz-se devido não só à pequena quantidade necessária de sementes, como também pela possibilidade de se realizar sobresemeadura (SPEHAR & TEIXEIRA, 1998). A implantação da cultura no Brasil está sendo desenvolvida pela Embrapa, que começou no ano 2002, com um plantio em larga escala.

O grão tem características nutricionais únicas, com maiores valores nutritivos que o leite, a carne ou os ovos. Tem aminoácidos essenciais, como a lisina, a metionina e a cisteína, mantendo uma altíssima porcentagem destes elementos. Além disso, elevadas concentrações de cálcio, fósforo, ferro, potássio, zinco, vitaminas do complexo B e E, bem como baixos níveis de fatores anti-nutricionais, fazendo deste grão um produto de elevado interesse para a formulação de alimentos (TOSI et al., 2001).

O grão de amaranto possui um teor protéico inferior somente ao da aveia e teores de fibras e minerais superiores a todos os cereais apresentados na Tabela 1.1. colocar em b.s.

Tabela 1.1: Composição química de alguns cereais e do amaranto.

Teores (%)	Amaranto	Trigo	Milho	Aveia	Cevada	Arroz
Umidade (b.u.)	8,0	12,5	13,8	8,3	9,8	12,0
Proteínas (b.s.)	15,76	14,06	10,32	17,67	12,86	8,52
Lipídios (b.s.)	6,20	2,06	4,52	6,98	2,22	2,16
Fibras (b.s.)	4,89	2,63	2,32	2,07	2,66	1,02
Cinzas (b.s.)	3,37	1,94	1,39	2,07	2,33	1,36
Carboidratos (b.s.)	69,78	79,31	81,44	71,21	79,93	86,93
Calorias (cal/100g)	366	343	352	384	353	353

Fonte: Saunders & Becker (1984)

O amido de amaranto possui características especiais, como: grânulo de amido de pequeno diâmetro (entre 1,0 e 1,5 μm de diâmetro), uma faixa ampla de viscosidade, resistência ao cisalhamento, géis estáveis ao congelamento e descongelamento (RESIO, 1999; WU & CORKE, 1999); características estas que dependem da espécie e genótipo cultivado, bem como do clima e do trato cultural.

O amido tem sido utilizado tradicionalmente na indústria de alimentos não só como uma fonte de carboidratos, mas especificamente devido ao seu poder ligante, como espessante, aglutinante ou estabilizante em diversas formulações alimentares, além dos seus usos tradicionais em outras indústrias (papel, cartão, adesivos, têxteis, petróleo, tintas etc.). As novas e futuras aplicações do amido incluem a produção de adesivos, polímeros sintéticos, plásticos biodegradáveis, resinas, entre outros.

Conseqüentemente, para que o uso do amido de amaranto na indústria de alimentos seja possível, é necessário que se conheça o comportamento reológico das suspensões do amido de amaranto e dos géis produzidos a diferentes temperaturas e concentrações de amido, bem como das mudanças de estrutura dos géis devido à interação do amido com os diversos ingredientes das formulações como água, sais e açúcares.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- ✓ Caracterizar o comportamento reológico de suspensões gelatinizadas de amido de amaranto (*Amaranthus cruentus*), cultivado no Brasil, além das propriedades físicas e térmicas. Estudo da interação do amido com o NaCl e a sacarose.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Isolar o amido de amaranto e caracterizá-lo pela determinação da composição físico-química e propriedades térmicas.
- ✓ Estudar a morfologia do grão de amaranto, bem como do amido dele isolado através de ensaios utilizando microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.)
- ✓ Caracterizar as propriedades reológicas em estado estacionário (curvas de escoamento) e dinâmico (espectros mecânicos) das suspensões de amido de amaranto em função da concentração (de amido e solutos) e temperatura de ensaio.
- ✓ Estudar o efeito do cloreto de sódio, da sacarose e da temperatura de análise no comportamento reológico de suspensões de amido de amaranto.
- ✓ Estudar a gelatinização por medidas de reologia dinâmica e ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), analisando a influência das concentrações de amido, cloreto de sódio e sacarose nas suspensões de amido.
- ✓ Obter a equação reológica constitutiva que melhor se ajusta ao comportamento das suspensões gelatinizadas de amido de amaranto durante os ensaios estacionários.
- ✓ Modelar os dados obtidos durante os ensaios oscilatórios (espectros mecânicos) das suspensões gelatinizadas de amido de amaranto, adicionadas ou não de solutos, através do modelo de Maxwell.
- ✓ Modelar o efeito da temperatura na viscosidade de suspensões gelatinizadas de amido de amaranto através de ensaios reológico estacionários (curvas de escoamento) através da equação de Arrhenius.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Estrutura do grânulo de amido

O amido é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos denominados amilose e amilopectina, em proporções que variam entre os amidos procedentes das diferentes espécies vegetais e, mesmo, entre amidos provenientes da mesma espécie, de acordo com o grau de maturação das plantas. As proporções de amilose e amilopectina dependem da fonte de amido e influenciam grandemente na viscosidade e no poder de geleificação do amido (BOBBIO & BOBBIO, 1985).

O amido é um homopolímero constituído de repetições de unidades de glicose, as quais são unidas por ligações α -glicosídicas. A amilose é um polissacarídeo composto por unidades de D-glicose ligadas entre si por ligações α 1 $\rightarrow$ 4. Na forma cristalina, a molécula da amilose tem uma conformação helicoidal, devido à conformação das unidades de glicose e a um interior hidrofóbico (BOBBIO & BOBBIO, 1985; ABERLE et al., 1994; ACQUARONE & RAO, 2003). A Figura 3.1 ilustra a cadeia linear da amilose.

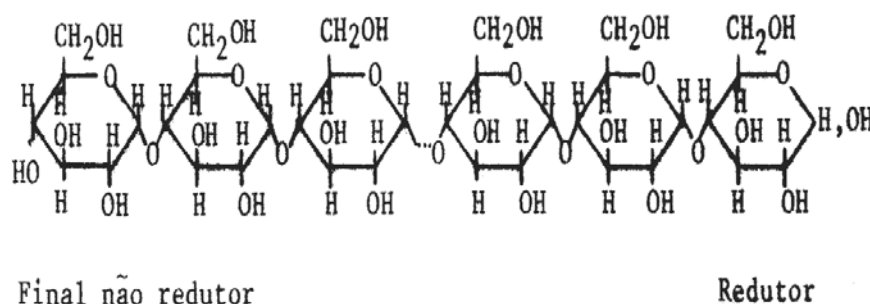


Figura 3.1: Representação esquemática da cadeia linear da amilose.

A amilopectina é um polímero formado por cadeias curtas de amilose ligadas entre si, de modo a formar uma estrutura ramificada (Figura 3.2), onde a ligação entre estas cadeias curtas de amilose é feita por ligações α 1 $\rightarrow$ 6 (BOBBIO & BOBBIO, 1985; ABERLE et al., 1994; ACQUARONE & RAO, 2003).

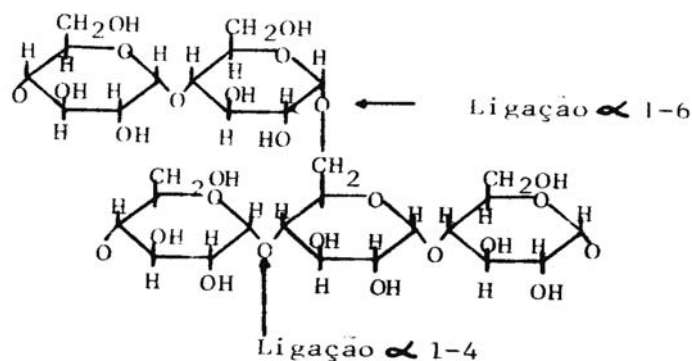


Figura 3.2: Representação esquemática da amilopectina.

Esta representação da amilopectina se distingue por três tipos de cadeias: a) cadeias curtas de amilose sem grupos OH no carbono 6 comprometido; b) cadeias com um ou mais grupos OH no carbono 6 comprometido; c) cadeias com grupo redutor.

Um modelo estrutural da organização da amilopectina pode ser visto na Figura 3.3, onde observa-se a presença de cadeias mais externas e não ramificadas (denominadas cadeias A), cadeias mais internas ramificadas (denominadas B) e apenas uma cadeia (denominada cadeia C), que contém um único grupo redutor (CHAPLIN, 2004).

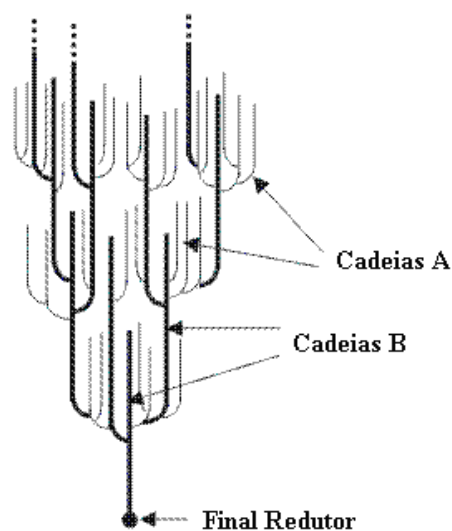


Figura 3.3: Modelo estrutural da amilopectina.

As moléculas de amilopectina são orientadas radialmente dentro do grânulo de amido e, à medida que o raio do grânulo de amido aumenta, o mesmo acontece com o número de ramificações necessárias para preencher os espaços dentro do grânulo.

Os grânulos de amido constituem-se em “conchas” concêntricas alternadamente amorfas e cristalinas. Embora a amilopectina seja praticamente a única fonte da cristalinidade do amido, verificou-se a existência de pontos de ramificação que foram expulsos das cristalinidades dentro das zonas amorfas, as quais constituem-se principalmente de amilose e água. Desta forma, a amilopectina pode pertencer às camadas cristalinas e aos pontos de ramificação, constituindo-se de mecanismos de união entre as camadas concêntricas (BROUILLET-FOURMAM et al., 2003; CONDE-PETIT et al., 1998; MORRISON et al., 1994; HOOVER & MANUEL, 1996; CAMERON & DONALD, 1993). A Figura 3.4 traz um esquema representativo da organização do grânulo de amido em “conchas”.

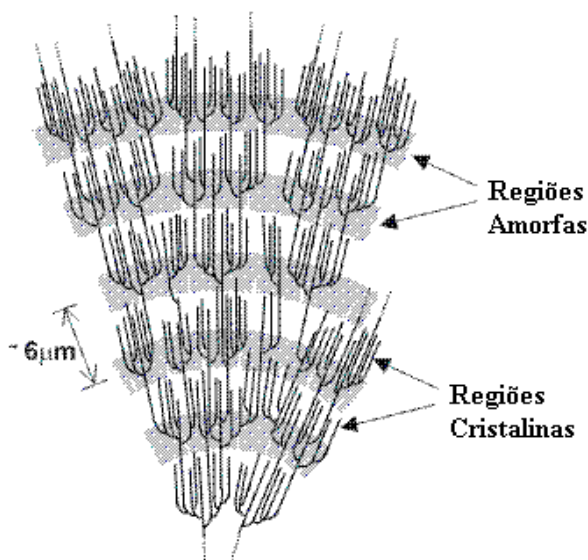


Figura 3.4: Organização do grânulo de amido.

Ciaccio e Cruz (1982) mencionam que as moléculas de amilose e amilopectina estão associadas entre si por pontes de hidrogênio formando áreas cristalinas radialmente orientadas. Entre estas áreas cristalinas existem regiões amorfas, nas quais as moléculas não têm uma orientação particular.

As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água. O poder de inchamento do grânulo de amido é essencialmente uma propriedade da amilopectina. A amilose age somente como um diluente, enquanto os lipídios inibem o inchamento do grão através da sua ligação com a amilose (ZOBEL, 1998; TESTER & MORRISON, 1990; BLANSHARD, 1987).

3.2. Gelatinização e Retrogradação do Amido

As suspensões de amido, quando são aquecidas na sua faixa de temperatura de gelatinização, ou acima desta, perdem a orientação da molécula devido à quebra da estrutura cristalina do grânulo de amido, fenômeno este denominado gelatinização do amido. A perda da birrefringência durante a gelatinização se dá do interior do grânulo de amido para a periferia e ocorre durante um intervalo de temperatura muito menor do que a perda da estrutura cristalina do grânulo (PARKER & RING, 2001; LIU & LELIEVRE, 1993 e 1991).

Durante o fenômeno de gelatinização, o grânulo de amido se rompe, liberando as cadeias curtas de amilose, gerando espaços vazios dentro do grânulo, que passam a ser ocupados pela água, resultando assim em um sistema formado por uma fase rica em amilose (dispersa na solução) e grânulos inchados de amido (parcialmente desintegrados), constituídos principalmente de cadeias de amilopectina (CONDE-PETIT et al., 1998). A Figura 3.5 representa esquematicamente as mudanças que sofrem os grânulos de amido durante a gelatinização e posterior geleificação de uma suspensão de amido.

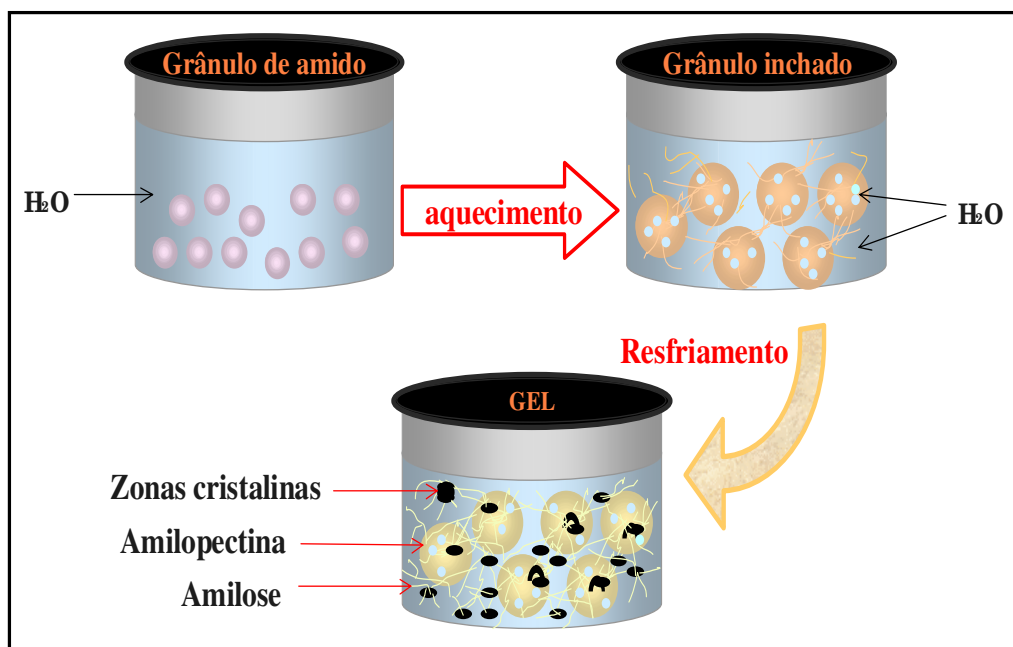


Figura 3.5: Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos à processos térmicos.

A gelatinização de grãos de amido por aquecimento é facilitada portanto, em amidos com elevado poder de inchamento. A separação dos dois polímeros de amido é favorecida pelo fato da amilose estar localizada nas regiões amorfas do amido e por ela ser um polímero menor que a amilopectina (TESTER & MORRISON, 1990).

Os grânulos de amido irão inchar até que a pressão osmótica gerada pelos grânulos (dependente diretamente da afinidade do solvente com o amido) se iguale à firmeza da rede de gel gerada pelo inchamento dos mesmos. Torna-se claro portanto, que se as características do solvente forem alteradas, por exemplo pelo aumento da temperatura, aplicação de um cisalhamento ou a adição de outros componentes com elevada afinidade com as cadeias de amido, haverá um aumento do inchamento dos grânulos (PARKER & RING, 2001). Deve-se ter em mente que embora esse processo ocorra em uma faixa limitada de temperatura para um único grânulo de amido (cerca de 1°C), em uma suspensão tem-se uma população de grânulos de amido, com diferentes tamanhos e conformações, o que resulta em diferentes susceptibilidades dos mesmos à perda da birrefringência e, deste modo, em uma faixa de temperatura de gelatinização de 5 a 15°C (PARKER & RING, 2001; EVANS & HAISMAN, 1982).

Quando uma suspensão gelatinizada de amido é resfriada à temperatura ambiente, cria-se um “ambiente” propício ao favorecimento da cristalização das cadeias constituintes do amido suspenso, fenômeno este denominado retrogradação (ou geleificação) e que resulta na formação do gel de amido (PARKER & RING, 2001).

A retrogradação de uma suspensão de amido caracteriza-se pela associação da amilose por junções do tipo dupla-hélices e pela recristalização das cadeias de amilopectina suspensas (fenômeno bem mais lento que o anterior), resultando no desenvolvimento de turbidez e na formação do gel de amido (PARKER & RING, 2001; CLARK, 1995; RING et al., 1987).

A retrogradação se caracteriza por uma separação de fase na suspensão de amido, que passa a comportar-se como um composto, onde grânulos gelatinizados inchados, contendo principalmente amilopectina, estão dispersos em uma matriz de amilose (LAPASIN & PRICL, 1995). A geleificação ocorre como um resultado da formação de uma rede constituída por duplas-hélices, que ordenam os segmentos das cadeias, agindo como “zonas de junção”, fixando os resíduos dos grânulos de amido à fase dispersante do gel (ROSALINA &

BHATTACHARYA, 2002; GIDLEY, 1989; MILES & MORRIS, 1985). Destaca-se aqui que o grau de desintegração dos grânulos de amido (denominados “ghosts”) vai depender da severidade do processo de aquecimento, bem como do grau de cisalhamento que o mesmo sofreu.

As características viscoelásticas das suspensões gelatinizadas de amido são desenvolvidas com a perda da estrutura cristalina e dependem não apenas da densidade das ligações cruzadas na fase contínua, mas também da rigidez, distribuição espacial e contatos efetivos entre os grânulos dispersos na suspensão (KARIM et al., 2000; BILIADERIS & TONOGAI, 1991).

3.3. Composição química do amido de amaranto

O amido constitui de 48 a 69 % (b.s.) do grão de amaranto, dependendo da espécie e está armazenado no endosperma da semente. Os grânulos de amido são pequenos (1-3 μm), de forma esférica ou poligonal (SAUNDERS & BECKER, 1984) e se encontram aglutinados na farinha de amaranto, na forma de bolas esféricas envolvidas pela proteína (ZHAO AND WHISTLER, 1994).

O elevado teor de amilopectina em relação à amilose, o classifica como amido tipo ceroso (ou “waxy”), o que lhe confere propriedades funcionais específicas (BELLO-PEREZ et. al., 1998). A composição química do amido de amaranto para espécie *Amaranthus cruentus*, cultivada na Argentina (RESIO, 1999) e no Brasil (PAMPA, 2003), é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química de duas variedades de amido de amaranto, espécie *Amaranthus cruentus*.

Composição (%)	Resio (1999)	Pampa (2003)
Umidade	11,00 b.u.	10,80 b.u.
Cinza	3,40 b.s.	2,91 b.s.
Proteínas	0,43 b.s.	0,41 b.s.
Lipídios	0,00 b.s.	0,09 b.s.
Fibra	0,73 b.s.	1,10 b.s.
Amilose	6,57 b.s.	5,80 b.s.

Embora cultivado em regiões diferentes, pode-se observar que a composição do amido de amaranto, extraído nos dois casos por moagem úmida, é semelhante.

Hoover et al. (1998) caracterizaram o amido de diversos cultivares da espécie *Amaranthus Cruentus*: Mexicana, Africana e a A200D. O tamanho do grânulo, de forma poligonal, em todas elas variou de 0,75 a 1 mm; o teor de lipídios e amilose reportado ficou entre 0,2 a 0,33% e 4,5 a 5,7% respectivamente.

3.4. Características térmicas do amido

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica onde um diferencial de energia é fornecido a uma substância e a um material de referência como uma função da temperatura, enquanto ambos os materiais são sujeitos a um aquecimento ou resfriamento programado.

Quando uma transição térmica ocorre, a energia absorvida, ou liberada, pela amostra é suprida por um aumento, ou decréscimo, da energia fornecida à mesma, pelo calorímetro, para manter o balanço de temperatura. Como esta energia fornecida é diretamente equivalente, em magnitude, à energia consumida na transição, um registro deste balanço de energia produz uma medição calorimétrica da transição de energia, a qual é registrada na forma de um pico. A área sob o pico é diretamente proporcional à mudança na entalpia (ΔH) e a sua direção indica se o evento térmico é endotérmico ou exotérmico (KARIM et al, 2000).

Uma cápsula de referência vazia é geralmente utilizada para que se consiga determinar a capacidade calorífica da amostra. Deve-se notar que, como as amostras são seladas hermeticamente dentro das cápsulas, o processo de gelatinização provavelmente ocorre sob uma pressão levemente elevada (2 a 3 atm) (SCHIRALDI et al, 1996) causado pelo aumento na pressão de vapor quando as amostras são aquecidas.

O DSC foi utilizado pela primeira vez para medir a gelatinização e retrogradação do amido por Stevens e Elton (1971) e desde então vem sendo largamente utilizado para quantificar a cristalinidade, determinar a cinética da retrogradação e estudar o efeito de fatores que influenciam ambos fenômenos.

3.5. Características térmicas do amido de amaranto

O amido de amaranto apresenta uma maior estabilidade ao congelamento e ao descongelamento que o amido de milho, apresentando uma menor tendência à retrogradação do que outros amidos (SINGHAL & KULKARNI, 1990).

O grânulo do amido de amaranto apresenta uma elevada capacidade de ligação com a água, ou seja, um alto poder de inchamento quando comparado ao de milho. Isso se deve à uma menor concentração de amilose do que o milho (RESIO et al., 2000).

Valores do intervalo de temperatura de gelatinização do amido de *Amaranthus cruentus* medidos por DSC, a uma taxa de 10°C por minuto, já foram reportados por outros autores: 70,6 – 82,9°C (RADOSAVLJEVIC et al, 1998), 61,3 – 73,7°C (PAREDES-LÓPEZ & HERNÁNDEZ-LÓPEZ, 1991) e 64,5 – 87°C (WU et al., 1995). Deve-se ressaltar, no entanto, que a comparação não é muito fácil pois os teores de água e amido utilizados nas suspensões de amido foram diferentes. O mesmo se aplica para os valores de ΔH reportados: 15,0 J/g (RADOSAVLJEVIC et al., 1998) e 9,07 J/g (WU et al, 1995).

3.6. Caracterização Reológica de Polímeros

Reologia é o estudo da relação que existe entre as forças externas que atuam sobre um corpo e a deformação ou escoamento que as mesmas produzem (STEFFE, 1996). A importância do estudo desta relação se justifica pelo fato de que diferentes materiais respondem de forma diferente às forças externas a que são submetidos.

A caracterização reológica de polímeros (como o amido) pode ser realizada através de ensaios estacionários ou dinâmicos, dependendo da informação que se deseja obter. Ensaios estacionários são realizados a altas taxas de deformação sendo, portanto, ensaios destrutíveis, úteis em cálculos de tubulações, dimensionamento de equipamentos, ou desenvolvimento e otimização de processos (MORESI & SPINOSE, 1980), ou seja, adequados quando se deseja entender o comportamento de fluidos durante aplicações industriais do mesmo.

A viscosidade de um fluido será sempre a razão entre a tensão a que ele é submetido, e a resultante taxa de deformação correspondente sendo, portanto, usual representar o comportamento reológico do mesmo através das curvas de escoamento, ou seja, dos gráficos de tensão de cisalhamento (σ) versus taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

Ensaios dinâmicos são realizados geralmente dentro da faixa de viscoelasticidade linear do fluido, ou seja, intervalo onde a resposta do material a uma tensão ou deformação aplicada ocorre de forma linear sendo, portanto realizados geralmente a baixas taxas de deformação o que permite que se estude a conformação macromolecular e interações intermoleculares do mesmo (SILVA & RAO, 1992).

Em um experimento dinâmico, uma tensão (σ) ou deformação (γ) oscilatória senoidal a uma frequência (ω) é aplicada no material e a diferença de fase entre a tensão e a deformação é medida, o que permite classificar o material como sólido elástico (tensão em fase com a deformação), líquido viscoso (tensão 90° fora de fase com a deformação) ou fluido viscoelástico (tensão e deformação defasadas entre 0 e 90°C).

Em experimentos com taxa de deformação controlada, esta ($\dot{\gamma}$) é uma função definida como:

$$\dot{\gamma} = \gamma_o \text{ sen } (\omega t) \quad (3.1)$$

onde: γ_o é a amplitude máxima da deformação.

Da mesma forma, pode-se definir a tensão correspondente como:

$$\sigma = \sigma_o \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (3.2)$$

onde: σ_o é a amplitude máxima da tensão.

δ é o ângulo de fase entre a tensão e a deformação.

A tensão correspondente (σ) pode ainda ser representada como a soma dos componentes que estão em fase e 90° fora de fase com a deformação:

$$\sigma = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (3.3)$$

onde: $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ são respectivamente os módulos de armazenamento e dissipação de energia.

Tais módulos vêm da definição que, no caso de um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é armazenada, tendo $G'' = 0$; já para um líquido perfeitamente viscoso toda a energia é dissipada na forma de calor, possuindo $G' = 0$ (RAO, 1992) e no caso real de alimentos (por exemplo) temos a combinação dos dois módulos, sendo que um deles será mais significativo que o outro de acordo com o material ou mesmo o intervalo de frequência estudado.

As equações (3.2) e (3.3) podem ser combinadas para obter as seguintes expressões:

$$G'(\omega) = (\sigma_0/\gamma_0) \cos(\delta) \quad (3.4)$$

$$G''(\omega) = (\sigma_0/\gamma_0) \sin(\delta) \quad (3.5)$$

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan(\delta) \quad (3.6)$$

Quando são graficados os valores obtidos experimentalmente de G' e G'' em função da frequência (ω) obtém-se o denominado “espectro mecânico”, onde a região de baixas frequências corresponde a grandes intervalos de tempo de observação e vice – versa. A Figura 3.6 descreve o comportamento de um espectro mecânico clássico de sistemas poliméricos (como suspensões de amido) em cada uma das diferentes regiões de frequências que podem ser estudadas.

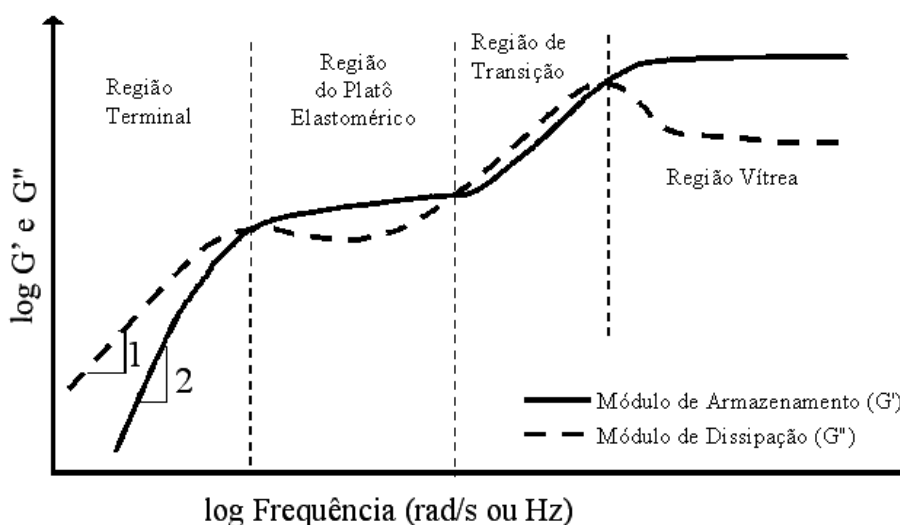


Figura 3.6: Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.

A elevadas frequências, o equipamento visualiza o material como um material vítreo, uma vez que os segmentos da molécula não podem se movimentar tão rapidamente quanto a frequência (ω). Na transição vítrea-elastomérica, os segmentos moleculares se movimentam com a mesma frequência da medição experimental. A frequências menores observa-se o platô elastomérico, devido aos emaranhamentos. A frequências bem menores, o desentrelaçamento da estrutura polimérica produz a zona terminal (BRETAS, 1996).

3.7. Modelos Reológicos

3.7.1. Equações Constitutivas (Curvas de Escoamento)

Pela observação das curvas de escoamento obtidas experimentalmente, foram estabelecidas equações matemáticas, denominadas equações constitutivas, que descrevem matematicamente o comportamento reológico da maioria dos fluidos, o que está ilustrado na Figura 3.7.

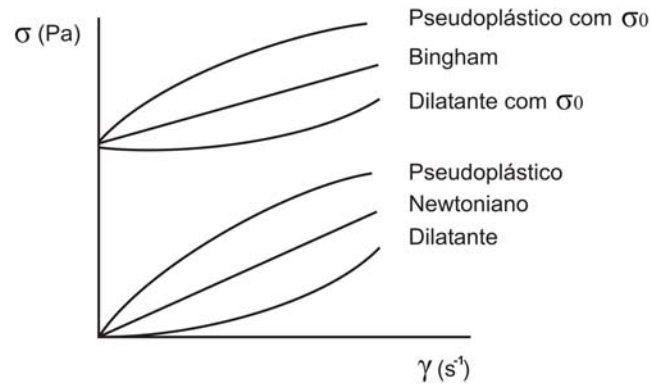


Figura 3.7: Modelos de comportamentos reológicos típicos (STEFFE, 1996).

Os fluidos que seguem a Lei de Newton da viscosidade, ou seja, apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) são denominados Newtonianos e representados pelo modelo matemático descrito na Equação (3.7).

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \quad (3.7)$$

onde: η = viscosidade do fluido (Pa.s).

Todos os fluidos que não obedecem à Lei de Newton, são denominados não newtonianos. Uma equação geral para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos, com comportamento independente do tempo, é o modelo de Herschel-Bulkley (HB), o qual está descrito pela equação (3.8).

$$\sigma = \sigma_o + k(\dot{\gamma})^n \quad (3.8)$$

onde: σ_o = tensão residual (Pa)

k = índice de consistência do fluido (Pa.sⁿ)

n = índice de comportamento do fluido

Tal modelo é particularmente interessante uma vez que pode ser considerado um modelo geral, que se aplica à maioria dos fluidos. Os fluidos newtonianos (Equação 3.7); os lei de potência, que possuem $\sigma_o = 0$ e $0 < n < 1$ (pseudoplástico) ou $\sigma_o = 0$ e $0 > n > 1$ (dilatante), ou ainda os plásticos de Bingham, que possuem $\sigma_o > 0$, $k > 0$ e $n = 1$; podem ser considerados casos especiais do modelo HB.

O modelo reológico de Casson, como o de Bingham, possui tensão residual e foi desenvolvido para suspensões de partículas em meio newtoniano, sendo empregado principalmente para derivados de chocolate.

Na Tabela 3.2, tem-se as equações constitutivas de cada uma das classificações reológicas descritas acima com exemplos de alimentos que apresentam tais comportamentos.

Tabela 3.2: Classificação dos modelos reológicos aplicados a curvas de escoamento em ensaios estacionários.

Classificação Do Fluido	Equação Constitutiva	σ_0	k	n	Exemplos Típicos
Herschel – Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$	> 0	> 0	$0 < n < \infty$	Pasta peixe picado, pasta uva passa.
Newtoniano	$\sigma = k (\dot{\gamma})$	0	> 0	1	Água, leite, mel, suco de fruta clarificado.
Pseudoplástico	$\sigma = k (\dot{\gamma})^n$	0	> 0	$0 < n < 1$	Purê de banana, suco concentrado de laranja.
Dilatante	$\sigma = k (\dot{\gamma})^n$	0	> 0	$1 < n < \infty$	Suspensão 40% de amido de milho.
Plástico Bingham	$\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})$	> 0	> 0	1	Pasta de dente, purê de tomate.
Casson	$(\sigma)^{0,5} = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^{0,5}$	> 0	> 0	0,5	Suspensões de partículas em meio newtoniano, como chocolate.

Fonte: STEFFE, 1996

3.7.2. Modelo de Maxwell Generalizado (Espectro Mecânico)

Os espectros mecânicos são obtidos por meio de ensaios dinâmicos realizados no reômetro, onde faz-se um varredura de frequências, no intervalo linear, obtendo-se como resposta os respectivos valores de G' e G'' , que correspondem à contribuição elástica e viscosa, respectivamente, do comportamento do fluido analisado.

O modelo mecânico que traduz o comportamento de um material viscoelástico (no intervalo linear) de modo mais simples e mais utilizado é o modelo de Maxwell, proposto por

James Clerk Maxwell, que aos 19 anos publicou o artigo intitulado: “O equilíbrio dos sólidos elásticos” (RAO , 1992). O modelo de Maxwell constitui-se de um elemento sólido Hookeano (elástico), de rigidez G (mola), ligado em série com um elemento fluido Newtoniano (viscoso), de viscosidade η (amortecedor), como está ilustrado na Figura 3.8.

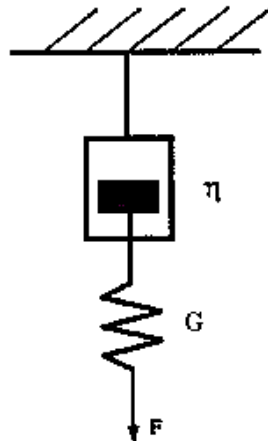


Figura 3.8: Elemento de Maxwell.
(Fonte: FREITAS, 2002)

Há também os modelos estruturais que explicam o comportamento reológico dos materiais no equilíbrio por meio de alterações que ocorrem na estrutura molecular. Tais modelos são certamente bem mais complexos (do ponto de vista matemático e conceitual) e por isso menos utilizados.

Quando um corpo de Maxwell é submetido a uma taxa de deformação constante, pode-se observar que a tensão elástica na mola (σ_e) é igual à tensão viscosa no amortecedor (σ_v) e ambas as quantidades são iguais à tensão imposta em todo o corpo (σ_{TOTAL}), ou seja:

$$\sigma_{TOTAL} = \sigma_e = \sigma_v = \sigma \quad (3.9)$$

No mesmo corpo, a deformação é aditiva porque os elementos estão dispostos em série. Portanto, a deformação em cada elemento deve ser somada para que se obtenha a deformação total:

$$\gamma_{TOTAL} = \gamma_e + \gamma_v \quad (3.10)$$

Derivando-se a Equação (3.10) em relação ao tempo, obtém-se:

$$\dot{\gamma}_{\text{TOTAL}} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.11)$$

Multiplicando por η e rearranjando os termos da Equação (3.11), tem-se:

$$\eta\dot{\gamma} = \left(\frac{\eta}{G}\right)\dot{\sigma} + \sigma \quad (3.12)$$

Ou ainda:

$$\sigma + \lambda\dot{\sigma} = \eta\dot{\gamma} \quad (3.13)$$

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

Os corpos de Maxwell podem ser dispostos em paralelo, com ou sem uma mola residual (como representado na Figura 3.9), modelo esse conhecido como Modelo de Maxwell Generalizado.

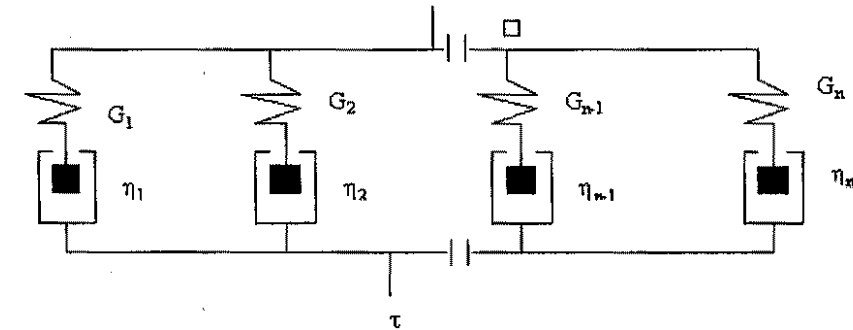


Figura 3.9: Modelo de Maxwell generalizado sem uma mola residual.
(Fonte: FREITAS, 2002)

Tal modelo é um dos mais utilizados para descrever o comportamento de um material viscoelástico. Neste caso, supõe-se que o material possui vários tempos de relaxação (relativo a cada corpo de Maxwell) e não mais apenas um.

Se o comportamento de um material é representado por esse tipo de modelo, melhor será o ajuste quanto maior o número de elementos adicionados no modelo. Na maioria dos casos, no entanto, cinco elementos (dois corpos de Maxwell e uma mola residual) já são

suficientes para uma adequada representação mecânica do comportamento de um material alimentício.

Neste caso como os corpos de Maxwell estão dispostos em paralelo, pode-se dizer que a deformação é a mesma para cada modelo disposto em paralelo, ou seja:

$$\gamma_{TOTAL} = \gamma_i \quad (3.14)$$

Com relação à tensão total de um sistema com n elementos, pode-se afirmar que:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (3.15)$$

$$\eta_o = \sum_{i=1}^n \eta_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i G_i \quad (3.16)$$

O módulo de relaxação pode ser definido como:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{\left(\frac{-t}{\lambda_n}\right)} \quad (3.17)$$

Já o módulo de cisalhamento complexo é dado por:

$$G^*(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j i \omega \lambda_j}{1 + i \omega \lambda_j} \quad (3.18)$$

Onde: ω corresponde à frequência de oscilação

λ corresponde ao tempo de relaxação

O mesmo, pode ser dividido em duas componentes, uma responsável pelas características elásticas (G') e outra pelas viscosas (G''):

$$G'(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j \omega^2 \lambda_j^2}{1 + \omega^2 \lambda_j^2} \quad (3.19)$$

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j \omega \lambda_j}{1 + \omega^2 \lambda_j^2} \quad (3.20)$$

3.7.3. Equação de Arrhenius (Ensaio Estacionários)

Assim como os demais alimentos, as suspensões de amido têm as suas propriedades alteradas durante o aquecimento ou resfriamento. Vê-se aí a necessidade de uma relação que dê a dependência dessas propriedades com a temperatura.

A equação mais utilizada para descrever essa dependência da viscosidade (η) de um material com a temperatura é a equação de Arrhenius, dada por:

$$\eta = A \exp (E_a/RT) \quad (3.21)$$

onde η é a viscosidade a uma temperatura específica, A é o parâmetro de ajuste pré – exponencial, E_a é a energia de ativação (kJ/gmol), R a constante dos gases (8,314J/gmol.K) e T a temperatura absoluta (K). Deve-se observar que a obtenção de tais curvas só é possível se as suspensões de amido são termoreologicamente estáveis no intervalo de temperatura analisado.

3.8. Reologia do amido

O comportamento reológico de hidrocolóides como o amido é importante uma vez que ele é largamente utilizado como agente espessante em alimentos à base de leite, molhos, sobremesas, alimentos semi-prontos, etc. A viscosidade de hidrocolóides pode ser afetada por variáveis como taxa de deformação, concentração, temperatura, pressão e tempo de cisalhamento. O efeito da concentração na viscosidade aparente é geralmente descrito por uma equação exponencial ou uma lei de potência. Já, o efeito da temperatura na viscosidade, a uma taxa de deformação específica, é geralmente expresso por um modelo do tipo Arrhenius (MARCOTTE et al., 2001; SPEERS & TUNG, 1986).

A maioria dos fluidos não newtonianos apresenta um comportamento pseudoplástico em relação à taxa de deformação. Com relação à dependência da viscosidade com o tempo de aplicação de uma tensão de cisalhamento, a grande maioria apresenta um comportamento tixotrópico; o que nada mais é do que uma quebra reversível na estrutura, evidenciada pela diminuição da viscosidade com o tempo, em consequência do novo rearranjo molecular da mesma (MARCOTTE et al., 2001).

Há, no entanto, substâncias que apresentam um aumento na viscosidade com o tempo de aplicação de uma tensão de cisalhamento, sendo por isso denominadas anti-tixotrópicas (ou reopéticas). As suspensões de amido são um dos casos raros, em alimentos, de substâncias que podem apresentar comportamento reopético. Uma consequência do aumento da viscosidade com o tempo em fluidos durante o escoamento é que a permanência em trocadores de calor

tubulares será maior do que a dimensionada para fluidos com escoamento newtoniano, gerando um sobre-aquecimento do fluido (DAIL & STEFFE, 1990).

Suspensões de amido gelatinizado são fluidos não newtonianos, que podem exibir tensão residual a baixas taxas de deformação (ACQUARONE & RAO, 2003; GIBOREAU et al., 1994; CHRISTIANSON & BAGLEY, 1984; EVANS & HAISMAN, 1979). Muitos estudos em reologia e aplicações de processos para alimentos tixotrópicos já foram feitos, porém os alimentos anti-tixotrópicos são ainda um potencial que precisa ser estudado (RAO et al., 1997).

Da Silva e Oliveira (1997) estudaram suspensões de amido de milho e reportaram características de dilatância após tempos curtos de aquecimento das suspensões, que gradualmente adquiriram características pseudoplásticas com o aumento do tempo de aquecimento. Já as suspensões de amido de milho modificado apresentaram um inchamento mais rápido e expressivo além de apresentar um comportamento pseudoplástico e reopético (com respeito ao tempo), com presença de tensão residual.

Medições reológicas dinâmicas (ensaios oscilatórios), onde a resposta reológica pode ser dividida em duas componentes, uma elástica (G') e outra viscosa (G'') podem ser utilizadas para estudar a estrutura de suspensões gelatinizadas de amido, bem como o efeito da proporção água:amido, da temperatura, da morfologia, da proporção de amilose e amilopectina e do tamanho e distribuição dos grânulos de amido nas propriedades viscoelásticas da suspensão de amido.

Os géis são geralmente classificados em duas categorias principais: géis fortes e fracos (LAPASIN & PRICL, 1995). Géis fortes têm as características dos verdadeiros géis, ou seja, que apresentam um comportamento típico de um sólido viscoelástico quando submetidos a baixas deformações e sob deformações críticas se rompem ao invés de escoar. Já os géis fracos se assemelham aos géis fortes sob baixas deformações, mas a medida que a deformação aumenta a rede se quebra em pequenos feixes.

A formação de uma rede de amilose explicaria o aumento do módulo de armazenamento (G') durante a gelatinização e da opacidade do sistema através de um processo de geleificação. Addo et al. (2001) estudaram suspensões de farinha de trigo (comercial e rica em glúten) e atribuíram o aumento do módulo viscoso (G'') durante a

gelatinização das suspensões à saída da amilose de dentro dos grânulos de amido. Em geral, o papel da amilopectina é desprezado, ainda que muitos autores (LAGARRIGUE & ALVAREZ, 2001; DOUBLIER et al., 1986) mencionem, em seus estudos de extrusão, picos de viscosidade atribuídos à ruptura parcial dos grânulos de amido.

Nguyen et al. (1998) estudaram o comportamento reológico em estado estacionário de suspensões gelatinizadas de amido de milho (normal e ceroso) e reportaram para ambos características pseudoplásticas, sem a presença de tensão residual, apresentando assim um bom ajuste dos dados ao modelo lei da potência. Além disso essas suspensões comportaram-se como fluidos tixotrópicos, com respeito ao tempo de cisalhamento.

3.9. Efeito da sacarose na gelatinização de suspensões de amido

Hoje, sabe-se que a gelatinização dos alimentos que contém amido e são submetidos ao aquecimento durante o processamento industrial ou mesmo no seu uso doméstico é grandemente influenciada pela concentração dos demais componentes, como proteínas, lipídios, sais e açúcares presentes. Torna-se, portanto, desejável o entendimento do efeito de cada um destes componentes sobre o comportamento global do amido presente nestes alimentos. Optou-se por estudar o efeito da sacarose em detrimento aos demais açúcares em razão de ser ela utilizada na maioria das formulações de alimentos industrializados ou mesmo caseiros (como pães e derivados).

Não há hoje um consenso sobre o efeito da adição de açúcares na temperatura e entalpia de gelatinização, o que pode ser verificado pelo fato de já ter sido reportado que a adição de açúcares não afeta (ELIASSON, 1992), aumenta (KOHYAMA & NISHINARI, 1991), assim como diminui (CHUNGCHAROEN & LUND, 1987) a temperatura e entalpia de gelatinização do amido.

Kohyama e Nishinari (1991) afirmaram que há duas causas prováveis para o aumento da temperatura de gelatinização com a adição de açúcares: a hidratação das moléculas de açúcar diminui a água livre do sistema (o que equivale a ter elevadas concentrações de amido no sistema) ou ainda à interação das moléculas de açúcar com as cadeias da molécula de amido, estabilizando as regiões cristalinas do amido. Xu et al. (1986) observaram ainda que

para uma mesma concentração de açúcar, o aumento da temperatura de gelatinização é maior para o sistema com adição de sacarose do que aqueles com glicose ou frutose.

Mais recentemente, no entanto, Eliasson (1992) afirmou que o efeito da sacarose na endoterma de gelatinização depende da proporção de amido:água presente no sistema. Em sistema com excesso de água (o que vai variar de acordo com o tipo de amido), a sacarose causa um aumento das temperaturas de início (T_o), pico (T_p) e fim (T_f) de gelatinização e a faixa de gelatinização (ΔT) não é praticamente afetada. Já para sistemas com uma quantidade limitada de água, uma dupla endoterma é obtida, as temperaturas de gelatinização são maiores e ΔT diminui com a adição de açúcar (PAREDES-LOPEZ & HERNANDEZ-LOPEZ, 1991).

Ahmad e Williams (1999) explicaram o efeito do açúcar sobre as suspensões de amido em termos de inibição da organização das cadeias. As moléculas de açúcar com grupos hidroxilas equatoriais (como a ribose) impedem a reorganização da cadeia, tornando toda a estrutura fraca, enquanto aqueles com grupos hidroxilas axiais (como a frutose) têm efeito contrário (ACQUARONE & RAO, 2003).

Slade e Levine (1988) afirmaram que a água age como um plasticizante, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido e com isso a temperatura de fusão das cristalinidades. Já o açúcar tem um efeito anti-plasticizante, diminuindo o efeito da água na T_g . Conclui-se daí que, em sistema com excesso de água, a mesma tem um efeito altamente cooperativo na ocorrência da gelatinização (EVANS & HAISMAN, 1982), o que é perdido a medida que se diminui a quantidade de água no sistema, mas é recuperado quando uma quantidade suficiente de sacarose é adicionada ao sistema (ELIASSON, 1992).

3.10. Efeito do NaCl na gelatinização de suspensões de amido

Devido ao grande número de produtos alimentícios onde o NaCl está presente, justifica-se então o estudo do efeito da concentração deste sal sobre a gelatinização de suspensões de amido de amaranto.

Não há hoje um consenso na literatura a respeito do mecanismo de ação do sal no fenômeno de gelatinização quando presente em suspensões de amido, porém já observou-se que dependendo da sua natureza e concentração, os sais podem causar tanto elevação ou queda

da temperatura e entalpia de gelatinização e, da mesma forma, aumentar ou diminuir o grau de gelatinização e retrogradação em suspensões de amido (CHIOTELLI et al., 2002).

Oosten (1982) sugeriu que o amido age como um ácido fraco e que os cátions (do sal) tendem a proteger e estabilizar a estrutura do grânulo de amido, enquanto os ânions agem como agentes gelatinizantes, rompendo as pontes de hidrogênio. Paredes-López e Hernández-López (1991) estudaram o efeito da adição de NaCl em suspensões de amido de amarantho (na proporção amido:água de 1:2) e afirmaram que os efeitos específicos dos eletrólitos podem ser dependentes da natureza particular do sal e do amido. Foi observado ainda que a temperatura de início da gelatinização aumentou de 63°C para 70,4°C quando a concentração de sal aumentou de 0 para 7% e caiu para próximo de 63°C quando a concentração de NaCl subiu para 20%.

Jay-Lin e Ames (1993) afirmaram que a gelatinização do amido em soluções neutras de sal parece ser controlada por dois efeitos: a estrutura da água e interações eletrostáticas entre o amido e os íons. Os ânions (como por exemplo, o Cl^-), devido ao caráter eletronegativo do amido (potencial de Donnan), tendem a repelir os grupos OH^- dos mesmos, estabilizando os grânulos de amido. Deve-se lembrar que esta repulsão é proporcional à densidade de carga presente, a qual se aumentada, eleva também a estruturação da água (a qual forma pontes de hidrogênio com os grupos OH^- do amido) e conseqüentemente a estabilização do amido, que passa a gelatinizar a uma temperatura maior. Cátions (como o Na^+) por outro lado, atraem os grupos OH^- do amido (em um grau que vai depender da densidade dos cátions na suspensão), gerando um aumento da temperatura na suspensão, o que resulta na desestabilização dos grânulos de amido. Os efeitos dos cátions se conflitam com o dos ânions, resultando em um efeito final complexo que dependerá da concentração de sal e amido presente na suspensão.

Oosten (1990) atribuiu aos ânions o papel de agentes de gelatinização, na medida que eles são capazes de romper as pontes de hidrogênio entre as moléculas de hidrogênio. Tal teoria segue o princípio de que quanto maior a concentração eletrolítica externamente aos grânulos relativamente ao potencial de Donnan, menor será o efeito de repulsão eletrolítica por parte do amido. Ou seja, na medida que se aumenta a concentração de NaCl, o valor absoluto do potencial de Donnan diminui, uma vez que os cátions Na^+ entram no grânulo de amido e substituem parte dos íons H^+ , que se movem para a fase aquosa da suspensão. Além disso, os

ânions monovalentes do cloreto são menos efetivamente excluídos de dentro do grânulo do que os ânions polivalentes, como de outros sais (CHIOTELLI et al., 2002).

Há, portanto, para cada concentração de amido uma dada concentração de sal na qual a força de entrada dos ânions nos grânulos é maior do que a força de repulsão do potencial de Donnan, resultando na entrada dos ânions e no começo do processo de gelatinização pela ruptura das pontes de hidrogênio entre as moléculas de amido.

O sal tem um efeito diferente e mais complexo que a sacarose na gelatinização do amido (PAREDES-LOPEZ & HERNANDEZ-LOPEZ, 1991), sendo controlado principalmente pela combinação dos fatores tais como a interação entre a água e o sal e entre o polímero e o soluto. O efeito do sal na água consiste na diminuição da atividade de água da suspensão, na diminuição da água livre devido à formação do co-soluto água-sal e no efeito dos íons sobre a estrutura da água.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria Prima

Foi utilizada a variedade *Amaranthus Cruentus* fornecida pela Embrapa – Cerrados, sendo proveniente de São José dos Pinhais (PR).

4.1.1. Isolamento do amido de amaranto

O amido foi extraído do grão de amaranto pelo método proposto por Perez et al (1993) com pequenas modificações.

Uma massa de aproximadamente 250g de grão foi imersa em um litro de solução de NaOH (0,25%) e manteve-se à temperatura de refrigeração (5°C) durante 24 horas. Após o período citado, lavaram-se os grãos com água destilada. Agregou-se ao material original um pequeno volume (suficiente apenas para que a etapa de moagem se desse sem aumento de temperatura) de solução de hidróxido de sódio (0,25%), sendo então moído numa processadora por cerca de dois minutos na potência máxima. O material resultante foi filtrado através de uma peneira ou malha de aço inoxidável de abertura 80 Mesh (177µm de diâmetro). O resíduo que não passou pela peneira voltou ao processador para ser reprocessado. Este processo foi repetido quatro vezes até a completa trituração do grão, consumindo um volume total de hidróxido de sódio de cerca de 1L.

A solução de NaOH (0,25%) foi adicionada durante o processamento em quantidades suficientes para assegurar que a moagem se realizasse sem elevação da temperatura no material; o qual foi filtrado sucessivamente através de três peneiras com aberturas de diâmetros de 80, 200 e 270 Mesh (177, 74 e 53µm de diâmetro, respectivamente).

O filtrado foi centrifugado a 2000 rpm ($\cong 403 \times g$) durante 20 minutos em uma centrífuga marca MLW, modelo T62.1. Finalizada esta etapa, verificou-se a formação de um sobrenadante de consistência mucilaginosa, cor ocre e de alto conteúdo protéico que foi extraído manualmente do amido sedimentado, por raspagem, com uma espátula.

O amido precipitado foi novamente suspenso com água destilada, repetindo a centrifugação e raspagem, até à obtenção de um sobrenadante claro (sem presença de pigmentos).

Finalizada a etapa de centrifugação, a suspensão foi neutralizada com uma solução de ácido clorídrico (0,2N) até pH = 7,0. O material obtido foi dividido em recipientes cilíndricos de 3 centímetros de diâmetro e uma altura de 2,5 centímetros; onde foram congelados e depois levados ao liofilizador, marca Heto, modelo FD3, onde ficaram por 48 horas a -52°C sob vácuo.

Depois de liofilizados, os flocos de amido de amaranto foram peneirados, com o objetivo de homogeneizar a granulometria da matéria – prima. O amido, já peneirado, foi armazenado em frascos escuros, fechados hermeticamente e mantidos em ambiente refrigerado a 5°C até seu uso. Na Figura 4.1, um esquema detalhado do processo de extração de amido de amaranto é apresentado.

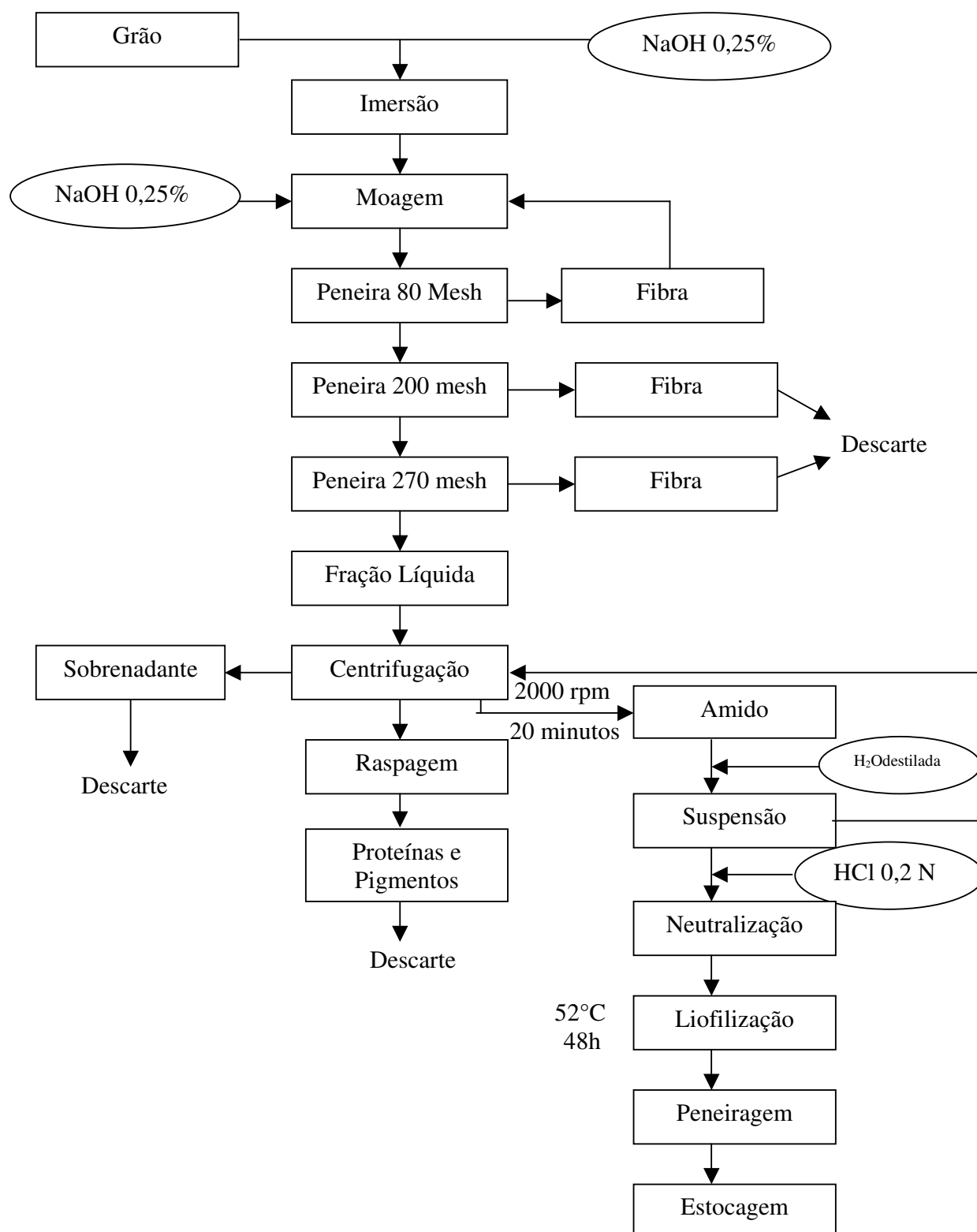


Figura 4.1: Fluxograma da extração de amido de amaranto por moagem úmida.

4.2. Caracterização físico-química do amido

Para efeito de comparação, foi caracterizado além do amido de amaranto (objeto de estudo deste trabalho), o amido de milho (denominado comercialmente Melogel) proveniente da National Starch Chemical, SP.

4.2.1. Determinação do Teor de Umidade

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método gravimétrico n° 92510 sugerido pela AOAC (1997), que consiste na permanência de 5g de amostra em uma estufa com circulação de ar a 105°C, por cerca de 4 horas (ou até que a massa da amostra não apresente mais variação), sendo posteriormente pesado em balança analítica. Tal análise foi feita em triplicata.

4.2.2. Determinação do Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi feita segundo a técnica n° 92303 sugerida pela AOAC (1997). Foram pesados 3g de amido de amaranto em cápsulas de quartzo (previamente pesadas em balança analítica) e levadas à mufla, onde ficaram a 550°C por cerca de 2 horas (até a completa incineração da amostra). A seguir, as cápsulas contendo a amostra foram colocadas em um dessecador contendo sílica, onde ficaram até que chegassem à temperatura ambiente, sendo então pesadas novamente em balança analítica. Tal análise foi feita em triplicata.

4.2.3. Determinação do Teor de Lipídios Totais

O teor de lipídios totais do amido de amaranto foi determinado pelo método de Bligh & Dyer (1959). Uma amostra de amido de amaranto (entre 3 e 5g) foi dissolvida em uma mistura de clorofórmio, metanol e água em uma proporção de 1:2:0,8, respectivamente; proporção esta em que os três solventes coexistem em uma solução homogênea.

Depois de agitada (por 10 minutos), esta solução foi adicionada de clorofórmio (10 mL) e de um mesmo volume de solução de sulfato de sódio (1,5%), causando a separação total do clorofórmio (na camada inferior), que carregou consigo os lipídios. Esta solução de clorofórmio foi filtrada (para eliminar traços de água). Foi então medido o volume do filtrado

e, posteriormente, transferido 5 mL do filtrado a uma estufa a 100°C (em uma placa de Petri previamente pesada) por cerca de 15 minutos. Obteve-se assim a massa de lipídios em 5 mL de filtrado. Tal análise foi feita em triplicata. O teor de lipídios da amostra foi calculado pela seguinte relação:

$$\% \text{ Lipídios totais} = \frac{P \times 4 \times 100}{G} \quad (4.1)$$

Com: P = massa de lipídios (em gramas) contidos em 5 mL de solução

G = massa da amostra (em gramas)

4.2.4. Determinação do Teor de Proteínas

O teor de proteínas da amostra de amido de amaranto foi determinado pelo método de micro Kjeldahl, nº 97909 sugerido pela AOAC (1997). Deve-se lembrar, no entanto, que o teor de proteína determinado no amido de amaranto é muito inferior àquele realmente encontrado no grão e consequentemente na farinha de amaranto, uma vez a proteína encontra-se complexada com os lipídios e pigmentos, sendo descartada (um sobrenadante de consistência mucilaginosa) durante o processo de isolamento do amido.

4.2.5. Determinação do Teor de Amilose

Na determinação do teor de amilose, foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo, de acordo com a metodologia de Martinez e Cuevas (1989). Uma descrição detalhada de tal método segue abaixo:

Preparo da Solução de Iodo:

Em um béquer, pesou-se 0,2 g de iodo metálico (macerado com algumas gotas de água) mais 2 g de iodeto de potássio (KI), adicionou-se então água destilada, cobriu-se com papel alumínio e deixou-se em repouso, durante 3 horas, em ambiente protegido da luz. Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico e completou-se o volume até 100 mL com água destilada, seguindo-se agitação até a uniformização. Esta solução foi utilizada no mesmo dia do preparo.

Preparo da Curva Padrão:

Pesaram-se 40 mg de amilose pura de batata, que foram colocadas em um balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se então 1 mL de etanol (95%) e 9 mL de hidróxido de sódio 1N. Aqueceu-se em banho térmico a 100°C por 10 minutos, para gelatinizar o amido, deixando esfriar por 30 minutos. Lavou-se então as paredes do balão e completou-se o volume com água destilada seguindo-se suave agitação.

Para a preparação da curva padrão utilizou-se 10 balões volumétricos de 100 mL que foram preparados utilizando os volumes de reagentes indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Volumes utilizados para a preparação da curva padrão.

Balão	Solução de Amilose de Batata 0,04 % (mL)	Ácido acético 1 N (mL)	Solução de iodo 0,0001 N (mL)
1	1	0,2	0,4
2	2	0,4	0,8
3	3	0,6	1,2
4	4	0,8	1,6
5	5	1,0	2,0
6	6	1,2	2,4
7	7	1,4	2,8
8	8	1,6	3,2
9	9	1,8	3,6
10	10	2,0	4,0

Posteriormente completou-se o volume com água destilada, agitou-se e deixou-se em repouso por 30 minutos antes de medir a absorbância no espectrofotômetro.

Preparo do branco:

Tomou-se um balão de 100 mL e adicionou-se 1 mL de etanol (96 %) e 9 mL de NaOH (1N) e 2 mL de iodo. Completou-se o volume com água destilada e deixou-se repousar por 30 minutos

Preparo da Amostra:

A amostra de amido de amaranto foi embrulhada em papel de filtro e mergulhada em solução de hexano por 3 dias na geladeira, para que se desengordurasse. Da amostra desengordurada de amido pesou-se 0,1 g, em triplicata, as quais foram colocadas em balões volumétricos de 100 mL.

Adicionou-se lentamente (para evitar a formação de grumos) 1 mL de etanol (95%), agitando-se o balão para que ele entrasse em contato com todos os grânulos das amostras e então adicionou-se 9 mL de hidróxido de sódio (1N). Aqueceu-se em banho térmico a 100°C, durante 9 minutos, para gelatinizar o amido. Da mesma forma, deixou-se esfriar por 30 minutos, lavou-se as paredes dos balões e completou-se até o volume de 100 mL com água destilada.

Pipetou-se 5 mL da solução obtida para um outro balão volumétrico, adicionou-se 1 mL de ácido acético e agitou-se. Juntou-se então 2 mL de solução de iodo e completou-se o volume de 100 mL com água destilada. Homogeneizou-se a suspensão e deixou-se em repouso por 30 minutos.

Leitura no espectrofotômetro:

A leitura das absorbâncias dos balões da curva padrão, branco e amostra foi feita em espectrofotômetro digital modelo Micronal B342, no intervalo de luz visível a 610nm. Os valores obtidos foram o resultado da média de 8 leituras. O teor de amilose foi obtido a partir da curva padrão construída com amilose de batata.

4.2.6. Determinação do Poder de Inchamento e da Solubilidade

O poder de inchamento (P.I.) e a solubilidade do amido de amaranto foram determinados pelo método de Jeng-Yune e An-I (2001). Para efeito comparativo, a mesma análise foi feita com o amido de milho.

Foram preparadas (em triplicata) suspensões contendo 1% (peso:peso) de amido de milho e de amaranto, as quais foram aquecidas em banho térmico, por 30 minutos em cinco temperaturas diferentes na faixa de gelatinização do amido (50, 60, 70, 80 e 90°C), sendo agitadas manualmente a cada 5 minutos, para evitar a formação de grumos.

Depois de gelatinizadas, as suspensões foram centrifugadas por 10 minutos a 8000 x g em uma centrífuga de marca Beckman, modelo J2-21. Foi medido o volume de sobrenadante, do qual foi retirada uma alíquota (de volume conhecido) que foi seca em estufa a 100°C até que atingisse massa constante. A partir do volume de sobrenadante e da massa da alíquota seca obteve-se a massa de sobrenadante seco (M_{SOB}) das amostras em cada uma das cinco temperaturas. O material que ficou aderido nos tubos da centrífuga foi pesado, obtendo-se assim a massa de precipitado (M_{PREC}). O poder de inchamento (P.I.) dado em g H_2O /g de amostra seca e a solubilidade (S) das amostras, dada em porcentagem de amostra solúvel foram obtidos a partir das Equações (4.2) e (4.3), respectivamente:

$$S = (M_{SOB} / M_{AMIDO}) \times 100 \quad (4.2)$$

$$PI = M_{PREC} / [M_{AMIDO} (100 - S)] \quad (4.3)$$

Com M_{AMIDO} = massa de amido utilizada na análise

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microscópica dos grãos de amaranto e de amido de amaranto isolado a partir do grão foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.). Os grãos inteiros foram congelados rapidamente em nitrogênio líquido (-196°C) e então fracionados longitudinalmente com uma espátula e, posteriormente, aderidos a superfícies circulares auto-colantes (porta-amostra) onde foram recobertos com uma camada de ouro de 92 Å.

O amido de amaranto foi acondicionado no porta-amostra da mesma forma e recobertos de ouro sem, no entanto, que fosse necessário o congelamento em nitrogênio líquido.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de marca Leica e modelo LEO440i, sob aceleração de voltagem de 10 kV.

4.3. Análises Térmicas

4.3.1. Ensaios de Gelatinização (Realizados no DSC)

As suspensões de amido, com adição ou não de soluto foram preparadas seguindo um mesmo procedimento, ou seja, as concentrações desejadas foram obtidas por relação peso:peso em suspensões com um total de 25 g. Calculou-se desta forma as massas de amido e soluto a serem adicionados em cada amostra e completou-se com água deionizada até o peso de 25 g.

Foi analisada ainda a influência da adição de solutos como NaCl (entre 1 e 10%) e sacarose (entre 2,5 e 25,5 %) na faixa de temperatura de gelatinização de suspensões contendo entre 5 e 15% de amido de amaranto. Para tal, foram feitos dois planejamentos experimentais fatoriais completos 2^2 , um para cada soluto.

Segue abaixo a Tabela 4.2, com a descrição dos três níveis (-1, 0 e +1) e pontos axiais (- 1,414 e + 1,414) dos planejamentos experimentais utilizados.

Tabela 4.2: Níveis dos planejamentos experimentais 2^2 , onde variou-se a concentração de amido e soluto (sal ou açúcar).

NÍVEIS	AMIDO (%)	SAL (%)	AÇÚCAR (%)
- 1,414	5,0	1,0	2,5
- 1	6,5	2,3	5,8
0	10,0	5,5	14,0
+ 1	13,5	8,7	22,2
+ 1,414	15,0	10,0	25,5

Para que se tivesse um entendimento real do efeito da adição de solutos sobre a temperatura de gelatinização de suspensões de amido de amaranto, foram realizados separadamente ensaios no calorímetro das suspensões de amido nos cinco níveis analisados, porém sem adição de nenhum soluto, neste caso, denominados ensaios dos brancos. Segue abaixo a Tabela 4.3, com os níveis de cada componente nos ensaios dos planejamentos com adição de soluto.

Foram realizados, portanto, 22 ensaios com adição de soluto, ou seja, 11 ensaios para o planejamento com adição de sal e 11 ensaios para o planejamento com adição de açúcar e 5 ensaios para os brancos (um para cada nível); resultando num total de 27 ensaios. Como todos os ensaios foram realizados em triplicata, executou-se, portanto, um total de 81 ensaios no calorímetro.

Tabela 4.3: Níveis de amido e soluto em cada ensaio do planejamento 2².

ENSAIO	AMIDO	SOLUTO
1	-1	- 1
2	+1	- 1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	- 1,414	0
6	+ 1,414	0
7	0	- 1,414
8	0	+ 1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0

As faixas de temperatura de gelatinização das suspensões de amido de amaranto, com adição ou não de soluto, foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA Instruments - Modelo 2920, com software Thermal Analyst e um sistema de resfriamento dotado de um RCS (Controlled Refrigeration System).

Os termogramas foram obtidos empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, varrendo uma faixa de temperatura de 30 a 100°C. Índio (ΔH de fusão de 28,71 J/g e ponto de fusão de 156,6°C) com elevada pureza (99,9 %) e água deionizada (ΔH de fusão de 335 J/g e ponto de fusão de 0,01°C) foram utilizados para calibrar o sistema. As suspensões de amido foram preparadas separadamente, homogeneizadas, em frascos fechados, com agitadores magnéticos por 30 minutos, quando então foi retirada uma alíquota contendo entre 10 e 15 mg da suspensão, que foi adicionada na cápsula, a qual foi selada hermeticamente e

novamente pesada, para que se soubesse a massa real (eliminada alguma perda por evaporação) que ela continha da suspensão a ser gelatinizada.

4.3.2. Ensaios de Gelatinização e Retrogradação (Realizados no Reômetro)

As medições reológicas foram realizadas em um Reômetro de tensão controlada, marca Carrimed, modelo 500 CSL² (TA Instruments). A geometria utilizada foi do tipo: cone/placa com diâmetro de 4cm (suspensões com 10 ou 15% de amido) ou 6 cm (suspensões com 5% de amido) e ângulo de 2°, sendo que o cone utilizado foi de aço inoxidável e truncado na extremidade. Tal reômetro possui um sistema de controle da temperatura de ensaio através da placa Peltier, onde a água circula internamente com temperatura controlada por um banho térmico acoplado ao Peltier.

Foram preparadas suspensões de amido com concentrações de 5, 10 e 15%, adicionadas ou não de um soluto, que no caso foi sacarose (2,5, 14 ou 25,5%) ou cloreto de sódio (1, 5,5 ou 10%), ou seja, foram estudadas suspensões de amido com as mesmas concentrações de amido e soluto utilizadas no calorímetro.

Ensaios oscilatórios (a baixas tensões e, portanto, não destrutivos) foram utilizados nas análises térmicas realizadas no reômetro, onde foram obtidos os valores de G' e G'' em função de rampas de temperatura de 40 a 90°C (gelatinização) e posterior resfriamento de 90 a 40°C (retrogradação), a uma taxa de aquecimento ou resfriamento de 2°C por minuto e uma frequência constante (ω) de 1 Hz. Para efeito de se ter um entendimento mais aprofundado do mecanismo de gelatinização, algumas amostras foram submetidas a uma cinética de aquecimento, no reômetro, a 90°C por 15 minutos logo após a gelatinização, nas mesmas condições de tensão oscilatória e foram medidos os valores de G' e G'' em função do tempo de aquecimento a temperatura constante.

Nos ensaios de gelatinização e retrogradação, com o objetivo de se evitar o ressecamento da suspensão de amido durante a realização do experimento, aplicou-se óleo de silicone na superfície da amostra exposta ao meio externo.

Vale ressaltar aqui que como as suspensões foram gelatinizadas no reômetro, as suspensões de amido depois de preparadas por meio de relações peso:peso (da mesma forma

que no calorímetro) foram homogeneizadas em agitadores magnéticos por 30 minutos anteriormente à análise reológica.

De modo a garantir que a tensão constante aplicada durante os ensaios térmicos oscilatórios estava dentro do intervalo linear de resposta, utilizou-se um valor de tensão contido dentro deste intervalo para cada suspensão já gelatinizada e, posteriormente, verificou-se todo o ensaio estava contido dentro deste intervalo linear de resposta através das figuras de Lissajous.

4.4. Caracterização Reológica

A caracterização reológica foi realizada também no reômetro de tensão controlada Carrimed modelo 500 CSL², com as mesmas geometrias e concentrações de amido e soluto utilizadas nos ensaios térmicos.

Adicionou-se apenas uma etapa na preparação das suspensões de amido (adicionadas ou não de soluto), que depois de homogeneizadas em agitador magnético foram gelatinizadas em banho térmico a 90°C por 2,5 minutos, sob agitação manual suave, de modo a evitar a formação de grumos durante a gelatinização da amostra. Destaca-se aqui que, neste caso, foram preparadas 30g de amostra, as quais foram submetidas a esse binômio de tempo-temperatura. No caso de desejar uma quantidade diferente de amostra gelatinizada esse binômio deve ser adequadamente alterado de modo a se obter um produto final semelhante.

As bolhas formadas na suspensão de amido durante a gelatinização no banho foram eliminadas pela colocação da mesma em ultra-som, marca Unique, modelo USC 1450, por dois minutos. Depois de gelatinizadas e eliminadas as bolhas, foram então levadas ao reômetro, onde as suspensões gelatinizadas foram caracterizadas reologicamente.

No caso dos ensaios de caracterização realizados no reômetro, foram utilizados dois artifícios diferentes para evitar o ressecamento da amostra durante a realização do experimento. Como tais ensaios foram realizados a temperaturas constantes, utilizou-se óleo de silicone na superfície da amostra exposta ao meio externo somente para os ensaios realizados a uma temperatura superior a 40°C. Nos demais ensaios realizados a temperaturas menores, adicionou-se água no “solvent-trap”, um “compartimento” localizado na parte superior da geometria, a qual foi isolada do meio externo pela colocação de uma espécie de

redoma, permitindo que a geometria girasse livremente expondo a amostra a um ambiente saturado em água, sem risco de ressecamento da suspensão de amido durante o ensaio. Um modelo esquematizado da disposição da amostra na geometria cone-placa no reômetro está ilustrado na Figura 4.2.

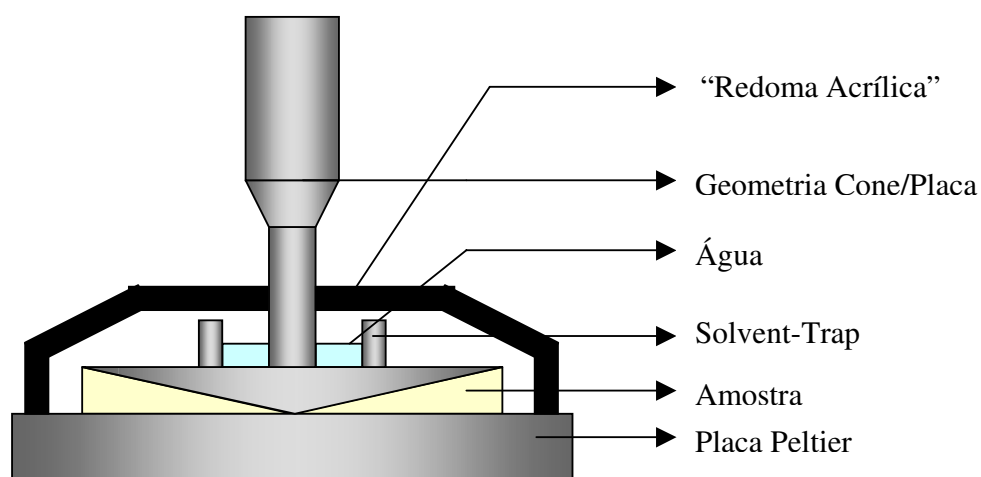


Figura 4.2: Disposição da amostra na geometria cone-placa.

4.4.1. Curvas de escoamento (ensaios estacionários)

Foram determinadas as curvas de escoamento das suspensões gelatinizadas na temperatura fixa de 30°C. Para tal, foi utilizada a técnica de passos múltiplos de tensão controlada, variando da menor para a maior tensão. O intervalo de tensão em que seria realizado o ensaio foi obtido anteriormente pela varredura das taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de 0,01 até 300 s⁻¹, onde obteve-se para estes valores de taxa de deformação os valores correspondentes de tensão de cisalhamento (σ) que deveriam ser utilizados na obtenção das curvas de escoamento. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

Somente para as suspensões de amido dos denominados brancos (sem adição de soluto) foram medidas as curvas de escoamento nas temperaturas de 10, 20, 40 e 50°C, de modo a se estabelecer uma relação de dependência da viscosidade das suspensões de amido de amaranto (5, 10 e 15%) gelatinizado com a temperatura, pela relação de Arrhenius.

Nas curvas de escoamento, foram medidas: uma subida (denominada “subida 1”), ou seja, medida da menor para a maior tensão de cisalhamento, uma descida (medida no sentido contrário) e outra subida (denominada “subida 2”). Nas curvas de escoamento (gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação) foram utilizados os dados referentes à primeira subida e à descida, do modo a observar as características reológicas das suspensões gelatinizadas com respeito ao tempo de cisalhamento. Já, para os gráficos de viscosidade aparente versus taxa de deformação, foram utilizados os valores da segunda subida, a qual foi utilizada também para a modelagem da dependência da viscosidade com a temperatura.

4.4.2. Espectros Mecânicos

As amostras previamente gelatinizadas de amido (com ou sem adição de soluto) foram caracterizadas pela medição dos espectros mecânicos na zona linear de resposta. Previamente aos ensaios, foi determinado o intervalo linear de resposta, através de uma varredura de tensão, à frequência constante de 0,5Hz. Os espectros mecânicos das diversas amostras foram determinados pela varredura de frequência entre 0,005 e 10Hz, a uma tensão constante (contida no intervalo linear) à temperatura de 30°C. Também, neste caso, os ensaios foram realizados em triplicatas.

Apenas para as suspensões contendo 15% de amido (adicionadas ou não de soluto) foram obtidos os espectros mecânicos também nas temperaturas de 10 e 50°C, de modo a se estabelecer um efeito qualitativo da temperatura sobre o comportamento reológico das suspensões gelatinizadas de amido submetidas a ensaios reológicos oscilatórios (não destrutivos).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Isolamento e Caracterização Físico-química do Amido

O amido de amaranto foi isolado do grão com um rendimento médio de 30,5%, sendo posteriormente caracterizado físico-quimicamente, o que foi feito também para uma amostra de amido de milho. Os dados referentes à caracterização encontram-se descritos na Tabela 5.1. Ressalta-se aqui que o amido de milho foi caracterizado apenas para efeito de comparação com o amido de amaranto.

Tabela 5.1: Análises Químicas dos Amidos de Amaranto e de Milho.

	Amido de Amaranto	Amido de Milho
Umidade (%), [b.u.]	6,17 ± 0,09	13,65 ± 0,54
Cinzas (%), [b.s.]	1,66 ± 0,41	2,54 ± 0,03
Proteínas (%)*, [b.s.]	1,20 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Lipídios (%), [b.s.]	0,09 ± 0,0	0,16 ± 0,03
Amilose (%), [b.s.]	13,47 ± 0,11	25,96 ± 0,21

* N x 5,85

O valor encontrado para o rendimento do processo de isolamento do amido de amaranto (Tabela 5.1) está de acordo com aqueles reportados por Hoover et al (1998) para duas variedades de amido do *Amaranthus cruentus*, uma mexicana (30,2%) e outra africana (29,0%) e por Paredes-López et al. (1989) para o amido de *Amaranthus hypochondriacus* que foi de 30,0%.

O teor de umidade do amido de amaranto, 6,17% em base úmida (Tabela 5.1), foi muito inferior ao reportado por Saunders e Becker (1984) para o *Amaranthus cruentus* e por Baker e Rayas-Duarte (1998) para o *Amaranthus hypochondriacus* que encontraram respectivamente 8,0% e 10,9% de umidade. Tal fato pode ser explicado porque enquanto o amido analisado na literatura foi todo isolado por moagem úmida e seco em estufa, o amido do presente estudo foi também obtido por moagem úmida, porém a massa seca de amido foi obtida pelo congelamento e posterior liofilização da suspensão concentrada de amido, o que

resultou em um menor teor final de umidade, uma vez que tal processo leva a uma eliminação mais efetiva e homogênea da água contida na suspensão. O mesmo se aplica ao amido de milho (13,65% umidade em base úmida), provavelmente seco em estufa.

O teor de cinzas encontrado para o amido de amaranto foi igual a 1,66% em base seca, valor este bastante inferior ao reportado na literatura para o amido de *Amaranthus cruentus* por Saunders e Becker (1984), Uriyapongson e Rayas-Duarte (1994) e Pampa (2003); que encontraram respectivamente 3,1; 3,46 e 2,91% de cinzas em base seca. Essa grande variação do teor de cinzas está diretamente ligada principalmente ao tipo de solo e condições climáticas durante o cultivo do grão de amaranto, o que explica por exemplo porque o teor de cinzas de uma mesma espécie de grão (*Amaranthus cruentus* BRS Alegria), utilizada agora neste trabalho e anteriormente por Pampa (2003) variou para grãos plantados em diferentes regiões do Brasil (Paraná e Distrito Federal respectivamente) e safras (2002 e 2001, respectivamente).

O teor de proteína encontrado para o amido de amaranto foi de 1,20% em base seca; tal valor, embora seja baixo, ainda encontra-se acima do valor (0,40%) encontrado por Radosavljevic et al. (1998), o que se deve provavelmente ao método de isolamento (tratamento com protease) que foi utilizado pelo último. O valor encontrado está mais próximo, no entanto, daquele reportado por Paredes-López et al (1989) para o *Amaranthus hypochondriacus*, que foi de 0,97% em base seca, para um método similar de isolamento.

Embora grande parte das proteínas do grão de amaranto (cerca de 16%) sejam eliminadas durante o isolamento do amido, nota-se ainda que o amido de amaranto possui um teor de proteínas muito superior ao do amido de milho (0,05%, em base seca). Nota-se ainda que, o teor de proteínas presente no amido de amaranto vai depender muito da efetividade da eliminação das mesmas (raspagem do sobrenadante mucilaginoso) durante o isolamento do amido, uma vez que dos 16% de proteínas contidos no grão (determinados experimentalmente), resultaram somente 1,2% após o isolamento.

O teor de lipídios totais encontrado no amido de amaranto foi de 0,09 % em base seca; que está de acordo ao reportado por Pampa (2003) e Resio (1999), que encontraram para o amido de amaranto teores de lipídios de 0,09% e 0,00 % em base seca, respectivamente. Estes teores tão baixos de lipídios no amido se devem provavelmente ao fato de quando raspa-se o sobrenadante de cor mucilaginosa (rico em pigmentos e proteínas) durante o isolamento,

retira-se com ele os lipídios que encontravam-se complexados com a proteína. Nota-se, no amido de milho, um teor mais significativo de lipídios (0,16% em base seca) do que no amido de amaranto.

Para a obtenção do teor de amilose foi utilizada uma curva padrão construída com diferentes concentrações de amilose de batata, onde obteve-se um ajuste (R^2) de 0,999. O teor de amilose encontrado (na Tabela 5.1) para o amido de amaranto está abaixo do reportado por Wu e Corke (1999) para duas variedades diferentes de *Amaranthus cruentus* (22,0% e 19,5%, para as variedades Beijing e Wuhan, respectivamente) e acima do obtido por Perez et al. (1993) para a variedade R-149 do *Amaranthus cruentus* (10,08%).

Há, no entanto, uma grande variação dos valores reportados para o teor de amilose do *Amaranthus cruentus* na literatura, uma vez que foram também encontrados teores de 3,9 e 5,7% de amilose (HOOVER et al., 1998) e 5,8% (PAMPA, 2003). Essa diferença entre os teores de amilose encontrados para diferentes variedades de uma mesma espécie de amaranto foi explicada por Sugimoto et al. (1981), que encontraram, para duas variedades de *Amaranthus hypochondriacus*, valores de teores de amilose variando entre 0 e 14%, revelando portanto que tanto amidos cerosos (ricos em amilopectina) como não-cerosos ocorrem em uma mesma espécie de amaranto.

Esta diferença foi atribuída a efeitos do meio ambiente de plantio. Tal teoria explica portanto, a diferença encontrada por Wu e Corke (1999) para os valores do teor de amilose de variedades de *Amaranthus cruentus* plantadas em Beijing e Wuhan e a diferença entre os teores de amilose encontrada neste trabalho e por Pampa (2003) para grãos de uma mesma variedade (BRS Alegria) de amaranto cruentus, que foram, como mencionadi anteriormente, plantados em diferentes locais (Distrito Federal e Paraná, respectivamente) e pertenceram a safras distintas (2001 e 2002, respectivamente).

A influência da temperatura no poder de inchamento (P.I.) e na solubilidade do *Amaranthus cruentus* na faixa de temperatura de gelatinização, estão ilustrados nas Figuras 5.1 e 5.2.

A influência da temperatura no P.I. do amido de amaranto foi mais pronunciada no intervalo entre 60 e 80°C, o que pode ser explicado pela ruptura do grânulo de amido neste intervalo de temperatura. O valor da temperatura de ruptura do grânulo está certamente bem

próximo à temperatura de início da gelatinização, que foi de 67,68°C para a suspensão com 5% de amido (determinada experimentalmente por calorimetria diferencial de varredura).

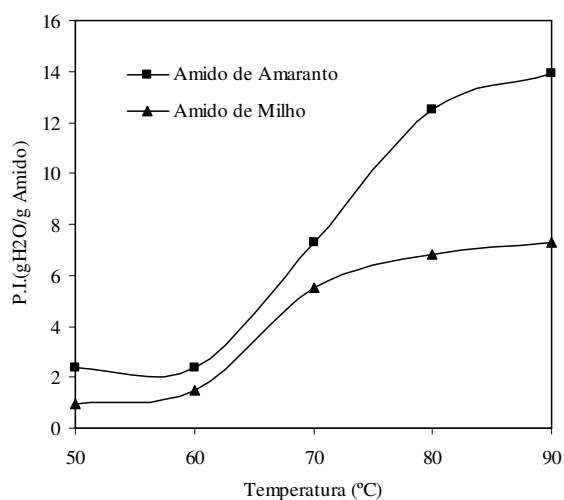


Figura 5.1: Efeito da temperatura no P.I. dos amidos de milho e amaranto

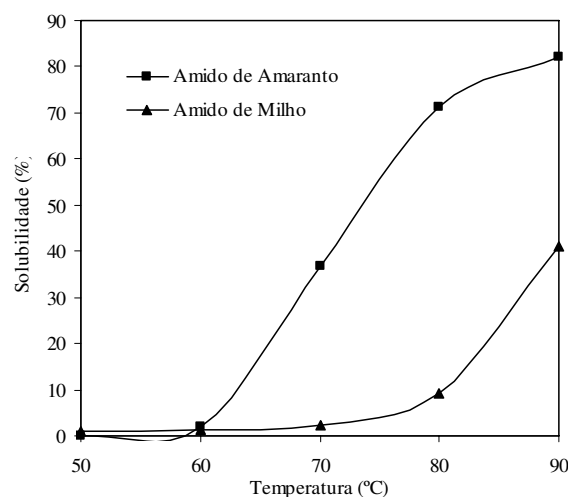


Figura 5.2: Efeito da temperatura na Solubilidade dos amidos de milho e amaranto.

Observa-se, da Figura 5.1, que o amido de amaranto apresentou um poder de inchamento muito superior ao do amido de milho, o que já era esperado uma vez que o inchamento é uma propriedade da amilopectina (TESTER & MORRISON, 1990), a qual está presente em maior quantidade no amido de amaranto (86,5%) do que no amido de milho (73%). Além disso, o reduzido tamanho do grão de amido amaranto (cerca de 1 µm, determinado experimentalmente no microscópio eletrônico) faz com que o mesmo tenha uma área superficial por massa muito superior à do amido de milho, que apresenta grânulos de tamanho cerca de dez vezes maior do que o primeiro (RESIO, 1999).

O maior índice de inchamento do amido de amaranto em relação ao de milho está de acordo ainda com o que foi reportado por Tolstoguzov (2003) e Stone e Lorenz (1984) que afirmaram que a amilose age como um diluente no inchamento do grânulo de amido, uma vez que a mesma, disposta entre as camadas semi-cristalinas da amilopectina, age como “grampos rígidos”, diminuindo a elasticidade das camadas amorfas, que têm sua entropia diminuída, limitando assim o inchamento do grânulo.

Nota-se, no entanto, uma grande variação entre os valores reportados na literatura para o poder de inchamento e a solubilidade do amido de amaranto, o que pode ser atribuído a

diferenças na composição do grão, devido a diferentes métodos de isolamento e condições de plantio (STONE & LORENZ, 1984).

Os valores reportados para o P.I. estão de acordo com aqueles reportados por Stone e Lorenz (1984) e Resio et al. (2000) que mediram os valores do poder de inchamento do amido de *Amaranthus cruentus* e de milho a 70°C, encontrando, respectivamente, 9,24 e 8,85g água/g amido de amaranto e 5,83g água/g amido de milho (para ambos os autores). Pampa (2003) determinou também valores semelhantes de poder de inchamento (9 e 6 g água/g amido) a 70°C e de solubilidade (5 e 18%) a 80°C para o amido de amaranto e de milho, respectivamente.

Como já era esperado, a solubilidade de ambos os amidos aumentou com a temperatura, alcançando, porém valores muito maiores para o amido de amaranto (Figura 5.2). Os valores de solubilidade, encontrados neste trabalho, estão de acordo com aqueles reportados por Resio et al. (2000) para os amidos de milho e amaranto.

Embora o teor de amilopectina do amido de amaranto (77,41%) seja superior àquele do amido de milho (57,64%), o que certamente não favorece a solubilização do grânulo de amido, o amaranto possui fatores como elevado P.I., que acelera a entrada de água no grânulo e, conseqüentemente, a solubilização do mesmo (FREDRIKSSON et al., 1998) e grânulo de amido com diâmetro muito inferior a dos demais cereais (WILHELM et al., 2002; WU & CORKE, 1999; HOOVER et al., 1998; ZHAO & WHISTLER, 1994), o que faz com que 1g de amido de amaranto tenha um número muito maior de grânulos de amido do que 1g de amido de milho, ligando-se mais rapidamente à água e resultando, assim, em uma proporção muito maior de grânulos de amido solúveis (o dobro a 90°C, por ex.) do que na suspensão com amido de milho.

5.2. Análises Microscópicas

Nas Figuras 5.3 e 5.4, as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) do grão de *Amaranthus cruentus* fracionado longitudinalmente, são apresentadas com os aumentos de 250 x e de 6000 x, respectivamente.

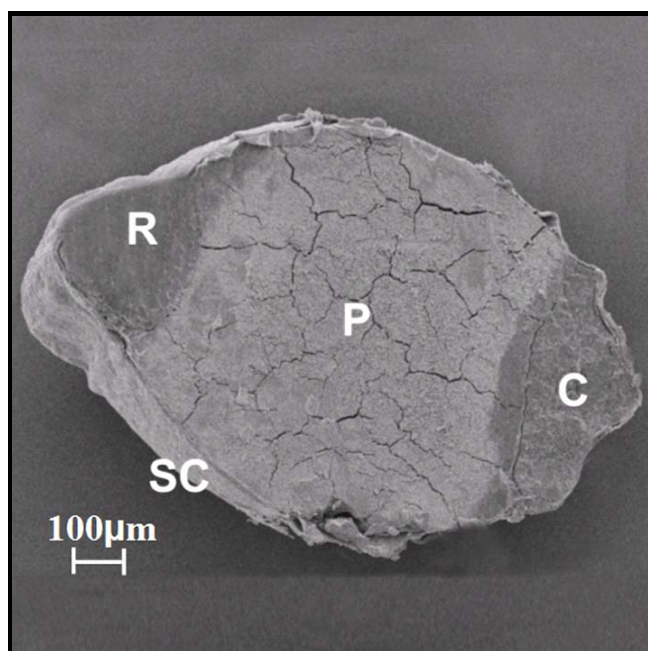


Figura 5.3: Grão partido (aumento 250 x).

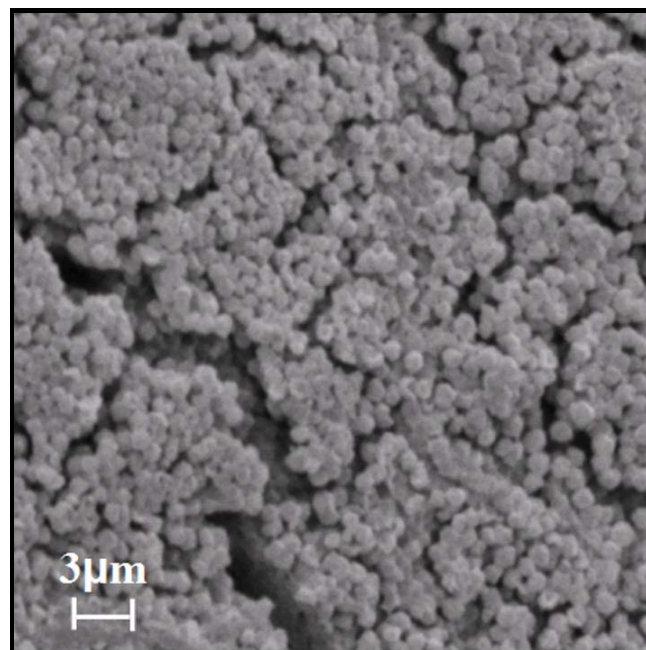


Figura 5.4: Grão partido (aumento 6000 x).

Na Figura 5.3, pode-se observar a camada externa da semente (representada pelas letras S.C. de “Seed Coat”), a radícula (R), os cotilédones (C) e o perisperma (P) do grão, o qual corresponde a um tecido de armazenagem, com alto teor de amido e que se localiza no centro do grão.

O centro do grão de amaranto está ilustrado na Figura 5.4, onde se verifica que o perisperma constitui-se quase que exclusivamente de grânulos de amido, confirmando que o amido é o carboidrato mais abundante do grão de amaranto, sendo armazenado principalmente no perisperma do grão (YANEZ et al., 1986). As fissuras presentes dentro do grão de amaranto se devem provavelmente ao congelamento rápido da amostra, seguido da fratura do mesmo, o que se deu de forma manual.

Na Figura 5.5, notam-se os grânulos de amido isolados por moagem úmida (PEREZ et al., 1993) e observados por M.E.V. com um aumento de 6000 x.

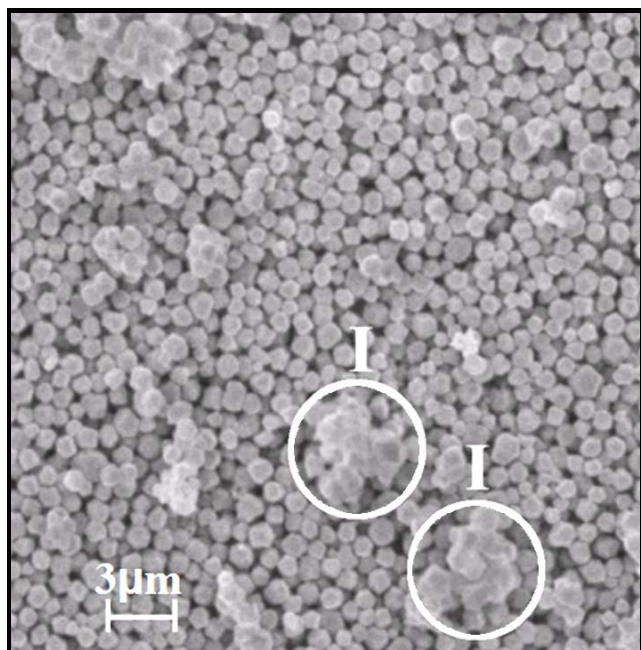


Figura 5.5: Amido isolado do grão (aumento 6000x).

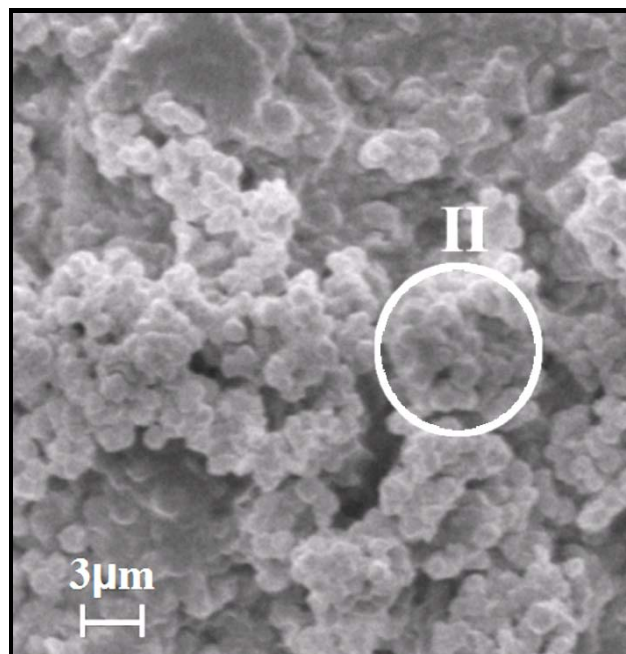


Figura 5.6: Farinha isolada do grão (aumento 6000 x).

Os grânulos de amido apresentaram um diâmetro médio de 1 μm , em formato poligonal (Figura 5.5). Esse tamanho reduzido dos grânulos de amido de amaranto, quando comparado aos grânulos de amidos da maioria dos cereais, com diâmetros superiores a 5 μm (como o trigo e a aveia, com diâmetros de 6,5 e 7,9 μm , respectivamente), conferindo ao mesmo características funcionais únicas (WILHELM et al., 2002; HOOVER et al., 1998; ZHAO & WHISTLER, 1994, SAUNDERS & BECKER, 1984).

Além dos grânulos de amido, pode-se observar na Figura 5.5, regiões indicadas pela letra I, onde o amido parece estar complexado com outras substâncias, que é provavelmente um complexo formado pelos lipídios, proteínas e pigmentos que não foram completamente eliminados durante o isolamento do amido. Isso fica claro quando observa-se a imagem de microscopia eletrônica de varredura (nas mesmas condições) dos grânulos de farinha de amaranto (Figura 5.6), onde o isolamento foi realizado sem a etapa de raspagem e observa-se um número muito maior de complexos (indicados por II) envolvendo os grânulos de amido (COLLA, 2004).

5.3. Análises Térmicas

5.3.1. Ensaios de Gelatinização (Realizados no DSC)

Com base no termograma de cada ensaio no calorímetro, foram obtidos os valores de T_o (temperatura de início da gelatinização) e T_f (temperatura final de gelatinização), definidos pelo encontro das retas tangentes à linha base e à curva referente à endoterma de gelatinização. Depois de definidas estas duas temperaturas, o programa *Universal Analysis* traçou uma reta entre os dois pontos e a partir daí foram fornecidos, pelo programa, os valores da temperatura de pico (T_p) e da entalpia (ΔH) de gelatinização, a qual equívale à área correspondente no termograma. A Figura 5.7 traz um esquema ilustrativo da leitura de T_o , T_p , T_f e ΔH em um termograma qualquer.

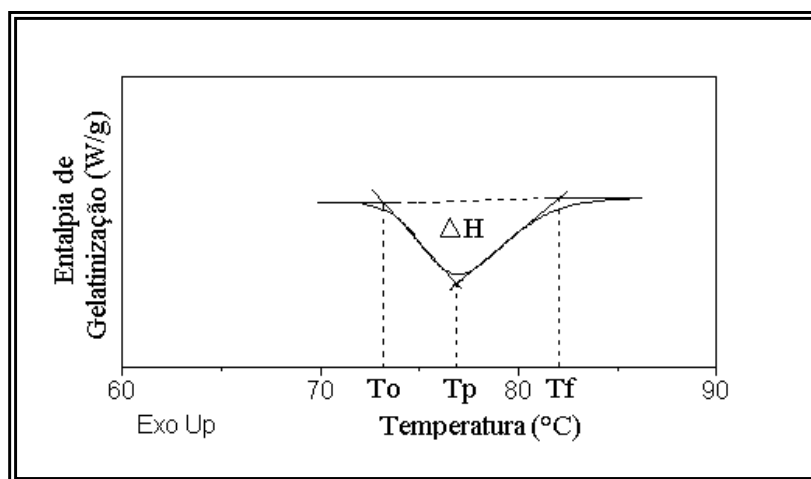


Figura 5.7: Esquema ilustrativo de leitura de T_o , T_p , T_f e ΔH no termograma.

Segue na Figura 5.8 um exemplo de termograma, onde pode ser visto qualitativamente o efeito da adição de sal e açúcar nos valores de T_o , T_p , T_f e ΔH das suspensões de amido. Nota-se, portanto, que a adição de soluto retardou o fenômeno de gelatinização (que se iniciou a temperaturas superiores) e que as suspensões com adição de sal embora tenham uma concentração de soluto muito inferior (entre 2,3 e 8,7 %) à das suspensões adicionadas de açúcar (entre 5,8 e 22,2 %), apresentaram os maiores valores de T_o , T_p e T_f , o que se deve ao fato destes dois solutos terem um mecanismo de ação diferente na gelatinização do amido.

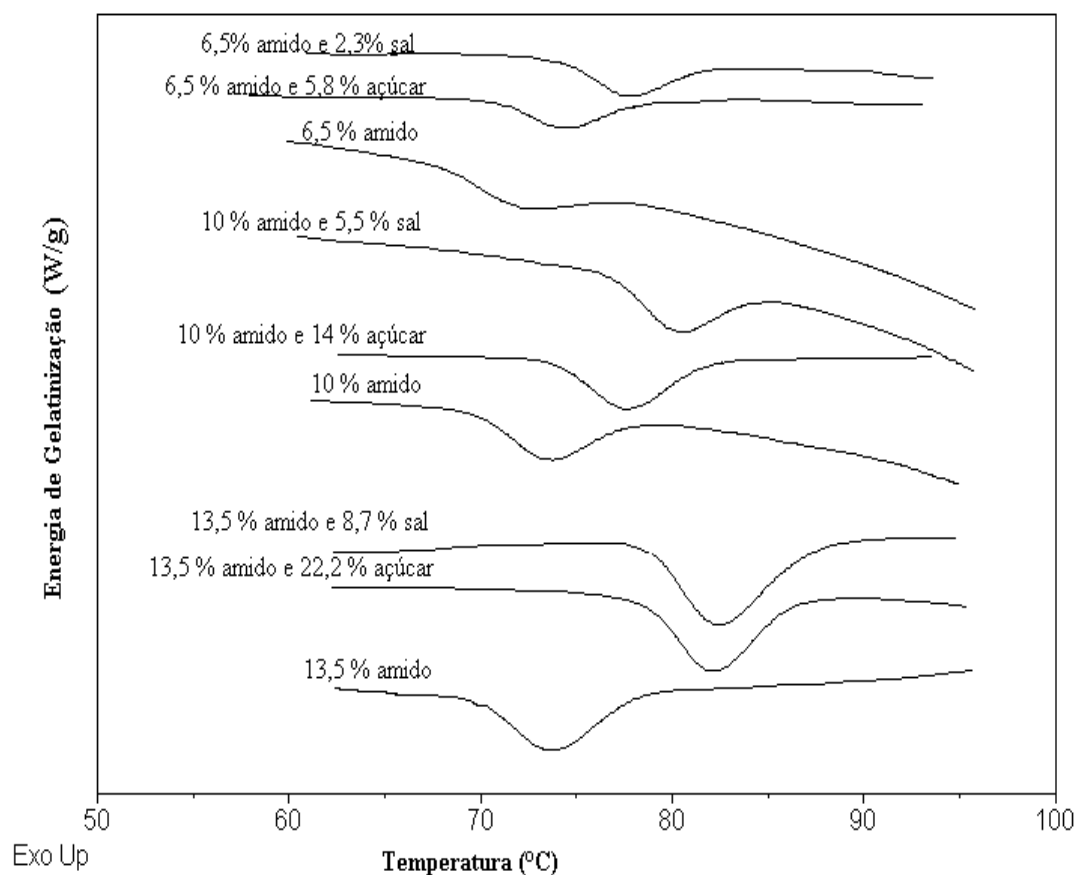


Figura 5.8: Termograma das suspensões analisadas, nos níveis -1, 0 e +1.

5.3.1.1. EFEITO DO AMIDO NA GELATINIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Os valores de entalpia foram convertidos de J/g suspensão (unidade fornecida pelo calorímetro) para J/g amido seco em suspensão, o que permitiu uma comparação entre os valores obtidos para cada uma das amostras.

Na Tabela 5.2, pode-se observar que embora a concentração de amido tenha aumentado do primeiro para o quinto ensaio juntamente com o ΔH em J/g de suspensão de amido, o mesmo comportamento não foi observado quando o valor do ΔH foi convertido para J/g amido seco na suspensão. Tal comportamento foi comprovado estatisticamente através da Análise da Variância, aplicando o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa STATISTICA 5.0, o qual foi utilizado com o objetivo de verificar

possíveis diferenças entre os valores de entalpia de gelatinização (em J/g de amido seco na suspensão) das amostras com diferentes concentrações de amido; onde verificou-se que tais valores são estatisticamente idênticos a 95% de confiança. Conclui-se daí que todos os sistemas analisados (contendo 5, 10 e 15% de amido) possuíam a água livre suficiente para o fenômeno de gelatinização, sem que fosse necessário um aumento da energia necessária para gelatinizar cada grânulo de amido em suspensões com um teor mais elevado de amido (15%).

Segue abaixo a Tabela 5.2, com os valores médios e seus respectivos desvios para as respostas T_o , T_p , T_f e ΔH , obtidas nos ensaios (em triplicata) sem adição de soluto (brancos).

Tabela 5.2: Valores Médios de T_o , T_p , T_f e ΔH dos Ensaios Sem Adição de Soluto.

Ensaio	Amido (%)	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)*	ΔH (J/g)**
1	5,0	$67,7 \pm 0,42^a$	$72,3 \pm 0,18^a$	$77,4 \pm 0,59^a$	$0,58 \pm 0,07$	$12,12 \pm 1,39^a$
2	6,5	$68,8 \pm 0,12^b$	$72,4 \pm 0,36^a$	$77,3 \pm 0,29^a$	$0,67 \pm 0,03$	$10,68 \pm 1,05^a$
3	10,0	$68,3 \pm 0,48^{ab}$	$73,1 \pm 0,31^{ab}$	$78,8 \pm 0,49^b$	$1,22 \pm 0,07$	$12,61 \pm 0,76^a$
4	13,5	$69,8 \pm 0,66^c$	$73,6 \pm 0,43^b$	$79,2 \pm 1,64^{abc}$	$1,50 \pm 0,20$	$11,47 \pm 1,55^a$
5	15,0	$69,8 \pm 0,61^c$	$73,8 \pm 0,25^b$	$80,1 \pm 0,53^c$	$1,99 \pm 0,32$	$13,76 \pm 2,21^a$

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si para $p < 0,05$.

* ΔH em J/g de suspensão de amido.

** ΔH em J/g de amido seco na suspensão.

Observa-se que os valores encontrados para o intervalo de gelatinização do sistema com 15% de amido (de 69,8°C a 80,1°C) encontram-se de acordo com aqueles reportados por Resio (1999) e Radosavljevic et al. (1998) que estudaram sistemas de *Amaranthus cruentus* contendo 20% e 25%, respectivamente. Estes autores encontraram os seguintes intervalos de temperatura (T_o a T_f) e entalpia de gelatinização: 64,77 a 76,15°C e 11,72 J/g amido seco (RESIO, 1999) e 70,6 a 82,9°C e 15,0 J/g amido seco (RADOSAVLJEVIC et al., 1998).

Com relação à temperatura de início de gelatinização pôde-se observar que a mesma diminuiu à medida que a concentração de água na suspensão aumentou, o que vai de encontro ao caráter plasticizante da água, que age na suspensão diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido aumentando, com isso, a fusão das cristalinidades (gelatinização) dos grânulos contidos na suspensão (RESIO, 1999; SLADE & LEVINE, 1988). Esta mudança no

comportamento de T_o ficou claro através da Análise da Variância, aplicando o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância quando observou-se uma mudança de grandeza do primeiro para o segundo ensaio e depois do terceiro para o quinto ensaio, o que foi indicado estatisticamente por letras diferentes em cada uma das colunas da Tabela 5.2.

A diferença entre o valor de entalpia reportado por Radosavljevic et al. (1998) para suspensões com 25% de amido, que foi de 15 J/g de amido seco e aquele encontrado neste trabalho (13,76 J/g de amido seco) pode ser atribuído às diferentes composições dos dois amidos, onde se destacam os teores bem diferentes de amilose das duas variedades de *Amaranthus cruentus*, que foram respectivamente de 2,1% e 13,47%. Isso porque os amidos do tipo ceroso (com elevado teor de amilopectina) possuem valores de ΔH mais elevados do que os não-ceroso, uma vez que foi postulado (KUGIMIYA et al., 1980) que os maiores valores de ΔH dos amidos cerosos são o resultado de dois processos: a fusão das cristalinidades do amido (endotérmico) e a cristalização dos complexos amilose-lipídios (exotérmico).

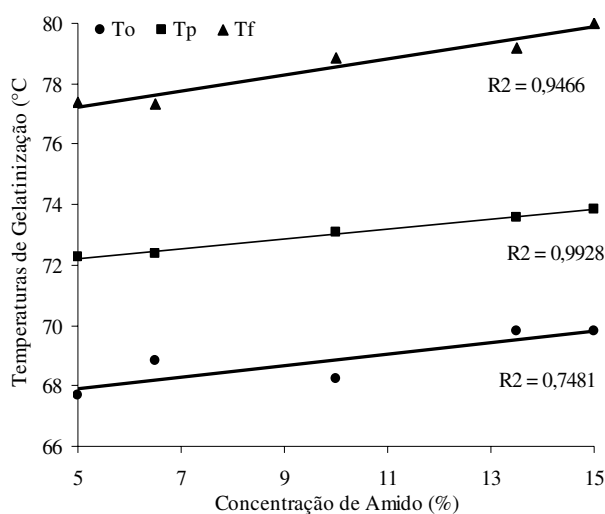


Figura 5.9: Efeito da concentração de amido sobre as respostas T_o , T_p , e T_f .

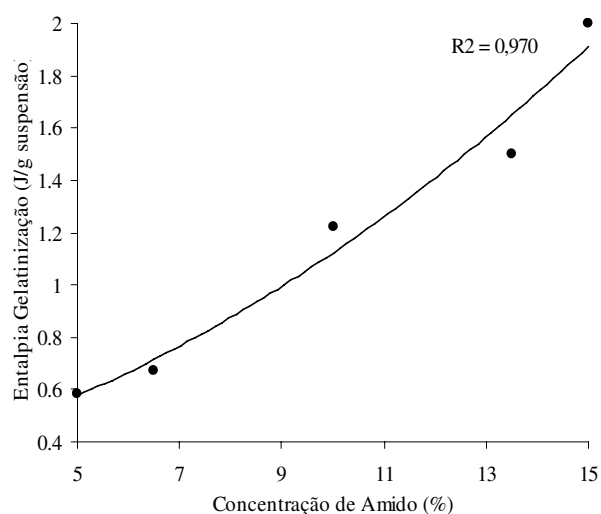


Figura 5.10: Efeito da concentração de amido sobre a resposta ΔH (J/g suspensão) em b.u.

Utilizando-se o software Origin 4.1 foram obtidas as equações que descrevem o efeito da concentração de amido nas respostas T_o , T_p , T_f e ΔH . Esta dependência foi ilustrada qualitativamente nas Figuras 5.9 e 5.10 e numericamente nas Equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4), respectivamente.

$$T_o (^{\circ}\text{C}) = 66,989 + 0,188 x_1 \quad (5.1)$$

$$T_p (^{\circ}\text{C}) = 71,396 + 0,164 x_1 \quad (5.2)$$

$$T_f (^{\circ}\text{C}) = 75,855 + 0,271 x_1 \quad (5.3)$$

$$\Delta H (\text{J/g suspensão}) = 0,275 + 0,036 x_1 + 0,005 x_1^2 \quad (5.4)$$

Onde: x_1 = Concentração codificada de amido

Vale ressaltar que para os ensaios dos brancos foram utilizados os mesmos níveis de concentração de amido dos planejamentos com adição de sal ou de açúcar. Nota-se que a concentração de amido tem um efeito positivo sobre todas as respostas, sendo linear para as temperaturas de gelatinização e quadrático para a entalpia de gelatinização.

5.3.1.2. EFEITO DO AÇÚCAR NA GELATINIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Segue abaixo na Tabela 5.3, são apresentados os valores de T_o , T_p , T_f e ΔH médios, obtidos das triplicatas dos ensaios referentes ao planejamento 2² com adição de açúcar.

Tabela 5.3: Valores médios dos ensaios do Planejamento 2² com adição de açúcar.

Ensaio	Amido (%)	Açúcar (%)	ΔH (J/g)*	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
1	6,5	5,8	1,06	67,9	74,9	82,5
2	13,5	5,8	1,80	70,1	75,6	82,1
3	6,5	22,2	0,89	74,9	79,8	85,5
4	13,5	22,2	2,24	74,3	82,2	89,3
5	5,0	14,0	0,75	71,1	76,4	82,5
6	15,0	14,0	2,43	72,2	78,7	85,7
7	10,0	2,5	1,67	68,4	74,3	81,1
8	10,0	25,5	1,41	78,1	82,6	87,5
9	10,0	14,0	1,32	72,7	77,4	82,3
10	10,0	14,0	1,32	72,7	77,6	82,7
11	10,0	14,0	1,27	72,8	77,4	82,0

* O valor de ΔH está em J/g de suspensão de amido.

Torna-se difícil comparar os valores encontrados na Tabela 5.4 com aqueles já reportados por outros autores, uma vez que foram estudadas concentrações diferentes de

amido e soluto, sendo possível apenas uma análise de tendências do comportamento das suspensões de amido com adição de soluto. Baker e Rayas-Duarte (1998) estudaram o efeito da adição de sacarose (nas concentrações de 10, 20 e 30%) em suspensões contendo 30,5% de amido de amaranto e observaram também um aumento das temperaturas de início, pico e fim de gelatinização com o aumento da concentração de sacarose na suspensão, o que ficou claro nas superfícies de resposta geradas pela análise estatística dos dados da Tabela 5.4.

A análise estatística dos dados foi feita utilizando-se o software Statística 5.0, onde foram definidas as variáveis independentes (concentração de amido e de açúcar) e dependentes (temperaturas de início, pico, fim e entalpia de gelatinização). Segue abaixo a Tabela 5.4 com os efeitos de cada um dos fatores estudados nas respostas T_o e T_p .

Tabela 5.4: Efeito dos fatores estudados para as respostas T_o (°C) e T_p (°C) no planejamento com adição de açúcar.

	Variável	Efeito		Desvio Padrão		p (90% confiança)	
		T_o	T_p	T_o	T_p	T_o	T_p
Linear	Média	72,75	77,49	0,31	0,07	$2,70 \times 10^{-11}$	$8,51 \times 10^{-15}$
	Amido	0,78	1,56	0,38	0,08	0,09	$6,84 \times 10^{-6}$
	Açúcar	6,24	5,81	0,38	0,08	$1,54 \times 10^{-5}$	$9,85 \times 10^{-9}$
Quadrática	Amido	-1,43	0,14	0,45	0,10	0,03	0,19*
	Açúcar	0,17	1,03	0,45	0,10	0,72*	$1,21 \times 10^{-4}$
Interação	Amido x Açúcar	-1,44	0,84	0,54	0,11	0,04	$7,13 \times 10^{-4}$

* Efeito não significativo para $p = 0,1$.

Na Tabela 5.4, pode-se observar que ao limite de confiança de 90% a variável concentração de açúcar quadrática não tem efeito significativo sobre a resposta T_o , o mesmo ocorre com a variável concentração de amido quadrática para a resposta T_p .

Nota-se ainda que as variáveis concentração de amido quadrática e a interação entre as variáveis exerceram um efeito negativo sobre a resposta T_o , ao contrário das variáveis lineares concentração de amido e de açúcar. Com relação à resposta T_p , observa-se que todas as variáveis significativas tiveram um efeito positivo, porém o efeito da variável concentração de açúcar linear foi bem mais pronunciado do que as demais.

Com relação à resposta entalpia de gelatinização (ΔH), a análise foi feita da mesma forma, porém, depois de analisados estatisticamente, os valores de ΔH tiveram a sua base convertida de J/g de suspensão para J/g de amido seco contido na suspensão; para que se pudesse estabelecer uma comparação entre eles em cada um dos planejamentos.

A conversão da base do ΔH de J/g de suspensão para J/g de amido seco foi feita para cada amostra analisada, levando-se em consideração a concentração de amido na suspensão e o teor de umidade do mesmo (3,22%). Os valores encontrados encontram-se descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de ΔH obtidos em cada ensaio.

ENSAIO	AMIDO (%)	AÇÚCAR (%)	ΔH (J/g)*	ΔH (J/g)**
1	6,5	5,8	1,06	16,85
2	13,5	5,8	1,80	13,79
3	6,5	22,2	0,89	14,24
4	13,5	22,2	2,24	17,17
5	5,0	14,0	0,75	15,50
6	15,0	14,0	2,43	16,76
7	10,0	2,5	1,67	17,24
8	10,0	25,5	1,41	14,56
9	10,0	14,0	1,32	13,63
10	10,0	14,0	1,32	13,64
11	10,0	14,0	1,27	13,17

* O valor de ΔH está em J/g de suspensão de amido.

** O valor de ΔH está em J/g de amido seco.

A partir da Tabela 5.5, pode-se observar que para uma concentração fixa de amido de 6,5%, se a concentração de açúcar for aumentada de 5,8 para 22,2% (ensaios 1 e 3), a entalpia de gelatinização diminui de 16,85 para 14,24 J/g de amido seco. No entanto, quando é feita a mesma análise para os ensaios 2 e 4, um efeito positivo do açúcar sobre o ΔH é observado. Essa contradição ocorre porque há um terceiro elemento no sistema que também influencia o processo de gelatinização, a quantidade de água presente.

Devido a isso, portanto, não se pode ignorar o efeito da água sobre o ΔH da suspensão se a quantidade desta varia de uma amostra para outra. Tal fato ficou claro quando não foi possível se obter um modelo de predição para os dados de entalpia em J/g amido seco no software Statistica 5.0, mas somente em J/g de suspensão. Para que tal análise estatística fosse feita em J/g amido seco seria necessário que a concentração de água fosse a mesma em todas as suspensões de amido analisadas.

Tem-se, na Tabela 5.6, a análise dos efeitos para as respostas T_f ($^{\circ}\text{C}$) e ΔH (em J/g de suspensão).

Tabela 5.6: Efeito dos fatores estudados para as respostas T_f ($^{\circ}\text{C}$) e ΔH (J/g suspensão) no planejamento com adição de açúcar.

	Fatores	Efeito		Desvio Padrão		p (90% confiança)	
		T_f	ΔH	T_f	ΔH	T_f	ΔH
Linear	Média	82,37	1,31	0,30	0,07	$1,28 \times 10^{-11}$	$7,85 \times 10^{-6}$
	Amido	1,98	1,12	0,37	0,09	$3,13 \times 10^{-3}$	$4,54 \times 10^{-5}$
	Açúcar	4,83	-0,02	0,37	0,09	$4,80 \times 10^{-5}$	0,81*
Quadrática	Amido	2,06	0,25	0,44	0,10	$5,47 \times 10^{-3}$	0,05
	Açúcar	2,25	0,20	0,44	0,10	$3,76 \times 10^{-3}$	0,10
Interação	Amido x Açúcar	2,10	0,30	0,52	0,12	0,01	0,05

* Efeito não significativo para $p = 0,1$.

Na Tabela 5.6, pôde-se observar que todas as variáveis estudadas foram significativas e com efeito positivo para a resposta T_f , nota-se ainda que a variável concentração de açúcar linear apresentou um efeito mais expressivo do que as demais. No caso da resposta ΔH , a variável concentração de açúcar linear não foi significativa ao nível de significância de 0,1 e a variável concentração de amido linear apresentou um efeito de grandeza semelhante à da média, o que não aconteceu para as respostas T_o , T_p e T_f . Ainda para a resposta ΔH observou-se que todas as variáveis exerceram um efeito positivo sobre a resposta, porém o efeito da variável concentração de amido linear foi bem mais expressivo do que das demais variáveis.

Depois de definidas as variáveis que exercem efeito significativo sobre cada uma das respostas, foram obtidos os modelos matemáticos de predição de cada uma das respostas T_o , T_p , T_f e ΔH , os quais apresentam-se descritos na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Coeficientes de regressão para a modelagem matemática das temperaturas de início, pico, fim e entalpia de gelatinização de suspensões de amido com sacarose.

Respostas	Coeficiente Linear	Coeficiente Angular					F_{calc} / F_{tab}	R^2
		Amido (L)	Açúcar (L)	Amido (Q)	Açúcar (Q)	Amido x Açúcar		
T_o	72,831	0,389	3,119	-0,740	-	-0,718	18,641	0,983
T_p	77,560	0,782	2,911	-	0,498	0,422	257,671	0,998
T_f	82,541	0,990	2,416	0,949	1,045	1,048	18,527	0,982
ΔH	1,305	0,560	-	0,127	0,101	0,152	12,113	0,973

A partir da Tabela 5.7 pode-se observar que os modelos obtidos foram validados pela Análise de Variância (ANOVA), uma vez que todos apresentaram F_{calc} / F_{tab} maior que um. Nota-se ainda que o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi muito bom, apresentando valores de R^2 próximos a um.

Depois de validados os modelos, foram geradas no software Statística 5.0 as superfícies de respostas das temperaturas de início (T_o), pico (T_p), fim (T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH), que estão representadas nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

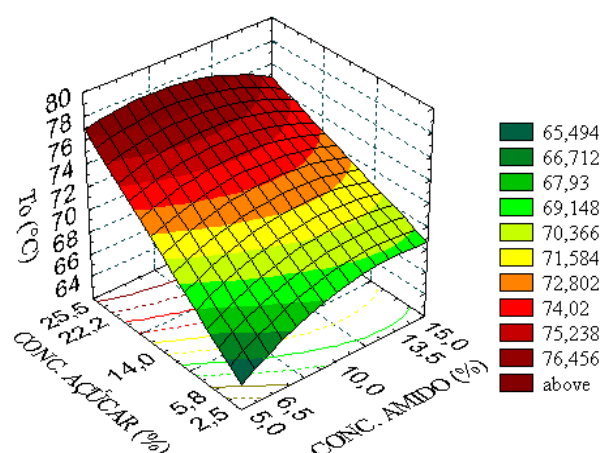


Figura 5.11: Efeito da concentração de açúcar e de amido na T_0 da suspensão.

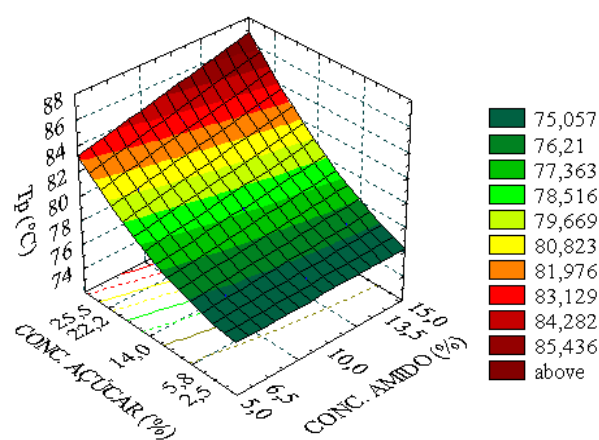


Figura 5.12: Efeito da concentração de açúcar e de amido na T_p da suspensão.

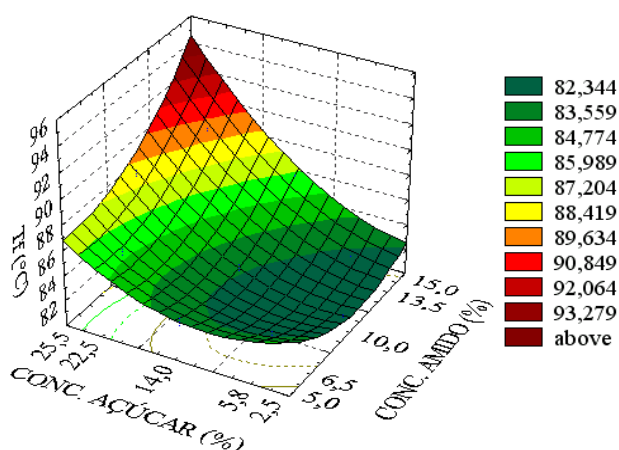


Figura 5.13: Efeito da concentração de açúcar e de amido na T_f da suspensão.

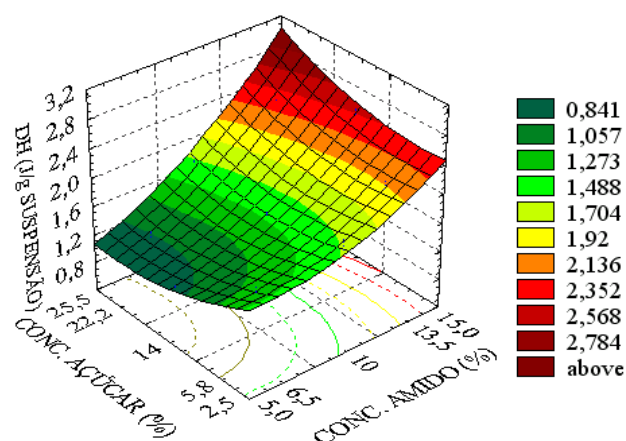


Figura 5.14: Efeito da concentração de açúcar e de amido no ΔH da suspensão.

Como pode ser visto na Figura 5.11, embora o açúcar tenha um efeito linear sobre a temperatura de início de gelatinização, este influenciou muito mais fortemente T_0 do que a concentração de amido, que exerceu um efeito quadrático sobre a mesma. Pode-se observar ainda que a concentração de amido apresentou um efeito muito maior sobre a resposta T_0 no limite inferior de concentração de açúcar do que no superior, para o intervalo estudado.

O aumento da concentração de açúcar no intervalo estudado levou a um aumento da temperatura do pico de gelatinização (Figura 5.12). Já o aumento da concentração de amido na suspensão só provocou um aumento na temperatura de gelatinização quando o sistema estava com elevadas concentrações de açúcar e teve um efeito bem menos expressivo do que o causado pela adição de açúcar no sistema.

Ambos os parâmetros, concentrações de amido e açúcar exerceram influência quadrática sobre a resposta temperatura final de gelatinização, no entanto, o segundo tem um efeito maior sobre T_f , como pode ser verificado na Figura 5.13. Ambos os parâmetros tiveram seu efeito aumentado quando o outro parâmetro estava no nível superior estudado, ou seja, por exemplo, a concentração de açúcar alcançou seu efeito máximo sobre a resposta T_f quando a concentração de amido do sistema estava no nível superior, para o intervalo estudado.

Na Figura 5.14, observa-se, como já era esperado, que a concentração de amido exerceu uma influência muito maior que a concentração de açúcar na resposta entalpia de gelatinização, no entanto, o efeito do parâmetro concentração de amido na resposta ΔH foi mais acentuado a elevadas concentrações de soluto.

Observou-se ainda que o aumento da concentração de sacarose no sistema exerceu um efeito levemente negativo sobre o valor do ΔH no nível inferior de concentração de amido (5%). Um efeito contrário foi observado, no entanto, à medida que a concentração de amido na suspensão aumentou de 5 para 15%. A partir de tais tendências fica fácil entender porque alguns autores afirmam que a adição de açúcares não afeta (ELIASSON, 1992), outros, aumenta (KOHYAMA & NISHINARI, 1991), assim como diminui (CHUNGCHAROEN & LUND, 1987) a temperatura e entalpia de gelatinização do amido.

Medidas de velocidade de relaxação transversal (R_2) obtidas por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) demonstraram que a adição de sacarose a suspensões de amido de trigo provoca uma queda lenta da solubilidade do amido na água, podendo-se concluir que existe uma interação direta entre a sacarose e os resíduos de glucose do próprio amido (LIM et al, 1992). Portanto, o aumento da entalpia pode ser atribuído ao aumento das ligações do tipo ponte de hidrogênio entre as macromoléculas, bem como pelo efeito estruturador da água com a sacarose, além das ligações do próprio açúcar com o amido. Estes efeitos seriam mais evidentes a baixas concentrações de água (altos conteúdos de amido e açúcar).

Pode-se perceber ainda que o modelo de predição fornece o valor de ΔH em J/g de suspensão; a conversão da base do mesmo para J/g de amido seco deverá ser feita para cada amostra analisada, levando – se em consideração a concentração de amido na mesma e o teor de umidade do mesmo (no caso 3,22%), como foi feito na Tabela 5.6.

O ajuste dos dados aos modelos de predição foi verificado ainda pela análise dos desvios relativos dos dados experimentais com relação àqueles preditos pelos modelos, o que se encontra descrito na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Análise dos desvios relativo de cada ensaio para as respostas T_o (°C), T_p (°C), T_f (°C) e ΔH (J/g suspensão) no sistema com adição de açúcar.

Ensaio	Níveis		Experimental				Predito				Desvio Relativo (%)			
	Amido	Açúcar	T_o	T_p	T_f	ΔH	T_o	T_p	T_f	ΔH	T_o	T_p	T_f	ΔH
1	-1	-1	67,9	74,9	82,5	1,06	67,8	74,7	82,2	1,13	0,03	0,18	0,42	-6,23
2	1	-1	70,1	75,6	82,1	1,80	70,1	75,5	82,1	1,94	0,00	0,09	0,02	-7,77
3	-1	1	74,9	79,8	85,5	0,89	75,5	79,7	84,9	0,82	-0,75	0,09	0,68	8,26
4	1	1	74,3	82,2	89,3	2,24	74,9	82,2	89,0	2,25	-0,78	0,02	0,29	-0,09
5	-1,41	0	71,1	76,4	82,5	0,75	70,8	76,4	83,0	0,77	0,37	-0,02	-0,64	-2,65
6	1,41	0	72,2	78,7	85,7	2,43	71,9	78,6	85,8	2,35	0,41	0,08	-0,08	3,49
7	0	-1,41	68,4	74,3	81,1	1,67	68,4	74,4	81,2	1,51	-0,01	-0,15	-0,16	9,72
8	0	1,41	78,1	82,6	87,5	1,41	77,2	82,6	88,0	1,51	1,04	-0,04	-0,54	-6,87
9	0	0	72,7	77,4	82,3	1,32	72,8	77,5	82,5	1,31	-0,15	-0,15	-0,27	1,06
10	0	0	72,7	77,6	82,7	1,32	72,8	77,5	82,5	1,31	-0,14	0,10	0,27	1,14
11	0	0	72,8	77,4	82,0	1,27	72,8	77,5	82,5	1,31	-0,04	-0,21	-0,64	-2,35

Na Tabela 5.8 pode-se observar que os desvios relativos das temperaturas de gelatinização (T_o , T_p e T_f) foram muito baixos (entre 0,00 e 1,04%) o que reforça ainda mais o excelente ajuste dos dados ao modelo de predição. Com relação à resposta ΔH , os desvios relativos apresentados foram relativamente baixos (entre 0,09 e 9,72%) o que demonstra um ajuste razoável dos dados experimentais de ΔH ao modelo de predição.

5.3.1.3. EFEITO DO SAL NA GELATINIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Para que fossem analisados os resultados das suspensões com adição de sal no software Statística 5.0, foram calculados os valores médios (a partir das triplicatas) de ΔH , T_o , T_p e T_f para cada condição de ensaio; o que se encontra descrito na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Valores médios do Planejamento 2² com adição de sal.

Ensaio	Amido (%)	Sal (%)	ΔH (J/g)*	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
1	6,5	2,3	0,81	73,7	77,7	82,9
2	13,5	2,3	1,87	73,6	78,1	84,1
3	6,5	8,7	1,52	74,9	80,7	86,1
4	13,5	8,7	2,22	78,6	82,3	88,7
5	5,0	5,5	0,83	76,4	80,7	86,5
6	15,0	5,5	1,80	76,6	80,6	85,1
7	10,0	1,0	1,19	72,0	76,2	81,0
8	10,0	10,0	1,78	76,2	81,3	86,8
9	10,0	5,5	1,36	75,8	80,2	85,7
10	10,0	5,5	1,22	76,7	80,4	85,2
11	10,0	5,5	1,23	75,6	80,1	84,8

* O valor de ΔH está em J/g de suspensão de amido.

No caso do planejamento com adição de sal, a mesma análise estatística dos resultados, empregada no planejamento com adição de açúcar, foi realizada no software Statística 5.0. Segue na Tabela 5.10 a análise dos efeitos de cada um dos parâmetros estudados nas respostas T_o e T_p .

Tabela 5.10: Efeito dos fatores estudados para as respostas T_o (°C) e T_p (°C) no planejamento com adição de sal.

	Variável	Efeito		Desvio Padrão		p (90% confiança)	
		T_o	T_p	T_o	T_p	T_o	T_p
Linear	Média	76,04	80,23	0,37	0,21	$4,92 \times 10^{-11}$	$2,38 \times 10^{-12}$
	Amido	0,93	0,43	0,45	0,26	0,09	0,16
	Sal	3,04	3,63	0,45	0,26	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-05}$
Quadrática	Amido	0,42	0,44	0,53	0,31	0,47	0,21
	Sal	-2,00	-1,51	0,53	0,31	0,01	$4,38 \times 10^{-03}$
Interação	Amido x Sal	1,92	0,60	0,63	0,37	0,03	0,16

Nota-se que a variável concentração de amido quadrática não teve efeito significativo nas respostas T_o e T_p , sendo, portanto, incluído na falta de ajuste do modelo de predição. Embora as variáveis concentração de amido linear e a interação entre o amido e o sal sejam estatisticamente não significativas a 90% de confiança em T_p , elas foram mantidas no modelo matemático, pois são conceitualmente importantes para a resposta estudada, onde baixou-se o nível de significância utilizado para 84% ao invés de 90%.

Observa-se que apenas a variável concentração de sal quadrática exerceu efeito negativo sobre a resposta T_o e que a variável concentração de sal linear apresentou um efeito mais expressivo do que as demais variáveis. Já para a resposta T_p , o mesmo comportamento foi observado, com destaque, porém, para o efeito da variável concentração de sal linear, que se apresentou ainda mais significativo em relação aos outros efeitos.

Na Tabela 5.11, apresenta-se, da mesma forma que foi feito anteriormente (para as suspensões com adição de sacarose), o cálculo dos valores de ΔH , em J/g amido seco para as suspensões com adição de sal.

Tabela 5.11: Valores de ΔH obtidos em cada ensaio.

Ensaio	Amido (%)	Sal (%)	ΔH (J/g)*	ΔH (J/g)**
1	6,5	2,3	0,81	12,94
2	13,5	2,3	1,87	14,32
3	6,5	8,7	1,52	24,12
4	13,5	8,7	2,22	17,01
5	5,0	5,5	0,83	17,18
6	15,0	5,5	1,80	12,41
7	10,0	1,0	1,19	12,31
8	10,0	10,0	1,78	18,47
9	10,0	5,5	1,36	14,09
10	10,0	5,5	1,22	12,61
11	10,0	5,5	1,23	12,68

* O valor de ΔH está em J/g de suspensão de amido.

** O valor de ΔH está em J/g de amido seco.

A mesma análise dos efeitos demonstrada acima para as respostas T_o e T_p foi feita para as respostas T_f e ΔH e está descrita na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Efeito dos fatores estudados para respostas T_f ($^{\circ}\text{C}$) e ΔH (J/g suspensão) no planejamento com adição de sal.

	Variável	Efeito		Desvio Padrão		p (90% confiança)	
		T_f	ΔH	T_f	ΔH	T_f	ΔH
Linear	Média	85,24	1,27	0,25	0,09	9×10^{-6}	$3,11 \times 10^{-5}$
	Amido	0,23	0,78	0,15	0,11	0,27	$8,28 \times 10^{-4}$
	Sal	2,01	0,47	0,15	0,11	$5,88 \times 10^{-3}$	$7,46 \times 10^{-3}$
Quadrática	Amido	0,43	0,15	0,18	0,13	0,14	0,31
	Sal	- 0,51	0,32	0,18	0,13	0,11	0,06
Interação	Amido x Sal	0,36	-0,18	0,22	0,15	0,24	0,31

No caso da resposta T_f , para um intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$), as variáveis concentração de amido linear e a interação entre o amido e o sal não foram significativas. As variáveis concentração quadrática de amido e sal foram incluídas no modelo neste caso pois

apresentaram um valor de p próximo a 0,1. Pode-se notar que os dados experimentais não se ajustaram muito bem ao modelo de predição da resposta T_f , uma vez que, o coeficiente de regressão linear dos dados ao modelo foi muito baixo ($R^2 = 0,851$). Nota-se que apenas a variável concentração de sal quadrática apresentou um efeito negativo sobre a T_f , que foi afetada de maneira mais significativa pela variável concentração de sal linear.

No caso da resposta ΔH , as variáveis não significativas foram a concentração de amido quadrática e a interação entre o sal e amido, sendo que todas as variáveis significativas apresentaram um efeito positivo sobre a mesma, com maior destaque para o efeito da concentração de amido linear.

Na Tabela 5.13 seguem os coeficientes lineares e angulares dos modelos matemáticos de predição das respostas T_o , T_p , T_f e ΔH .

Tabela 5.13: Coeficientes de regressão para a modelagem matemática das temperaturas de início, pico, final e entalpia de gelatinização.

Respostas	Coeficiente Linear	Coeficiente Angular					F_{calc} / F_{tab}	R^2
		Amido (L)	Sal (L)	Amido (Q)	Sal (Q)	Amido x Sal		
T_o	76,241	0,466	1,519	-	-1,060	0,957	4,522	0,932
T_p	80,439	0,213	1,813	-	-0,821	0,300	11,028	0,971
T_f	85,233	-	4,001	0,867	-1,033	-	7,36	0,851
ΔH^*	1,340	0,392	0,237	-	0,139	-	2,256	0,908

Todos os modelos matemáticos de predição das respostas analisadas acima são válidos (Tabela 5.13), uma vez que apresentaram um $F_{calc} > F_{tab}$ e um ajuste pelo menos razoável aos dados.

Depois de validados os modelos, foram geradas no software Statística 5.0 as superfícies de respostas das temperaturas de início (T_o), pico (T_p), fim (T_f) e entalpia (ΔH) de gelatinização, que estão representadas respectivamente nas Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18.

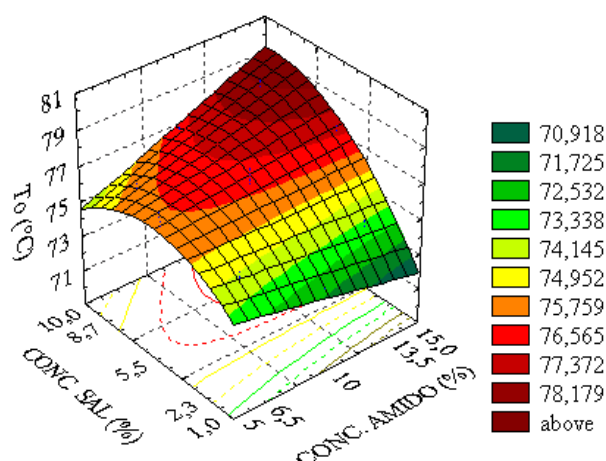


Figura 5.15: Efeito da concentração de sal e de amido na T_0 da suspensão.

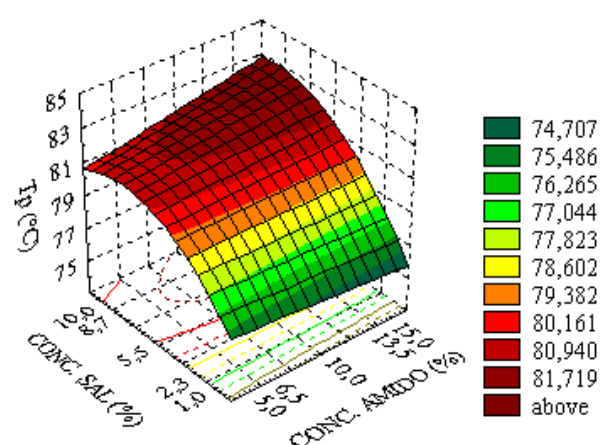


Figura 5.16: Efeito da concentração de sal e de amido no T_p da suspensão.

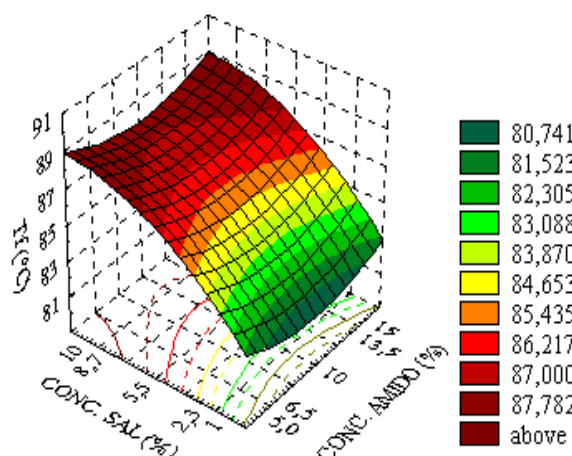


Figura 5.17: Efeito da concentração de sal e de amido na T_f da suspensão.

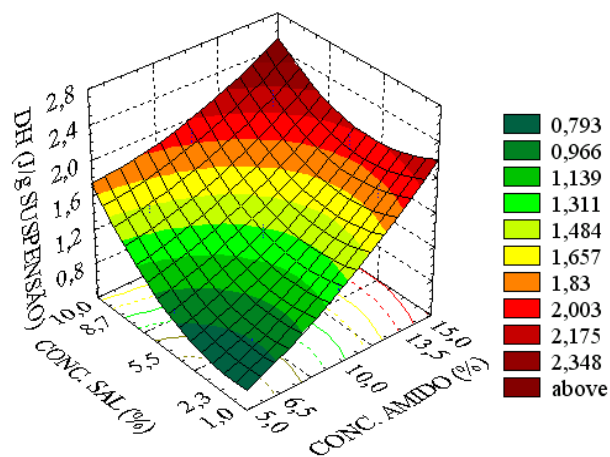


Figura 5.18: Efeito da concentração de sal e de amido no ΔH da suspensão.

Na Figura 5.15 pode-se observar que o amido influenciou de maneira linear a resposta temperatura inicial de gelatinização, tendo um efeito positivo no nível superior de concentração de sal e negativo no nível inferior de concentração de soluto estudado. O sal, ao contrário, influenciou de forma quadrática a resposta T_0 , com um ponto de inflexão da curva que variou com a concentração de amido do sistema, alcançando um efeito máximo a elevadas concentrações de amido.

A partir da Figura 5.16, nota-se que o aumento da concentração de sal no intervalo estudado levou a um aumento da temperatura do pico de gelatinização. Já o aumento da concentração de amido na suspensão só conduziu a um ligeiro aumento na temperatura de gelatinização quando o sistema estava com elevadas concentrações de sal.

No caso do planejamento com adição de sal (Figura 5.16), o limite superior estudado (concentração de 10% de sal) já está acima da zona de inflexão da superfície de resposta, ou seja, a uma concentração de sal em torno de 8%, a temperatura de pico da gelatinização já começaria provavelmente a cair, o que está de acordo com o que foi reportado por Chiotelli et al. (2002) que afirmaram que a adição de sal em suspensões de amido de trigo eleva a temperatura de gelatinização do mesmo, sendo observado, no entanto, um efeito contrário a concentrações de sal superiores a 7%.

Nota-se pela Figura 5.17 que a resposta temperatura final de gelatinização aumentou de forma não linear com o aumento da concentração de sal no sistema, atingindo um máximo no nível superior de soluto para o intervalo estudado. O parâmetro concentração de amido influenciou da mesma forma a resposta T_f a altos ou baixos níveis de concentração de soluto, apresentando somente um valor de maior grandeza e menor intensidade de aumento, no nível superior de soluto, devido provavelmente ao efeito da competição dos íons do sal e grânulos de amido pela água livre do sistema.

O comportamento encontrado para a resposta T_f pode ser explicado ainda pelo fato do aumento da densidade da carga presente na suspensão (devido ao aumento na concentração de soluto) que gerou uma maior repulsão dos ânions aos grupos OH^- do amido, bem como uma maior estruturação da água (que se ligou ao amido por pontes de hidrogênio), resultando assim numa estabilização dos grânulos de amido, que passaram a gelatinizar a temperaturas mais elevadas (JAY-LIN & AMES, 1993).

Essa mudança no efeito do soluto sobre o processo de gelatinização (demonstrado pela inflexão nas superfícies de resposta de T_o , T_p e T_f) pode ser atribuída ao fato de que o aumento na concentração de soluto (NaCl) gerou um aumento na concentração eletrolítica fora dos grânulos de amido até o ponto em que esta foi superior à força de repulsão gerada pelo potencial de Donnan por parte dos grânulos de amido, quando os cátions Na^+ entram no grânulo de amido e substituem parte dos íons H^+ , que se movem para a fase aquosa da

suspensão, resultando assim numa diminuição do potencial de Donnan e conseqüente queda nas temperaturas de gelatinização da suspensão de amido (OOSTEN, 1990).

Na Figura 5.18, observa-se que tanto a concentração de amido, como a de sal influenciaram positivamente a resposta entalpia de gelatinização no intervalo estudado, sendo que o parâmetro concentração de amido teve um efeito mais expressivo sobre a resposta ΔH , porém ambos os parâmetros tiveram seu efeito potencializado quando o outro parâmetro estava no nível superior estudado.

Pode-se perceber ainda que o modelo de predição da entalpia fornecerá o valor de ΔH em J/g de suspensão; a conversão da base do mesmo para J/g de amido seco deverá ser feito para cada amostra analisada, levando-se em consideração a concentração de amido na mesma e o teor de umidade do mesmo (no caso 3,22%), como foi feito na Tabela 5.11.

Na Tabela 5.14, a análise dos desvios relativos dos dados experimentais com relação àqueles preditos pelos modelos de cada uma das quatro respostas analisadas (T_o , T_p , T_f e ΔH) é apresentada.

Tabela 5.14: Análise dos desvios relativo de cada ensaio para as respostas T_o ($^{\circ}\text{C}$), T_p ($^{\circ}\text{C}$), T_f ($^{\circ}\text{C}$) e ΔH (J/g suspensão) no sistema com adição de sal.

Ensaio	Níveis		Experimental				Predito				Desvio Relativo (%)			
	Amido	Sal	T_o	T_p	T_f	ΔH	T_o	T_p	T_f	ΔH	T_o	T_p	T_f	ΔH
1	-1	-1	73,7	77,7	82,9	0,81	74,1	77,9	81,1	0,83	-0,54	-0,25	2,21	-2,21
2	1	-1	73,6	78,1	84,1	1,87	73,2	77,7	81,1	1,62	0,59	0,46	3,61	13,60
3	-1	1	74,9	80,7	86,1	1,52	75,3	80,9	89,1	1,31	-0,47	-0,23	-3,45	13,78
4	1	1	78,6	82,3	88,7	2,22	78,1	81,9	89,1	2,09	0,61	0,44	-0,41	5,85
5	-1,41	0	76,4	80,7	86,5	0,83	75,6	80,1	86,9	0,91	1,11	0,76	-0,54	-9,39
6	1,41	0	76,6	80,6	85,1	1,80	76,9	80,7	86,9	2,02	-0,43	-0,21	-2,19	-11,82
7	0	-1,41	72,0	76,2	81,0	1,19	72,0	76,2	77,5	1,13	-0,01	-0,11	4,31	5,42
8	0	1,41	76,2	81,3	86,8	1,79	76,3	81,4	88,8	1,80	-0,09	-0,11	-2,33	-0,55
9	0	0	75,8	80,2	85,7	1,36	76,2	80,4	85,2	1,46	-0,54	-0,35	0,54	-7,21
10	0	0	76,7	80,4	85,2	1,22	76,2	80,4	85,2	1,46	0,56	-0,02	-0,04	-19,84
11	0	0	75,6	80,1	84,8	1,23	76,2	80,4	85,2	1,46	-0,81	-0,40	-0,51	-19,12

Na Tabela 5.14, observa-se que os desvios relativos das temperaturas de gelatinização (T_o , T_p e T_f) foram muito baixos (entre 0,01 e 4,31%), o que reforça ainda mais o excelente ajuste dos dados ao modelo de predição. Com relação à resposta ΔH , verificou-se que os desvios relativos não são muito baixos para os valores experimentais (entre 0,55 e 19,84%), o que torna pouco viável a utilização de tal modelo de predição.

5.3.1.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS RESPOSTAS OBTIDAS

Na Tabela 5.15, foram comparadas, para uma mesma concentração de amido, as respostas obtidas em cada um dos três planejamentos. Para que a comparação fosse possível adotou-se sempre o mesmo nível de soluto para os planejamentos com adição de sal e de açúcar.

Tabela 5.15: Respostas Médias Obtidas em cada Planejamento.

Amido (%)	Soluto (%)	Planejamento	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
5,0	-	Branco	12,12	67,7	72,3	77,4
5,0	2,5	Açúcar	15,50	71,1	76,4	82,5
5,0	1,0	Sal	17,15	76,4	80,7	86,5
6,5	-	Branco	10,68	68,8	72,4	77,3
6,5	22,2	Açúcar	14,15	75,0	79,8	85,5
6,5	8,7	Sal	24,16	74,9	80,7	86,1
10,0	-	Branco	12,62	71,6	73,1	79,2
10,0	25,5	Açúcar	14,57	78,1	82,6	87,5
10,0	10,0	Sal	18,39	76,2	81,3	86,8
13,5	-	Branco	11,47	69,8	73,6	78,8
13,5	22,2	Açúcar	17,14	74,3	82,2	89,3
13,5	8,7	Sal	17,01	78,6	82,3	88,7
15,0	-	Branco	13,76	69,4	73,8	80,1
15,0	14,0	Açúcar	16,77	72,2	78,7	85,8
15,0	5,5	Sal	12,41	76,6	80,6	85,1

A partir da Tabela 5.15 confirmou-se numericamente o que ficou ilustrado nas superfícies de resposta, ou seja, a adição de soluto levou a um aumento das respostas temperatura de início de gelatinização (T_o), temperatura de pico de gelatinização (T_p), temperatura final de gelatinização (T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH) no intervalo estudado.

Os resultados encontrados experimentalmente se assemelham àqueles reportados por Bello-Pérez e Paredes-Lopez (1995) e Paredes-Lopez e Hernández-López (1991), que estudaram suspensões de amido de amaranto, bem como Chungcharoen e Lund (1987) que trabalharam com suspensões de amido de arroz. Os três afirmaram que a sacarose retardou o início da gelatinização, que passou a acontecer a uma temperatura maior, diminuiu o grau de gelatinização e aumentou a entalpia de gelatinização. Com relação ao efeito do sal, ambos afirmaram que o mesmo tem efeito máximo sobre a gelatinização no intervalo de concentração de 6 a 9% e causou uma diminuição nos valores das entalpias de gelatinização quando a concentração de sal alcança valores elevados (20%), o que também está de acordo com aquilo

que foi encontrado neste trabalho, uma vez que a suspensão com 6,5% de amido e 8,7% de NaCl apresentou o valor máximo de entalpia (24,12 J/g de amido seco, Tabela 5.11) e observou-se uma tendência de queda na entalpia de gelatinização (para 18,47 J/g de amido seco) quando a concentração de sal alcança níveis superiores a este intervalo de efeito máximo sobre a gelatinização (como por ex. 10% de sal), mesmo para sistemas com uma concentração superior de amido (10%).

5.3.2. Ensaios de Gelatinização e Retrogradação (Realizados no Reômetro)

Suspensões de amido de amaranto (nas concentrações de 5, 10 e 15%) foram aquecidas de 40 a 90°C (gelatinizadas) e depois resfriadas de 90 a 40°C (geleificadas) no reômetro, sendo que ambas as etapas (de aquecimento e resfriamento) ocorreram a uma taxa de 2°C/min. Foi estudado ainda o efeito dos solutos sacarose (nas concentrações de 2,5; 14 e 25,5%) e NaCl (1, 5,5 e 10%) neste processo, de modo a estabelecer uma comparação com os ensaios realizados no calorímetro (realizados nas mesmas concentrações de amido e soluto).

No caso dos ensaios oscilatórios realizados na faixa de temperatura de gelatinização, optou-se por empregar um valor de tensão contido no intervalo linear de resposta para a suspensão já gelatinizada (determinado para as suspensões já gelatinizadas e utilizado nos espectros mecânicos) durante a faixa de gelatinização e, depois de finalizado o experimento, tal hipótese foi validada pelas figuras de Lissajous (vide exemplo nos Anexos).

Embora o aquecimento tenha se dado no intervalo de temperatura de 40 a 90°C, os gráficos foram construídos de 60 a 90°C, onde foi observada a estruturação das suspensões durante a gelatinização. Ressalta-se ainda que, para todas as amostras analisadas, os valores de tensão oscilatória utilizados estavam dentro do intervalo linear de resposta para a gelatinização das suspensões no intervalo de temperatura de 60 a 90°C.

5.3.2.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO NA GELATINIZAÇÃO

Segue nas Figuras 5.19 e 5.20, as curvas de gelatinização (aquecimento) e posterior geleificação (resfriamento) das suspensões de amido sem adição de soluto.

O aumento acentuado de G' e G'' durante o estágio inicial da gelatinização pode ser atribuído ao aumento das interações entre os grânulos de amido dispersos e a amilose ou amilopectina, ou seja, a um aumento na adesão entre a fase contínua e os grânulos dispersos de amido (“ghosts”) na suspensão (ORTEGA-OJEDA & ANN-CHARLOTTE, 2001).

A amilose e amilopectina que saem dos grânulos de amido aumentam a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, os valores de G'' , até atingir o estágio em que todos os grânulos de amido perderam substancialmente a sua estrutura molecular (ADDON et al., 2001). O aumento de G' durante a gelatinização se dá pelo crescente ganho de elasticidade do grânulo de amido com a saída da amilose e quebra das duplas hélices.

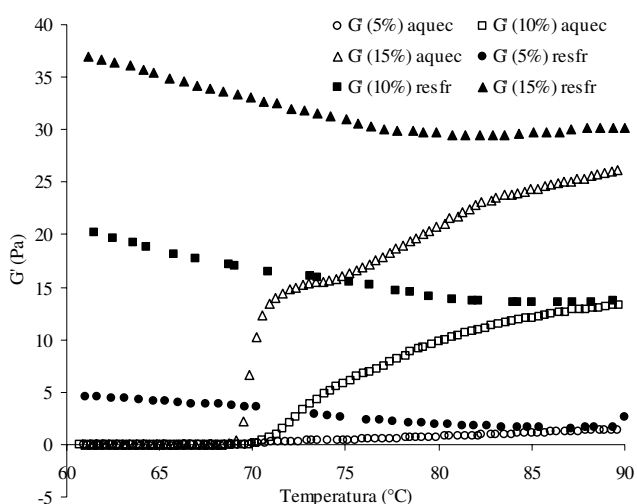


Figura 5.19 Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5, 10 e 15%).

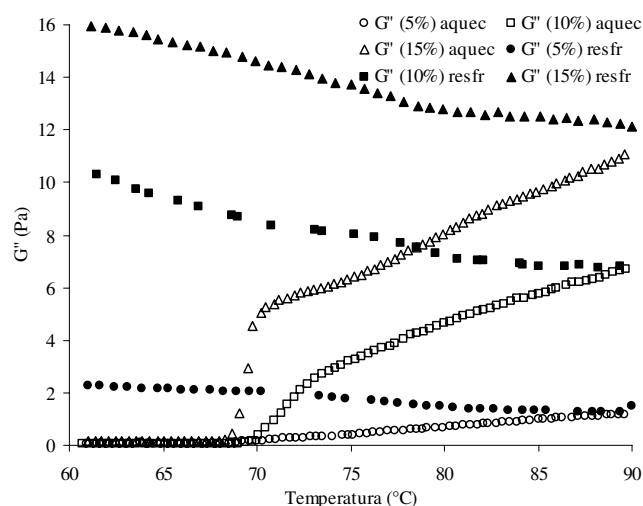


Figura 5.20: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5, 10 e 15%).

O aumento da concentração de amido na suspensão conduziu a uma aceleração na velocidade de gelatinização (Figuras 5.19 e 5.20), demonstrado pelo aumento na velocidade de perda da cristalinidade e conseqüente desenvolvimento das características elásticas (G') e viscosas (G'') no sistema, o que está demonstrado pela subida mais pronunciada dos valores de G' e G'' a medida que aumentou-se a concentração de amido no sistema.

O aquecimento de 40 a 90 °C, a uma taxa de 2 °C por minuto, foi insuficiente para a completa gelatinização das suspensões de amido, que continuaram apresentando um aumento de G' e G'' , sem a presença do platô ($G' = \text{constante}$), como havia sido reportado por Pampa (2003), que realizou também ensaios de gelatinização no reômetro com a mesma variedade

brasileira de *Amaranthus cruentus*. A maior velocidade de gelatinização reportada por Pampa (2003) pode ser atribuída a diferenças no método de isolamento do amido (que foi seco em estufa a 40°C por 48h e não liofilização, como no presente trabalho), o que pode ter resultado em algum dano na estrutura dos grânulos de amido; bem como ao teor inferior de amilose por ele reportado (5,8%, contra 13,47%), o que resulta em uma menor quantidade de amilose a ser lixiviada do grânulo de amido durante a fase inicial da gelatinização. Além disso, pode-se supor que em suspensões de amido com maiores conteúdos de amilose o aumento de G' também reflete o aumento da formação das duplas-hélices da amilose lixiviada do grânulo de amido.

As suspensões de amido gelatinizadas no reômetro apresentaram temperaturas de início de gelatinização (representadas pelo ponto em que os valores de G' e G'' começam a crescer acentuadamente) bem próximas as encontradas nos ensaios no calorímetro, porém as faixas bem menores de temperatura de gelatinização das amostras gelatinizadas no calorímetro podem ser atribuídas a elevada taxa de aquecimento empregada (10°C/min. ao invés de 2°C/min.), o que resulta em um processo de gelatinização mais rápido. Este comportamento está de acordo com o que foi reportado por Jenkis e Donald (1998) que determinaram por medidas de gelatinização, através da técnica de Varredura de Raio X, que ainda se detectam mudanças de cristalinidade fora da endoterma de gelatinização do DSC.

Com o intuito de se observar se a manutenção das suspensões de amido durante algum tempo a 90°C seria suficiente para que se alcançasse o platô de G' e G'' constantes, foram realizados os ensaios de cinética, onde as suspensões de amido foram mantidas 15 minutos a 90°C imediatamente após o aquecimento (de 40 a 90°C), o que foi feito somente para algumas amostras de amido, sendo apresentado no item 5.3.2.4. deste trabalho.

O aumento de G' durante o resfriamento das suspensões gelatinizadas, nada mais é do que um indicativo da estruturação que acontece durante a retrogradação (ou geleificação) das suspensões de amido. A etapa de resfriamento das suspensões gelatinizadas de amido caracteriza-se pela associação da amilose por junções do tipo dupla-hélices e pela recristalização das cadeias de amilopectina suspensas (fenômeno bem mais lento que a gelatinização), responsáveis pela formação das hélices, junção das dupla-hélices, resultando

no desenvolvimento de turbidez e na formação do gel de amido (PARKER & RING, 2001; EVAGELIOU et al., 2000; CLARK, 1995; RING et al., 1987).

Juntamente com as ligação entre os grânulos de amido na suspensão, ocorreu o aumento no grau de ligações cruzadas dentro do grânulo de amido, provocando o aumento da massa molecular da suspensão, resultando assim no aumento da resposta viscosa (G'') durante o resfriamento da suspensão de amido (EVAGELIOU et al., 2000).

Analisando-se as Figuras 5.19 e 5.20, observa-se que somente para o sistema com 5% de amido a estruturação ocorrida durante o resfriamento da suspensão parece ter terminado antes que o sistema alcançasse novamente a temperatura de 60°C (que aconteceu a cerca de 67°C).

Notou-se ainda em algumas amostras uma diferença entre os valores finais de aquecimento de G' e G'' e os iniciais de resfriamento dos mesmos, o que se deveu ao tempo que a amostra ficou submetida a 90°C (sem que fossem lidos os valores de G' e G'') antes que ela começasse a resfriar, sendo novamente medidos os valores de G' e G'' pelo reômetro. Isso ocorre porque o reômetro, onde os ensaios foram realizados, não permite a realização de ensaios de aquecimento seguidos de ensaios de resfriamento em um único programa, portanto, foram estabelecidos dois programas, um de aquecimento e outro de resfriamento, de modo que o segundo foi iniciado depois do final do primeiro com um comando do operador, o que sem dúvida levou algum tempo.

5.3.2.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCAR NA GELATINIZAÇÃO

O efeito da adição de sacarose na gelatinização e geleificação das suspensões de amido de amaranth pode ser observado nas Figuras 5.21 a 5.26.

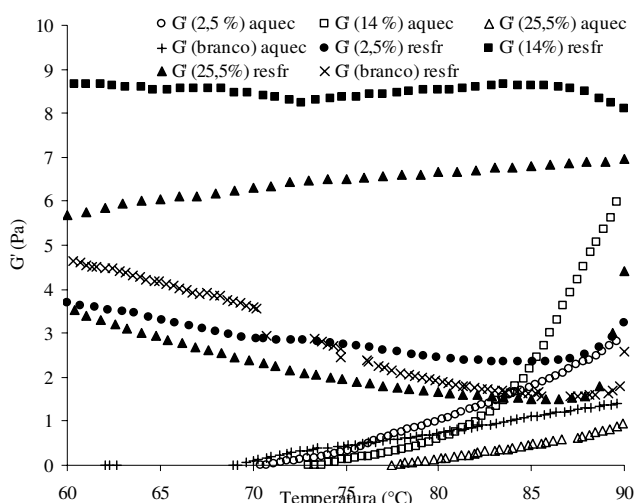


Figura 5.21: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5%) com açúcar.

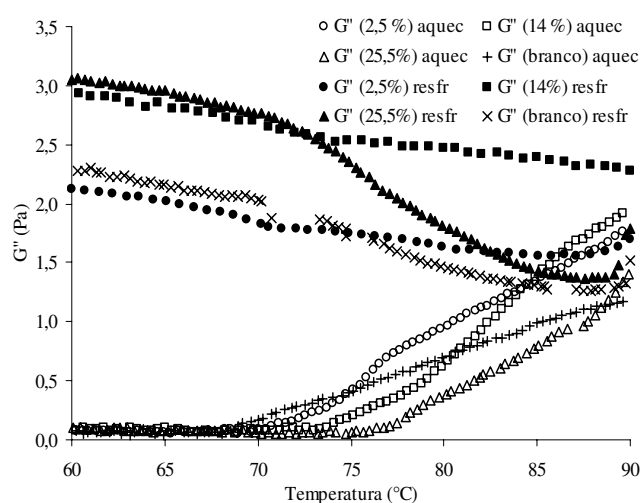


Figura 5.22: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5%) com açúcar.

A adição de sacarose à suspensão com 5% de amido retardou a gelatinização (Figuras 5.21 e 5.22) e levou a um aumento na velocidade de gelatinização, verificado pela acentuação da subida de G' e G'' com o aumento da concentração de açúcar na suspensão. O retardo no início da gelatinização pode ser atribuído ao efeito anti-plasticizante do açúcar, diminuindo o efeito plasticizante da água (SLADE & LEVINE, 1988), pelo fato da hidratação das moléculas de açúcar diminuir a água livre do sistema, ou ainda à interação das moléculas de açúcar com as cadeias da molécula de amido, estabilizando as regiões cristalinas do grânulo (ACQUARONE & RAO, 2003; AHMAD & WILLIAMS, 1999 KOHYAMA & NISHINARI, 1991).

O aumento da velocidade de gelatinização com o aumento da concentração de açúcar (até a concentração de 14% de soluto), ficou evidente pelo aumento mais acentuado de G' durante o aquecimento e pode ser atribuído ao fato da perda da cristalinidade do grão se dar a temperaturas mais elevadas em uma sistema com uma concentração cada vez menor de água, o que equivale a ter elevadas concentrações de amido no sistema.

Exceção seja feita à amostra com 25,5% de sacarose, que apresentou uma velocidade de gelatinização inferior ao branco durante o aquecimento; o que se deve provavelmente ao fato da concentração de sacarose na suspensão ser muito superior à de amido (5 vezes maior), ficando difícil para o amido gerar uma pressão osmótica superior àquela gerada pelas moléculas de sacarose dispersas na água (PARKER & RING, 2001).

Como já era esperado, a solução com o menor teor de água apresentou a maior velocidade de aumento de G'' durante o resfriamento, o que se deve ao maior número de ligações cruzadas no sistema, resultando assim em uma maior velocidade de aumento da massa molecular da suspensão e da resposta viscosa (G'') durante o resfriamento da suspensão de amido (EVAGELIOU et al., 2000).

Nos sistemas com 10% de amido (Figuras 5.23 e 5.24), a adição de sacarose retardou também o início de gelatinização, a qual passou a ocorrer posteriormente, com maior velocidade, o que ficou evidente pela acentuação do aumento de G' e G'' em todo o intervalo de concentração de soluto estudado, indicando que a velocidade de estruturação da suspensão cresceu à medida que sacarose foi adicionada às amostras com 10% de amido.

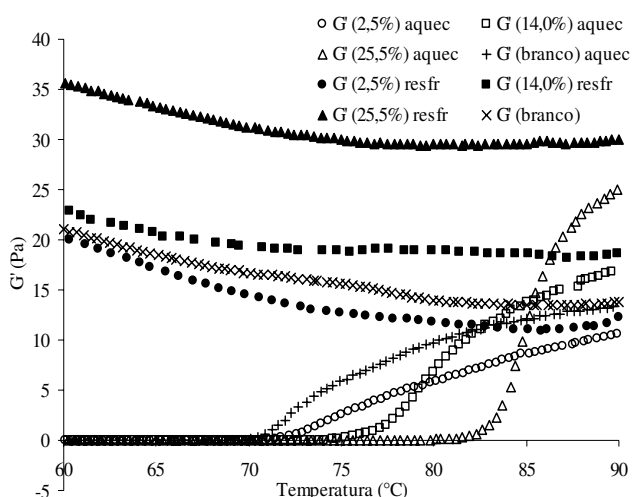


Figura 5.23: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com açúcar.

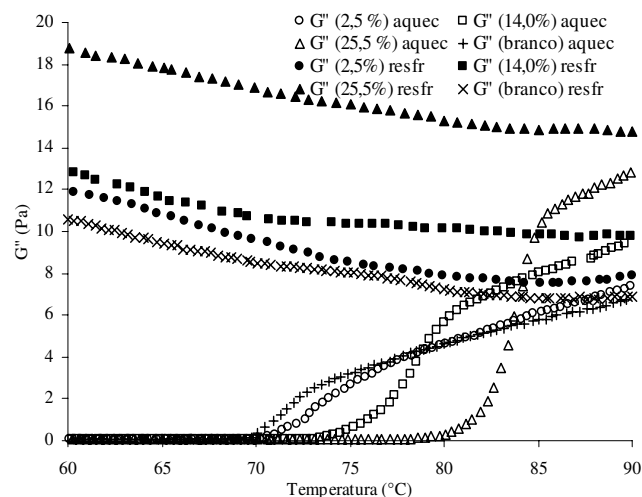


Figura 5.24: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (10%) com açúcar.

Observa-se daí que as suspensões com 10% de amido apresentaram um comportamento semelhante àquele verificado para as suspensões com 5% de amido e adição de 2,5 ou 14% de sacarose.

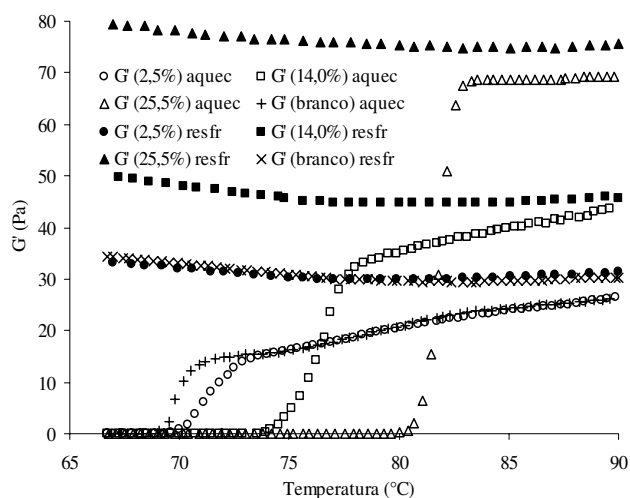


Figura 5.25: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com açúcar.

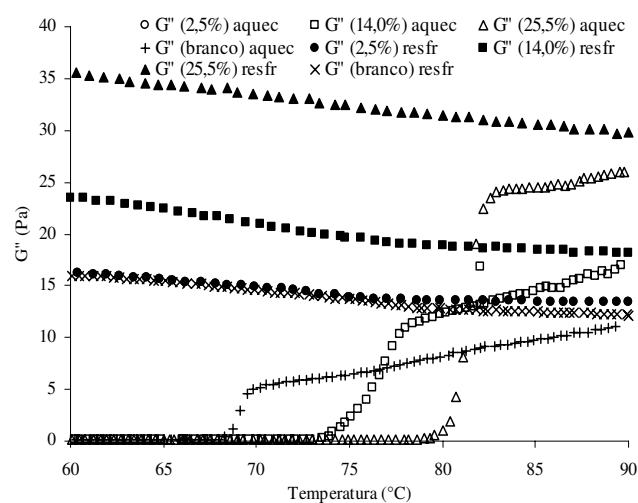


Figura 5.26: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (15%) com açúcar.

O sistema com 15% de amido (Figuras 5.25 e 5.26) comportou-se de maneira bem semelhante àquele com 10% de amido, apresentando um adiamento no início da gelatinização do amido e um aumento da velocidade de gelatinização das suspensões com a adição de sacarose ao sistema. Pode-se, portanto, atribuir o efeito da sacarose no comportamento reológico durante a gelatinização e posterior retrogradação das suspensões com 10 e 15% de amido às mesmas causas descritas para as suspensões com 5% de amido.

Comparando os resultados descritos acima (Figuras 5.21 a 5.26) com as superfícies obtidas por tratamento estatístico dos dados do calorímetro para o planejamento com adição de açúcar (Figuras 5.11 a 5.14), observou-se a mesma tendência de aumento da temperatura de início de gelatinização. Com relação à velocidade de gelatinização, fica difícil comparar os resultados obtidos no calorímetro com os do reômetro, pois os experimentos foram realizados a taxas de aquecimento bem distintas (10°C/min. e 2°C/min.) e sabe-se que taxas menores permitem completar melhor o processo de gelatinização, além deles fornecerem respostas diferentes, ou seja, enquanto o primeiro fornece as temperaturas de início, pico e fim e a entalpia de gelatinização; o segundo, indica a temperatura de início da gelatinização e o grau de estruturação de cada um deles durante o processo de gelatinização.

5.3.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SAL NA GELATINIZAÇÃO

Nas Figuras 5.27 a 5.32, é representado o efeito da adição de sal na gelatinização e geleificação das suspensões de amido de amaranto.

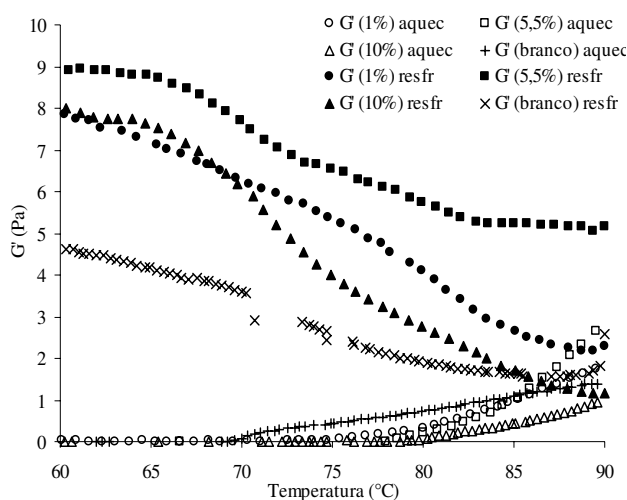


Figura 5.27: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (5%) com sal.

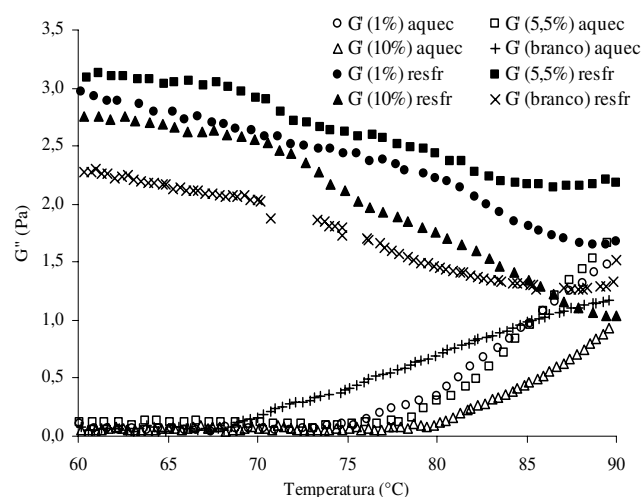


Figura 5.28: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (5%) com sal.

A adição de sal retardou o início da gelatinização das suspensões com 5% de amido (Figuras 5.27 e 5.28), não apresentando uma diferença significativa entre as suspensões com 1,0 e 5,5% de soluto durante o aquecimento dos dois sistemas.

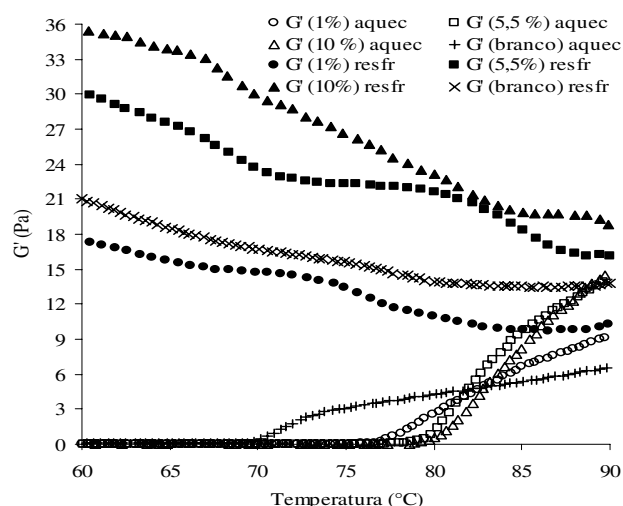


Figura 5.29: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (10%) com sal.

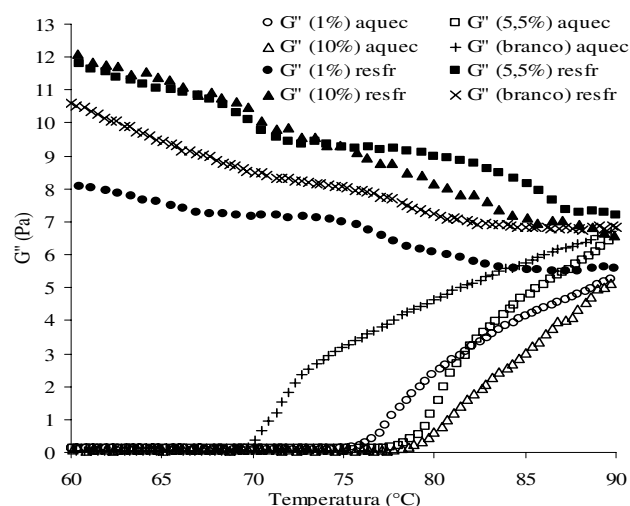


Figura 5.30: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (10%) com sal.

Nas Figuras 5.29 e 5.30, pôde-se perceber claramente o efeito do sal no retardo da gelatinização, não observou-se, porém uma diferença significativa nos valores de G' durante o aquecimento das suspensões com diferentes concentrações de soluto.

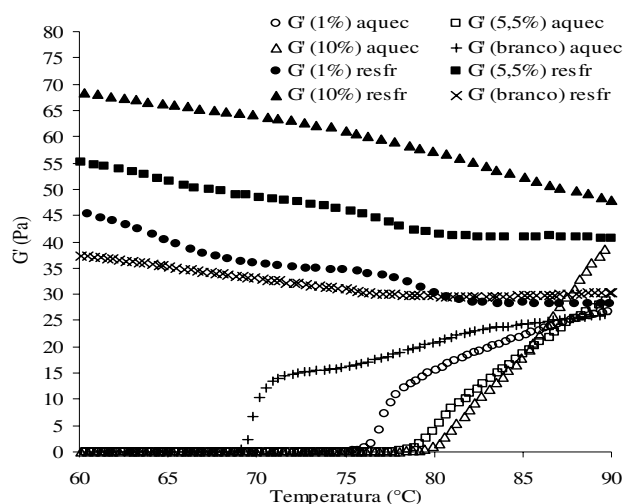


Figura 5.31: Curvas de G' x temperatura das suspensões de amido (15%) com sal.

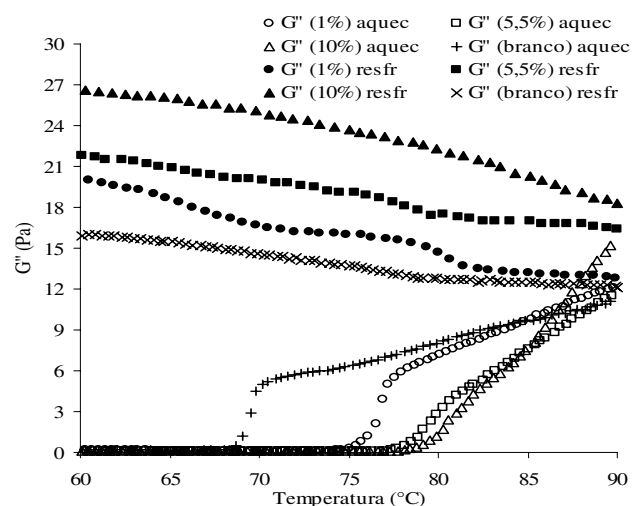


Figura 5.32: Curvas de G'' x temperatura das suspensões de amido (15%) com sal.

As suspensões com 15% de amido (Figuras 5.31 e 5.32) apresentaram um comportamento semelhante às aquelas com 10% de amido no que se refere ao efeito do sal na gelatinização e geleificação dos sistemas. Notou-se apenas uma maior velocidade de gelatinização, o que foi indicado por um aumento mais acentuado nos valores de G' e G'' , devido provavelmente a maior quantidade de amido presente no sistema. Nestes sistemas, com 15% de amido, ficou claro o efeito do sal sobre o processo de gelatinização, o qual passou a ocorrer em uma faixa de temperatura mais elevada.

Ficou evidente também, dos gráficos de G' e G'' versus temperatura, que o efeito de adiamento da gelatinização é bem mais pronunciado quando o soluto adicionado à suspensão de amido de amarantho é o sal e não o açúcar, confirmando assim o que já havia sido verificado nos ensaios realizados no calorímetro.

Observou-se ainda que, para todas as concentrações de amido analisadas (5, 10 e 15%), as suspensões com 10% de sal apresentaram um menor grau de gelatinização do que as demais suspensões, o que está de acordo com o que foi verificado nos ensaios realizados no calorímetro e com os trabalhos reportados por Bello-Pérez e Paredes-Lopez (1995) e Paredes-

Lopez e Hernández-López (1991), que estudaram suspensões de amido de amaranço, bem como Chungcharoen e Lund (1987) que trabalharam com suspensões de amido de arroz. Estes pesquisadores verificaram que o sal tem efeito máximo sobre a gelatinização no intervalo de concentração de 6 a 9%, apresentando uma diminuição nos valores das entalpias de gelatinização acima deste intervalo de concentração.

Quando comparou-se as faixas de gelatinização obtidas durante os ensaios no calorímetro e aquelas obtidas no reômetro, verificou-se que a taxa de aquecimento influenciou principalmente na velocidade da gelatinização, o que ficou evidente pelo fato das suspensões gelatinizadas no calorímetro (10°C/min) terem alcançado a temperatura final de gelatinização (T_f) antes de chegar a 90°C, o que não foi observado no reômetro, onde a taxa de aquecimento utilizada foi bem menor (2°C/min). Com relação à temperatura de início da gelatinização (T_o), só observou-se uma mudança significativa nos valores de temperatura para as suspensões com adição de sal, o que se deve provavelmente à maior energia necessária para a formação das ligações iônicas, que não são formadas nas suspensões sem adição de soluto ou com adição de sacarose.

5.3.2.4. GELATINIZAÇÃO COM AQUECIMENTO E CINÉTICA

Pode-se perceber, pelos ensaios de aquecimento e resfriamento, que o processo de gelatinização do amido não se deu de maneira completa, uma vez que os valores de G' e G'' não alcançaram o patamar típico de géis que foram completamente gelatinizados, como foi reportado por Pampa (2003). Com o objetivo de se ter um entendimento mais aprofundado do mecanismo de gelatinização, algumas suspensões gelatinizadas foram submetidos a cinéticas à temperatura constante de 90°C, por 15 minutos, logo após o seu aquecimento (de 40 a 90°C a taxa de 2°C/min).

São apresentados, nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35, os gráficos relativos aos ensaios realizados com as suspensões com concentração de amido de 5, 10 e 15%, respectivamente, sem adição de soluto (branco) e com as concentrações máximas de açúcar (25,5%) e sal (10%), nas quais se apresenta a cinética a 90°C.

No caso das suspensões com 5% de amido (Figura 5.33), fica claro que grande parte da estrutura de gel de tais suspensões não tinha sido formada. Observa-se ainda que,

provavelmente, pelo adiamento do início da gelatinização, o aumento de G' é muito maior nas amostras com adição de soluto, sendo mais acentuado para a suspensão com adição de sal, última suspensão a começar a gelatinizar (vide Figuras 5.21 e 5.27). Pode-se notar ainda, pela Figura 5.33, que 15 minutos de aquecimento a 90°C não foram suficientes para que o platô característico do final da gelatinização fosse alcançado por G' .

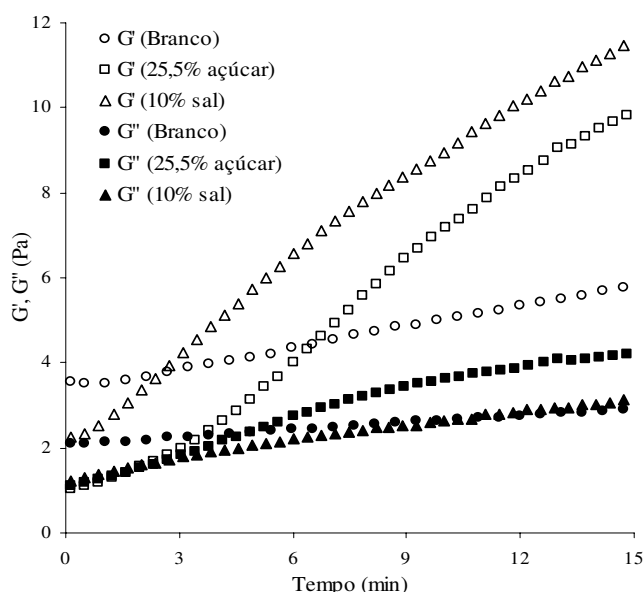


Figura 5.33: Cinética de gelatinização dos géis de amido (5%).

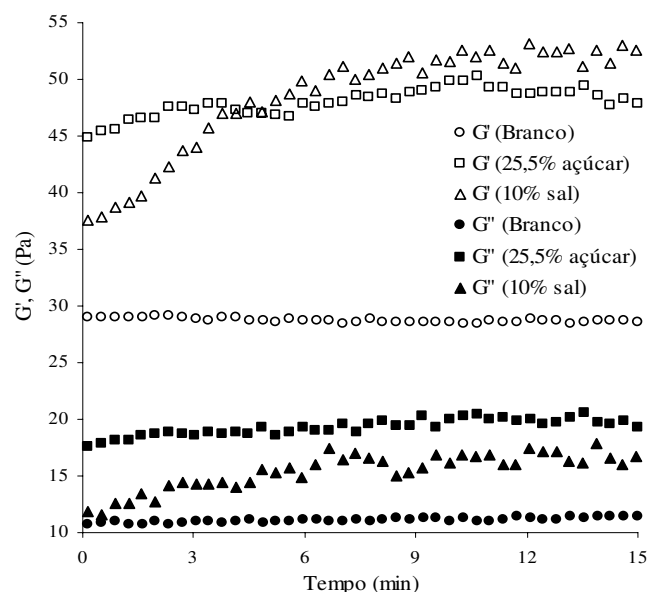


Figura 5.34: Cinética de gelatinização dos géis de amido (10%).

Na Figura 5.34, são apresentados os dados referentes à cinética das suspensões com 10% de amido, onde pode-se notar que ao final do aquecimento de 40 a 90°C a suspensão sem adição de soluto já atingiu o platô para G' e G'' . Quanto às suspensões com adição de açúcar e sal, pode-se dizer que o final da gelatinização foi atingido em cerca de 2 e 7 minutos de cinética, respectivamente.

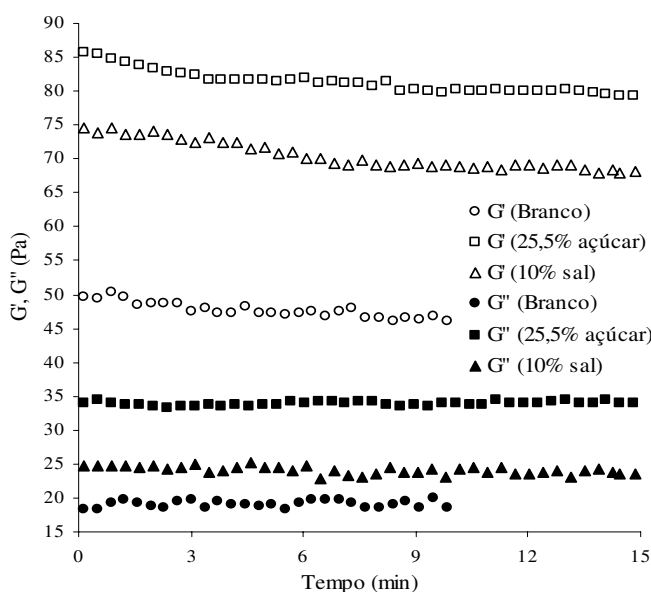


Figura 5.35: Cinética de gelatinização dos géis de amido (15%).

A leve queda de G' observada durante a cinética depois que o mesmo atingiu o platô, já foi reportada por outros autores (CHITOTELLI et al., 2002) e foi atribuída ao fato de que quando se aquece o sistema mesmo depois que o máximo valor de G' já tenha sido alcançado, essa energia fornecida é utilizada para quebrar a estrutura residual presente no amido (perda da ordem molecular do tipo dupla-hélice).

No caso das suspensões com 15% de amido (Figura 5.35), notou-se que o final da gelatinização se deu durante o aquecimento de 40 a 90°C para as suspensões com e sem adição de soluto, o que ficou evidenciado ainda pela presença de um pequeno platô ao final do aquecimento e início do resfriamento, nas Figuras 5.31 e 3.32.

5.4. Caracterização Reológica

Foram analisadas suspensões gelatinizadas de amido de amaranto nas concentrações de 5, 10 e 15%, adicionadas ou não de um soluto (sacarose ou NaCl) nas concentrações de 2,5; 14 e 25,5% para o primeiro e 1; 5,5 e 10% para o segundo (mesmas concentrações utilizadas nos ensaios de gelatinização). Todos os ensaios foram realizados à temperatura fixa de 30°C, o que foi feito pelo sistema de controle de temperatura do reômetro (Peltier).

Tais ensaios tiveram como objetivo entender o comportamento reológico de suspensões de amido de amaranto, o qual será empregado industrialmente não em um estado isolado, mas em diferentes concentrações dentro de formulações que terão entre outros componentes sal ou açúcar, por exemplo, os quais certamente afetarão o comportamento do sistema durante o aquecimento ou mesmo o seu escoamento (a determinada temperatura) dentro de uma tubulação durante as aplicações industriais.

5.4.1. Curvas de Escoamento Sem Adição de Solutos (Ensaio Estacionário)

Para verificar o efeito isolado do teor de amido nas propriedades reológicas do gel de amido, realizaram-se os ensaios ditos brancos. Seguem abaixo os gráficos relativos a estes ensaios.

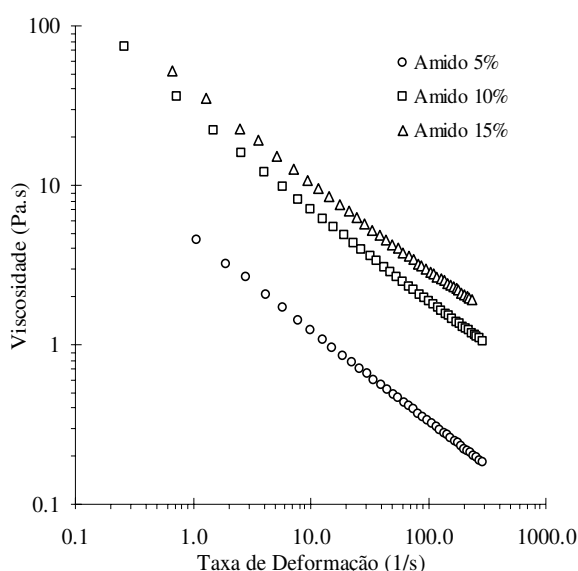


Figura 5.36: Viscosidades dos géis de amido de amaranto.

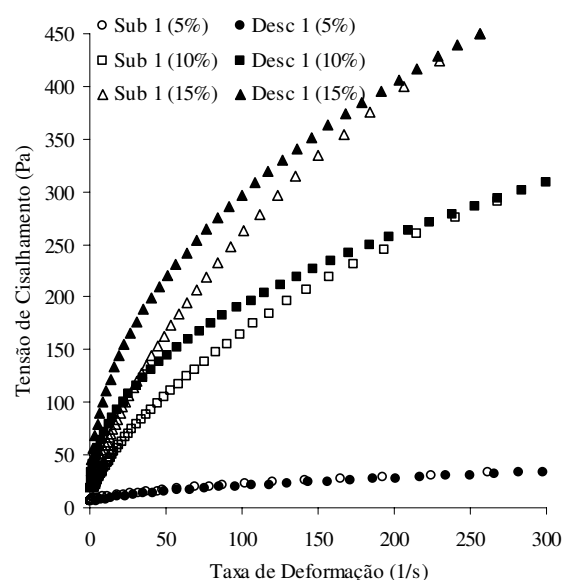


Figura 5.37: Curvas de escoamento dos géis de amido de amaranto.

Um efeito positivo da concentração de amido no sistema foi observado sobre a viscosidade aparente da suspensão (Figura 5.36), a qual diminuiu com o aumento da taxa de deformação, indicando um comportamento tipicamente pseudoplástico. Tal característica foi de encontro aos dados reportados por Rosalina e Bhattacharya (2001), que afirmaram que suspensões gelatinizadas de amido de milho (com diferentes teores de amilose e amilopectina)

apresentam um comportamento pseudoplástico, o que se deve provavelmente às quebras na estrutura do gel devido à aplicação de tensão.

A Figura 5.37 apresenta a curva de escoamento relativa a estes géis, onde nota-se uma variação considerável do comportamento reológico com o tempo de aplicação da tensão somente para as suspensões com 10 e 15% de amido, que apresentaram um comportamento claramente reopético (anti-tixotrópico), o qual foi acentuado pelo aumento da concentração de amido na suspensão. Este aumento da viscosidade durante o cisalhamento (demonstrado pela histerese) pode ser atribuído aos entrelaçamentos das moléculas, os quais induzem a estruturação da suspensão durante o experimento (NUESSLI et al, 2000).

No caso das suspensões com 5% de amido, para que se possa concluir algo sobre a variação do comportamento reológico com relação ao tempo de cisalhamento, torna-se necessário considerar uma escala menor para que se tenha uma melhor apresentação dos dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, como foi feito a seguir nas Figuras 5.41 e 5.53.

O comportamento reológico das suspensões gelatinizadas de amido de amaranto obtido neste trabalho, está de acordo com aquele reportado por Al-Malah et al. (2000) e Chamberlain et al. (1999) para suspensões gelatinizadas de amido de trigo e de milho ceroso, respectivamente. Ambos reportaram um comportamento pseudoplástico e reopético, sendo que o último se acentua com o aumento da concentração de açúcar no sistema.

Observa-se ainda que, através da análise a 30°C das suspensões gelatinizadas de amido, os valores de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente correspondente ao intervalo de taxa de deformação de 0 a 300s⁻¹ são muito semelhantes àqueles reportados por Pampa (2003) para suspensões gelatinizadas da mesma variedade de *Amaranthus cruentus*.

Da Silva e Oliveira (1997) estudaram suspensões de amido de milho modificado “waxy” (ceroso, ou pobre em amilose) e reportaram um comportamento reopético e pseudoplástico. A acentuação da histerese com o aumento da concentração de amido, na Figura 5.37, está de acordo com o que foi reportado por Tecante e Doublier (1999) para sistemas com amido de milho ceroso.

Os dados relativos às curvas de “subida 2” dos ensaios estacionários das curvas de escoamento foram utilizados na obtenção das curvas da Figura 5.36 e na obtenção da equação

constitutiva que melhor se ajustou às suspensões gelatinizadas de amido de amaranço, o que foi apresentado no item 5.7.

5.4.2. Espectros Mecânicos Sem Adição de Solute (Ensaio Oscilatórios)

Foram realizados ensaios oscilatórios, dentre eles está a varredura de tensão a frequência fixa de 0,5 Hz para a obtenção do intervalo linear de cada gel, dentro do qual foram realizados os demais ensaios oscilatórios.

Na Tabela 5.16, os valores máximos da tensão de cisalhamento contida no intervalo linear de resposta e que foram utilizados nos ensaios oscilatórios referentes às Figuras 5.36 e 5.37, são apresentados.

Tabela 5.16: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões sem adição de soluto.

	Amido 5 %	Amido 10 %	Amido 15 %
Tensão (Pa)	0,85	1,2	2,0

Verificou-se, através da Figura 5.36, que o aumento na concentração de amido na suspensão gelatinizada levou a um aumento nos valores de G' e G'' no intervalo de frequência estudado. Foram feitos ainda os gráficos de $\tan(\delta) \times$ frequência, onde pôde-se analisar mais claramente a relação G''/G' dos géis de amido, ou seja, a contribuição das características elásticas (G') e viscosas (G'') no comportamento global do sistema. Observou-se um deslocamento para a esquerda do cruzamento de G' e G'' (Figura 5.38), o que reflete um aumento no caráter elástico com a adição de amido na suspensão (de 5 para 15%), ainda que isto não tenha se refletido na Figura 5.39.

O comportamento reológico das suspensões gelatinizadas de amido de amaranço obtidas por Pampa (2003) foi similar aos reportados neste trabalho, ficando evidente quando realizou-se a comparação dos espectros mecânicos de ambos, que continham valores muito semelhantes de G' e G'' para o intervalo de frequência estudado.

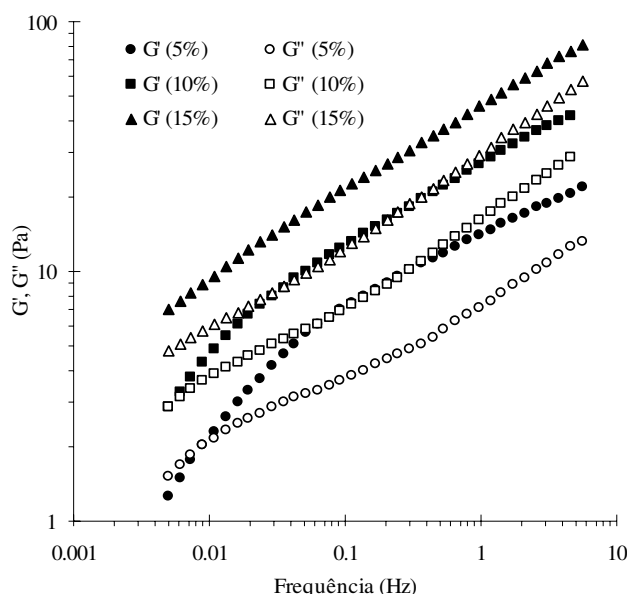


Figura 5.38: Espectro mecânico dos géis de amido.

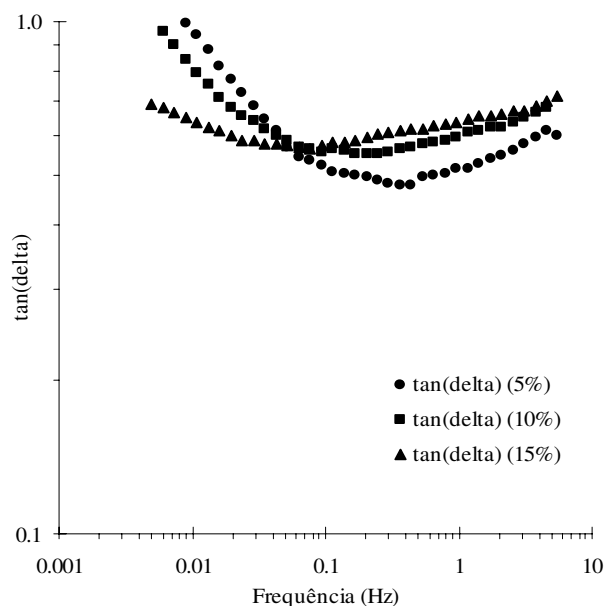


Figura 5.39: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido.

As suspensões gelatinizadas de amido de amaranto nas concentrações analisadas (na Fig. 5.38) podem ser classificadas como um gel fraco, uma vez que em todas as dispersões G' é maior que G'' (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

Pode-se observar ainda que no caso dos géis de amaranto não observou-se uma independência de G' com a frequência, o que está de acordo com o reportado por Sazaki et al (2002) que afirmou que amidos cerosos apresentam maior dependência com a frequência do que os amidos não-cerosos, os quais apresentam um gel com ligações cruzadas permanentes e uma velocidade de formação de gel muito rápida. Isto ocorre porque a amilose tem um papel fundamental na formação do gel, reduzindo a perda de rigidez dos grânulos de amidos inchados (HERMANSON & SVEGMARK, 1996), portanto, pequenas diferenças no teor de amilose contribuem grandemente no componente elástico do amido gelatinizado.

5.4.3. Curvas de Escoamento Com Adição de Sacarose (Ensaio Estacionários)

Foram analisados géis de amido adicionados de sacarose com três concentrações diferentes de amido (5, 10 e 15%). Apresentam-se, a seguir, os gráficos demonstrativos do efeito da adição de sacarose nos géis em cada uma dessas concentrações de amido.

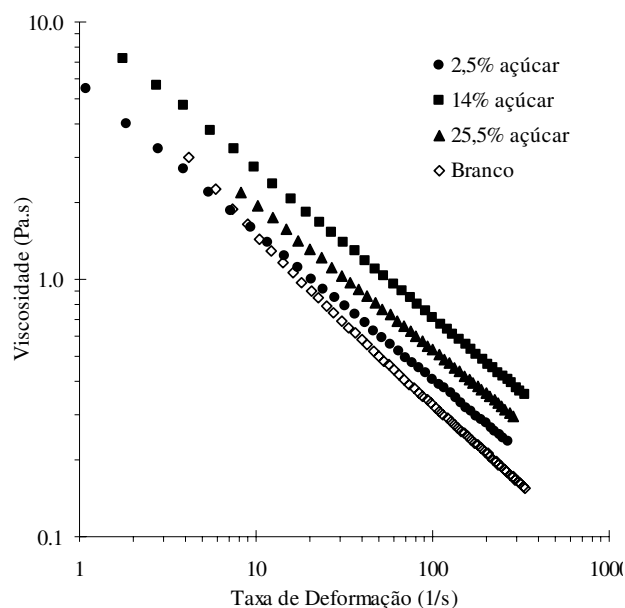


Figura 5.40: Viscosidades dos géis de amido de amaranto (5%) com sacarose.

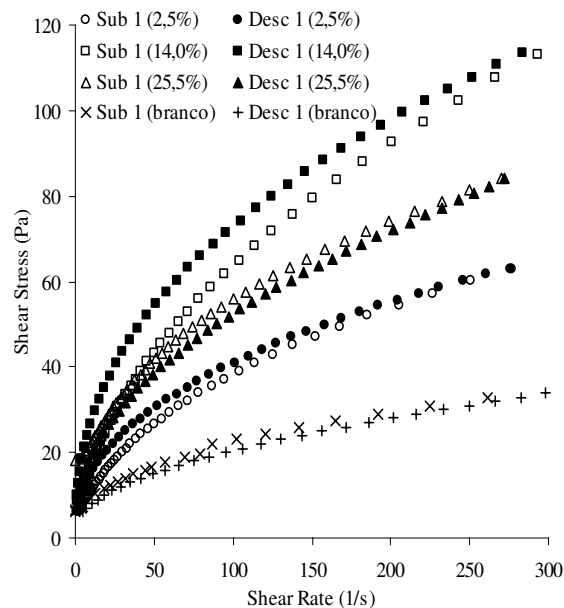


Figura 5.41: Curvas de escoamento dos géis de amido (5%) com sacarose.

Pelas Figuras 5.40 e 5.41 observa-se que a sacarose teve um efeito positivo sobre a viscosidade aparente das suspensões gelatinizadas com 5% de amido, além de acentuar o comportamento reopético das mesmas, o que foi verificado pelo aumento da histerese das mesmas com o aumento da concentração de açúcar (de 2,5 para 14%) nos sistemas. Esta tendência não foi válida para suspensões com 5% de amido sem adição de soluto (branco) e com 25,5% de sacarose, que apresentaram um comportamento tixotrópico (Figura 5.41) e uma diminuição da viscosidade (no nível superior de concentração de sacarose), o que se deve provavelmente à proporção de açúcar:amido presente no sistema ($\cong 5:1$), à influência das interações entre o açúcar e o amido e também ao efeito do açúcar sobre a estrutura da água.

Acquarone & Rao (2003) reportaram também uma mudança no comportamento reológico de suspensões gelatinizadas de amido de milho ceroso, de reopético para tixotrópico, quando a concentração de sacarose aumenta, o que foi atribuído à não formação de feixes, característica de suspensões de amido com comportamento reopético (CHAMBERLAIN et al., 1999).

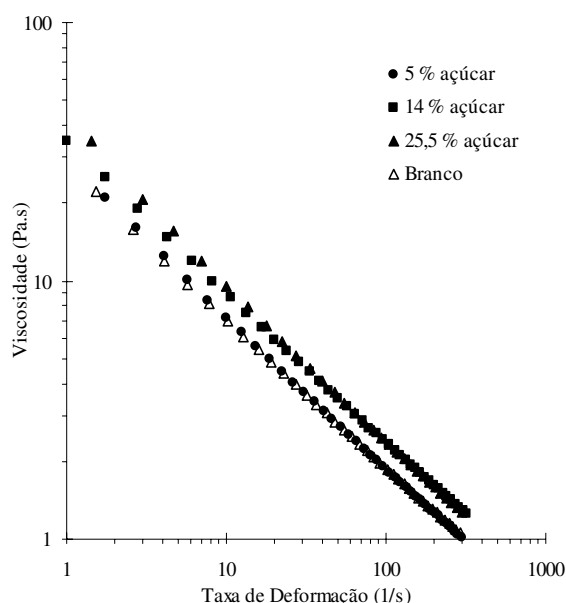


Figura 5.42: Viscosidades dos géis de amido de amarantho(10%) com sacarose.

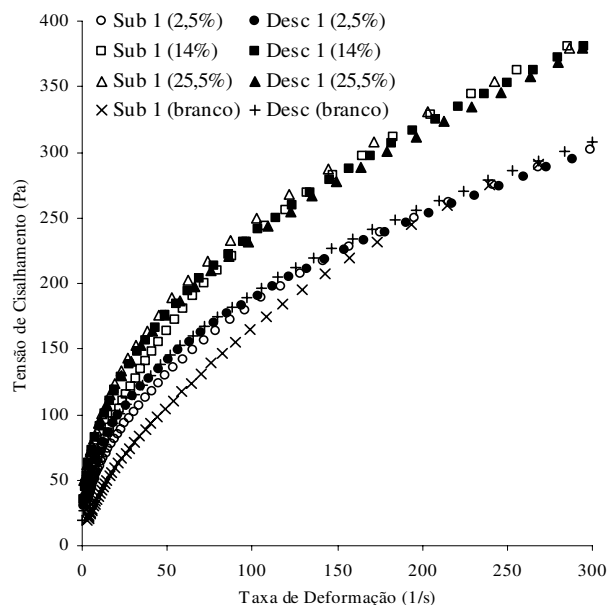


Figura 5.43: Curvas de escoamento dos géis de amido (10%) com sacarose.

Pelas Figuras 5.42 e 5.43, verificou-se que para géis com 10% de amido a adição de açúcar exerceu um efeito positivo sobre a viscosidade do gel. Entretanto, a adição de 2,5% de açúcar em um sistema contendo 10% de amido não causou uma mudança significativa na viscosidade e mesmo no comportamento reológico do sistema, quando comparado ao sistema sem adição de açúcar. Também não observou-se uma mudança significativa no comportamento para suspensões gelatinizadas com 10% de amido quando a concentração de açúcar muda de 14% para 25,5%.

No caso das suspensões com 10% de amido, não observou-se uma queda brusca na viscosidade quando a concentração de sacarose subiu de 14% para 25,5%, o que pode ser atribuído a proporção de água:amido:sacarose de tal sistema, a qual propicia a formação de estruturas estáveis, mais dificilmente quebradas.

Observou-se ainda que, embora a suspensão sem adição de soluto tenha apresentado um comportamento claramente reopético, as suspensões com adição de sacarose não apresentaram uma variação significativa da tensão de cisalhamento com o tempo.

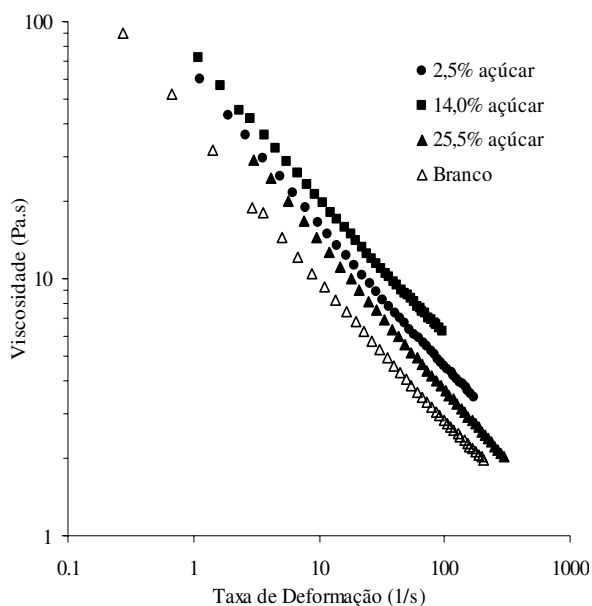


Figura 5.44: Viscosidades dos géis de amido de amaranço (15%) com sacarose.

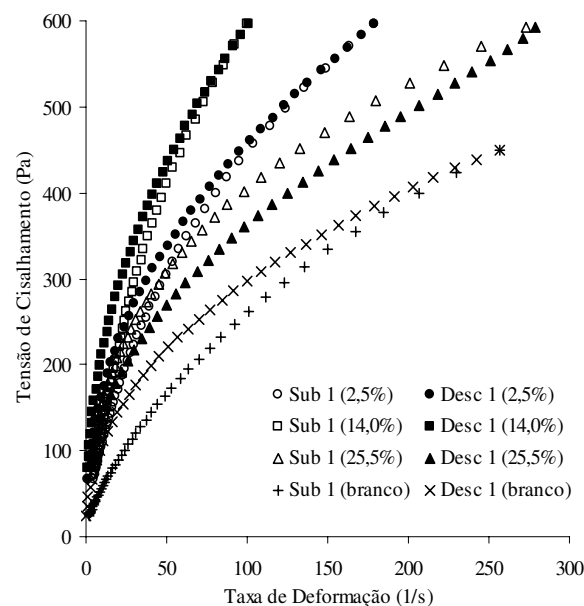


Figura 5.45: Curvas de escoamento dos géis de amido (15%) com sacarose.

A viscosidade dos géis com 15% de amido aumentou à medida que o açúcar foi adicionado ao sistema (Figura 5.44), apresentando, assim como a suspensão com 5% de amido (Figura 5.41), uma queda na viscosidade e mudança do comportamento de reopético para tixotrópico no nível superior de concentração de sacarose (25,5%). Conclui-se daí que o efeito da concentração de sacarose no comportamento reológico das suspensões de amido é muito dependente da proporção de água:amido:sacarose presente na suspensão gelatinizada.

A diminuição da viscosidade no nível superior de concentração de açúcar nas suspensões com 5% de amido poderia ser atribuído à elevada concentração de soluto (5 vezes maior que a de amido) e de água presente, que acabaria por suprimir o efeito do amido na suspensão, porém no caso das suspensões com 15% de amido, este comportamento poderia ser atribuído a um efeito, por parte do açúcar, de desestabilização do sistema nesta proporção de amido:açúcar:água.

Com relação à mudança do comportamento reológico com o tempo (Figura 5.45), foi observado um comportamento tixotrópico apenas para o gel com 15% de amido e 25,5% de açúcar, os demais géis apresentaram um comportamento reopético.

Al-Malah et al. (2000) também reportaram um comportamento pseudoplástico e reopético para suspensões gelatinizadas de amido de trigo (5%) com diferentes concentrações de glucose (de 0 a 6%) e observaram da mesma forma um ganho de viscosidade e um aumento da histerese com o aumento da concentração de soluto e do tempo de cisalhamento (de 10 para 30 minutos). No presente trabalho foi empregado um tempo de cisalhamento de cerca de 16,5 minutos (5,5 minutos por subida ou descida da curva de escoamento).

Tal aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento pode ser atribuído à reorganização das moléculas de amilose e amilopectina, que se reorganizam formando feixes, o que resulta no aumento da viscosidade aparente (CHAMBERLAIN et al., 1999). Já o aumento da viscosidade em razão do aumento da concentração de sacarose pode ser atribuído ao aumento do diâmetro médio do grânulo de amido (BAGLEY & CHRISTIANSON, 1982)

5.4.4. Espectro Mecânicos Com Adição de Sacarose (Ensaio Oscilatórios)

Tem-se, na Tabela 5.17, os valores da “máxima” tensão de cisalhamento contida no intervalo linear de resposta e que foram utilizados nos demais ensaios oscilatórios referentes às Figuras 5.46 a 5.51.

Tabela 5.17: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões com adição de sacarose.

	Amido 5 %	Amido 10 %	Amido 15 %
Sacarose 2,5 %	0,70	2,0	2,0
Sacarose 14,0 %	0,65	2,5	2,0
Sacarose 25,5 %	0,70	3,5	2,2

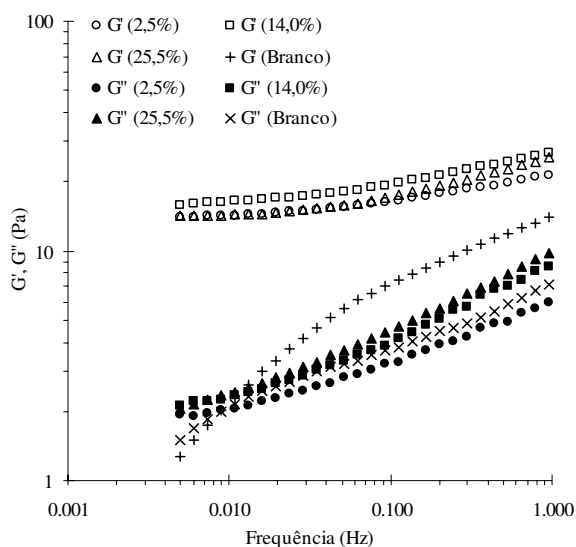


Figura 5.46: Espectro mecânico dos géis de amido (5%) com sacarose.

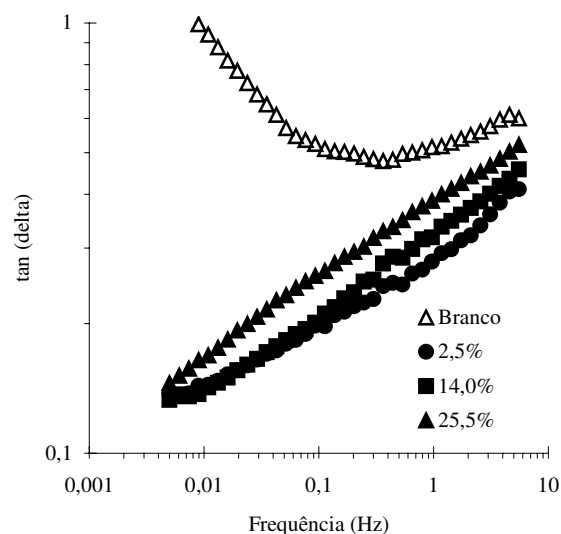


Figura 5.47: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (5%) com sacarose.

O componente elástico (G') apresentou-se quase independente da frequência, ao contrário do componente viscoso (G''), que aumentou com a frequência, além do primeiro apresentar-se muito superior ao segundo (Figura 5.46), demonstrando um comportamento característico de um gel fraco (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

Notou-se, ainda, um aumento de G' e G'' com a adição de sacarose ao sistema, além de diminuir drasticamente a dependência de G' com a frequência, o sugere que o sacarose age sobre os grânulos inchados de amido, reduzindo a perda de rigidez dos mesmos e provocando uma independência do componente elástico com a frequência, papel este realizado pela amilose nos amidos não cerosos (HERMANSON & SVEGMARK, 1996). O aumento de G' com a adição de sacarose só não foi verificado no sistema com 25,5% de soluto, onde observou-se uma diminuição no caráter elástico da suspensão.

A adição de soluto ao sistema provocou uma queda brusca de $\tan(\delta)$, indicando uma estruturação do sistema (Figura 5.47) durante a aplicação da tensão (dos maiores para menores valores de frequência) nos ensaios oscilatórios. Observa-se, no entanto, que a estruturação provocada pela adição de sacarose ao sistema com 5% de amido diminui à medida que a concentração de soluto aumenta de 2,5% para 25,5%, estando, portanto, de acordo com o reportado por Ahamad e Williams (1999), que afirmaram que a força do gel diminui à medida que a concentração de açúcar aumenta.

Segue abaixo a mesma análise para os géis adicionados de sacarose com, 10% (Figuras 5.48 e 5.49) e 15% de amido (Figuras 5.50 e 5.51), respectivamente.

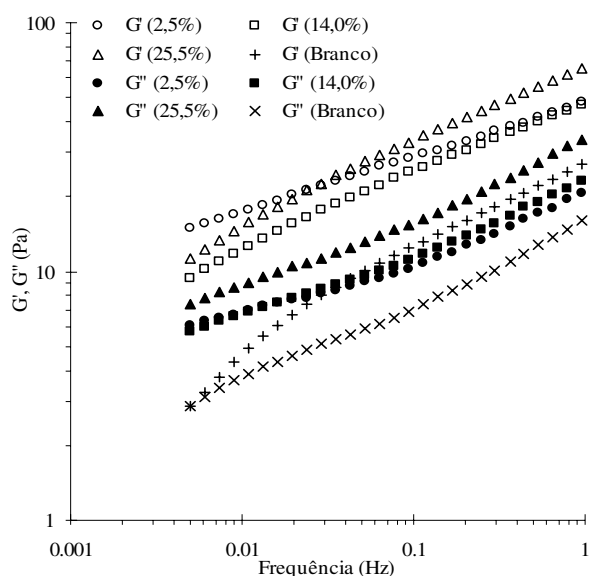


Figura 5.48: Espectro mecânico dos géis de amido (10%) com sacarose.

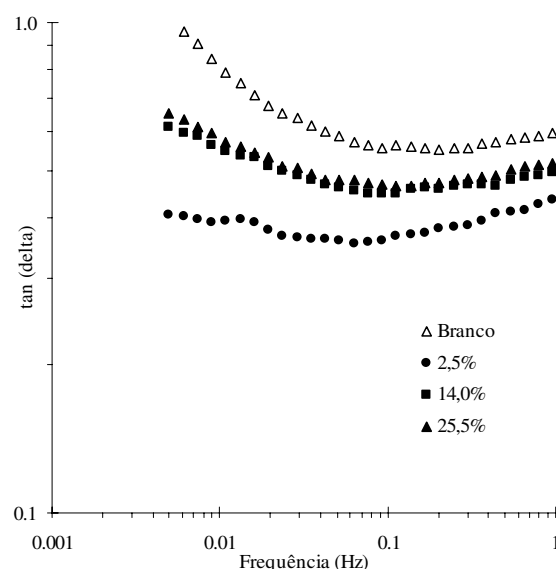


Figura 5.49: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (10%) com sacarose.

Embora os componentes elásticos não tenham se apresentado praticamente independentes da frequência e muito maiores que os viscosos (como aconteceu nos géis com 5% de amido), ainda pode-se afirmar que $G' > G''$ (Figura 5.48), o que caracteriza as suspensões com 10% de amido adicionadas de sacarose como géis fracos (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001). Notou-se ainda que a adição de soluto ao sistema teve o mesmo efeito apresentado nas suspensões com 5% de amido (Figura 5.46), aumentando os valores de G'' das suspensões.

Comparando as Figuras 5.47 e 5.49, pôde-se observar que a adição de sacarose ainda provocou uma diminuição no valor de $\tan(\delta)$, devido a estruturação do sistema que, entretanto, diminuiu da mesma forma com o aumento da concentração de sacarose. Porém, foi observada uma menor estruturação do sistema do que a ocorrida na suspensão gelatinizada com 5% de amido, o que se deve provavelmente à diferença na proporção de água:amido:sacarose nos sistemas.

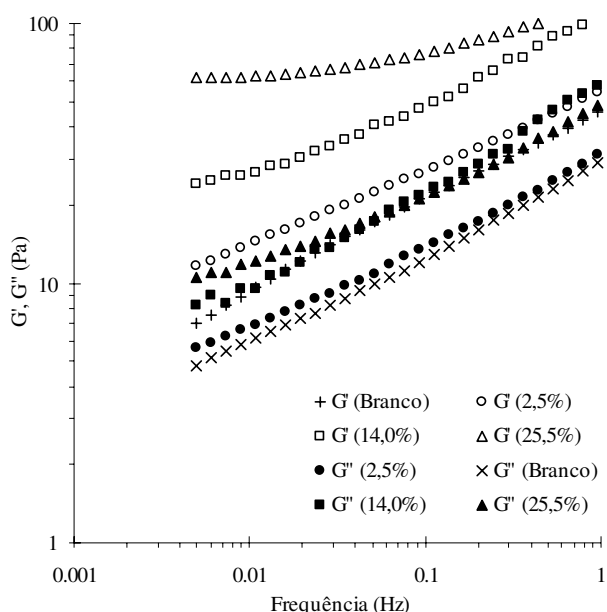


Figura 5.50: Espectro mecânico dos géis de amido (15%) com sacarose.

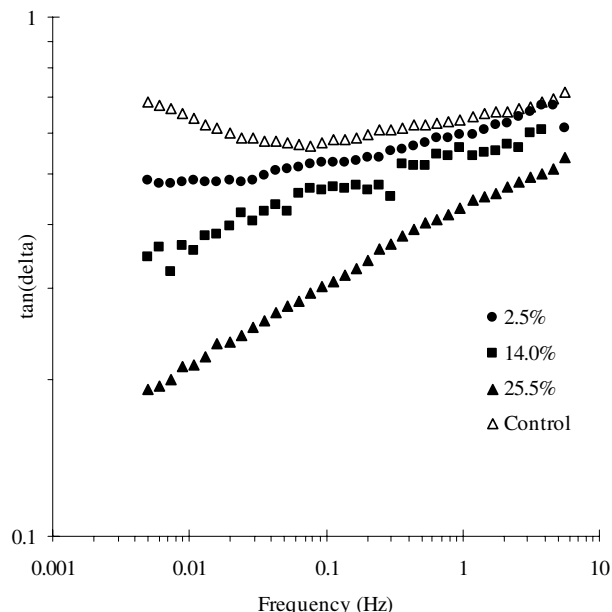


Figura 5.51: Curvas de tan (delta) x frequência dos géis de amido (15%) com sacarose.

Nos géis com 15% de amido (Figura 5.50), já se consegue observar uma menor dependência de G' com a frequência (principalmente para a suspensão com 25,5% de sacarose) e valores de G' bem superiores aos do G'' , o que permite a classificação de tais suspensões como géis fracos (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

Os géis com 15% de amido apresentaram um aumento bem mais significativo dos valores de G' e G'' (Figura 5.50) com a adição de sacarose ao sistema do que aquele reportado para as suspensões com 5 e 10% de amido (Figuras 5.46 e 5.48, respectivamente).

Pode-se observar ainda na Figura 5.51, que ao contrário do que foi observado para as suspensões com 5 e 10% de amido (Figuras 5.47 e 5.49, respectivamente), no sistema com 15% de amido, observou-se um aumento na estruturação do sistema quando a concentração de sacarose passou de 2,5% para 25,5% de soluto. Tal fato pode ser atribuído à maior concentração de amido presente no sistema, resultando assim em uma menor proporção de água presente na suspensão, deixando a cargo da sacarose o papel de agente anti-plasticizante.

O aumento na concentração de amido na suspensão (de 5 para 15%) causou um aumento na estruturação da suspensão (Figura 5.39), como já era esperado. O mesmo efeito foi observado com o aumento da concentração de açúcar no sistema (Figuras 5.47, 5.49 e 5.51) sugerindo que não apenas a amilose e a amilopectina, mas também as moléculas de

sacarose interagem no sistema, promovendo um entrelaçamento entre as superfícies das moléculas e os grânulos de amido.

5.4.5. Curvas de Escoamento Com Adição de Sal (Ensaio Estacionários)

Sistemas com adição de sal foram estudados da mesma forma por ensaios estacionários e os resultados são apresentados nas Figuras 5.50 a 5.55.

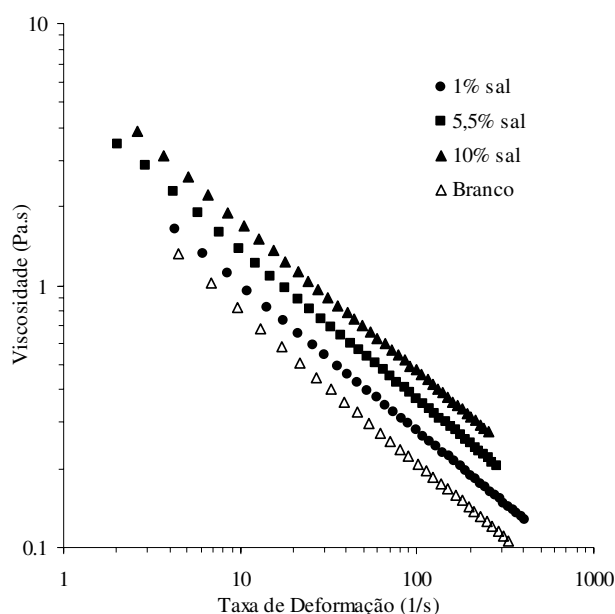


Figura 5.52: Curva das viscosidades dos géis de amido (5%) com sal.

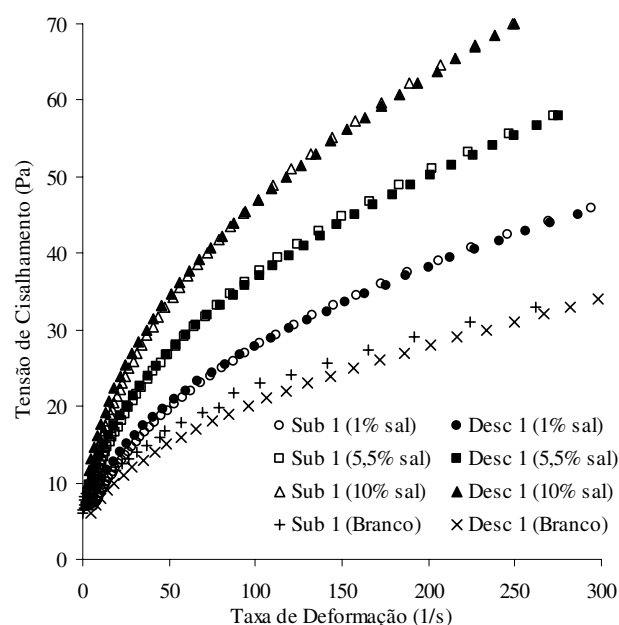


Figura 5.53: Curva de escoamento dos géis de amido (5%) com sal.

A adição de sal na suspensão teve um efeito positivo sobre a viscosidade aparente das mesmas (Fig. 5.52), o que pode ser explicado provavelmente pelo fato da adição de sal na suspensão aumentar o grau de interação das macromoléculas pelo efeito de estruturação que o íon Na^+ provoca na água, reduzindo a água livre e aumentando as interações hidrofóbicas (CHAPLIN, 2004); o que foi refletido pela maior viscosidade dos sistemas com maiores concentrações de sal.

Com relação à variação da viscosidade do gel com o tempo, observou-se que apenas o sistema sem adição de soluto apresentou-se significativamente tixotrópico (Fig. 5.53). Essa diminuição considerável na viscosidade com o tempo de cisalhamento (presente somente na suspensão sem adição de sal) pode ser justificada pelo fato de que, com a ausência de sal na

suspensão, as moléculas ficam mais expandidas e ocupam um maior volume hidrodinâmico do que na presença de sal (TECANTE & DOUBLIER, 1999).

Nas Figuras 5.54 e 5.55, apresenta-se a mesma análise realizada anteriormente, feita agora para o sistema com 10% de amido e adição de sal.

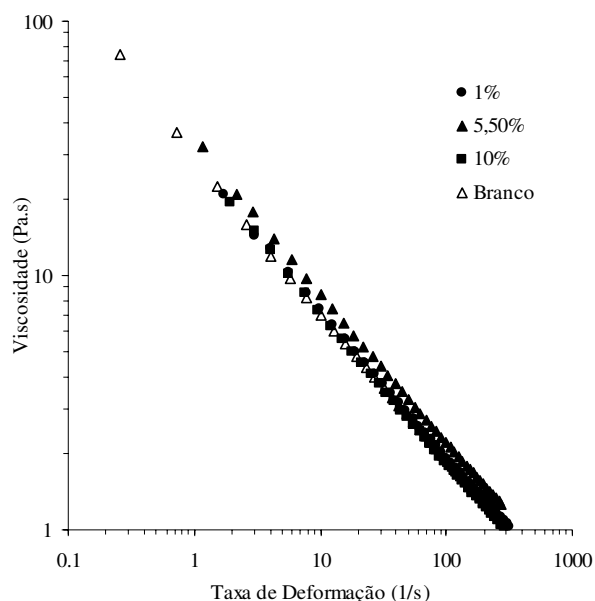


Figura 5.54: Curva das viscosidades dos géis de amido (10%) com sal.

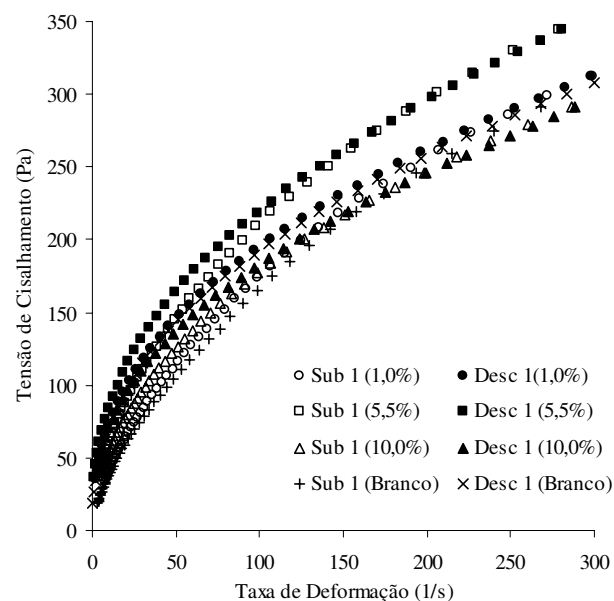


Figura 5.55: Curva de escoamento dos géis de amido (10%) com sal.

A adição de sal às suspensões com 10% de amido na faixa de soluto estudada não afetou de maneira significativa a viscosidade aparente das mesmas (Figura 5.54). Já com relação à mudança da viscosidade com o tempo pode-se observar que todas apresentaram um comportamento levemente reopético, que foi mais acentuado na suspensão sem adição de soluto (Figura 5.55).

Com relação ao efeito do sal sobre a viscosidade das suspensões com 10% de amido, notou-se um aumento na viscosidade (em relação à suspensão sem adição de soluto) somente para a suspensão com 5,5% de NaCl, indicando que a concentração crítica de NaCl está próxima a 5% de sal. Um comportamento anômalo foi observado para a suspensão com 10% de NaCl, que apresentou novamente uma queda na viscosidade do sistema, devido provavelmente à relação 1:1 de concentração amido:soluto na suspensão.

As curvas de escoamento e de viscosidade para os géis de amido (15%) com adição de sal são apresentadas nas Figuras 5.56 e 5.57.

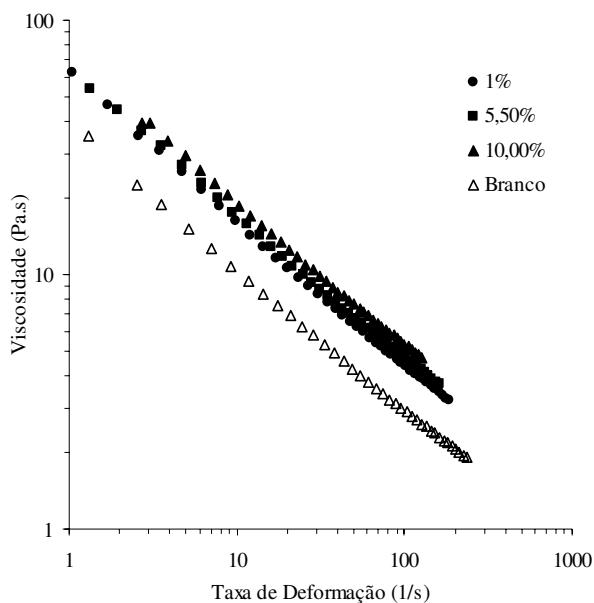


Figura 5.56: Curva das viscosidades dos géis de amido (15%) com sal.

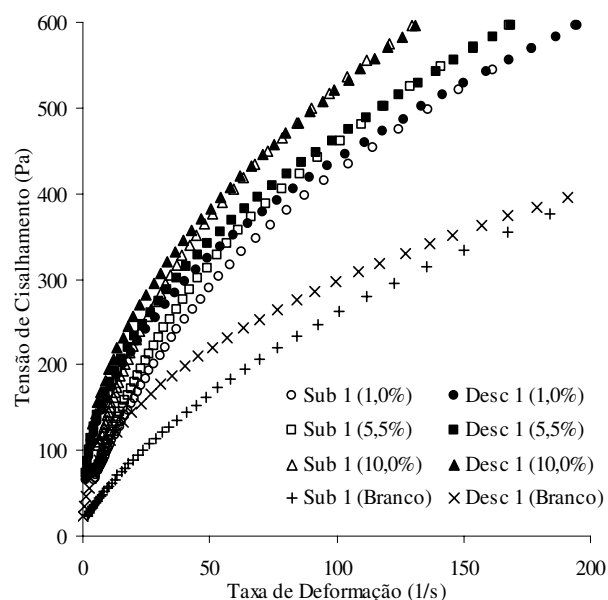


Figura 5.57: Curva de escoamento dos géis de amido (15%) com sal.

A viscosidade das suspensões aumentou consideravelmente com a adição de sal, em relação ao branco, porém sem uma diferença significativa de um nível para outro (Figura 5.56). Com relação à variação da viscosidade com o tempo, notou-se que todas apresentaram um comportamento reopético, o qual, porém foi minimizado à medida que a concentração de sal no sistema aumentou (Figura 5.57).

No caso das suspensões com 15% de amido, pode-se perceber que a concentração crítica de sal está abaixo de 1%, uma vez que todas as suspensões adicionadas de NaCl apresentaram uma maior viscosidade, indicando um maior grau de estruturação da suspensão. O efeito mais acentuado do sal sobre o comportamento reológico de tais suspensões à adição de sal pode ser justificada pela menor disponibilidade de água presente nestes sistemas (com 15% de amido), resultando sempre em uma maior concentração de ânions Cl^- na fase aquosa da suspensão, quando comparadas as demais suspensões analisadas (com 5 e 10% de amido).

5.4.6. Espectros Mecânicos Com Adição de Sal (Ensaio Oscilatórios)

Para a obtenção dos espectros mecânicos dos géis de amido adicionados de cloreto de sódio, foram realizadas as varreduras de tensão para a identificação do intervalo linear de resposta. Na Tabela 5.18, se apresentam os valores da “máxima” tensão de cisalhamento contida no intervalo linear de resposta para cada gel e que foram utilizados nos ensaios oscilatórios apresentados nas Figuras 5.58 a 5.63.

Tabela 5.18: Valor da “máxima” tensão (Pa) contida no intervalo linear das suspensões com adição de sal.

	Amido 5 %	Amido 10 %	Amido 15 %
Sal 1,0 %	0,5	1,5	1,5
Sal 5,5 %	0,45	1,25	1,2
Sal 10,0 %	0,70	0,4	2,0

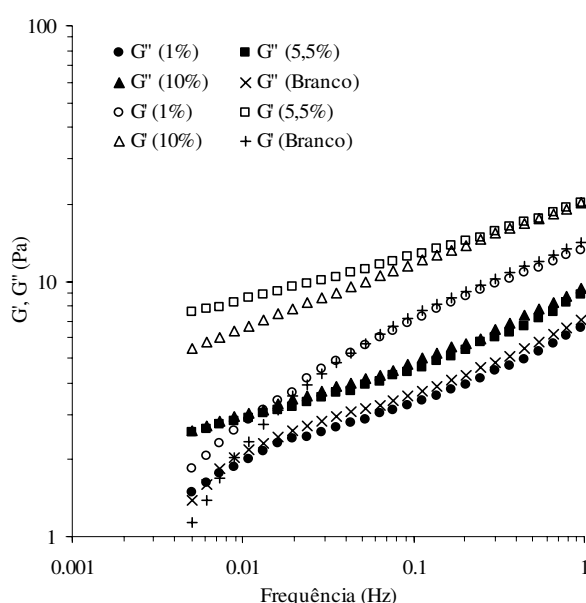


Figura 5.58: Espectro Mecânico dos géis de amido (5%) com sal.

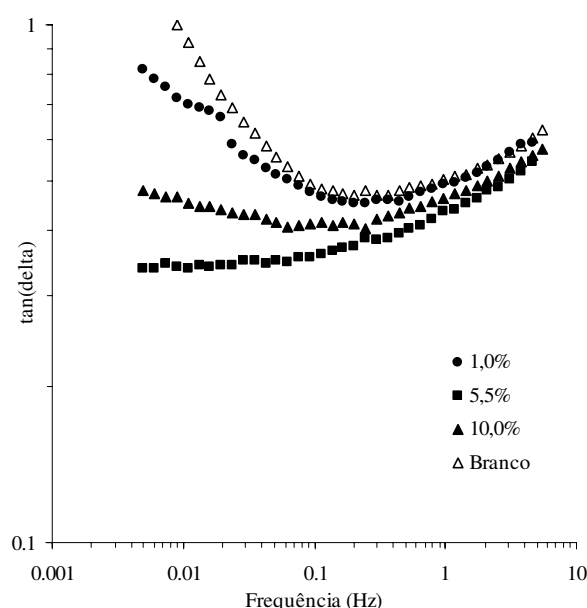


Figura 5.59: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (5%) com sal.

Embora os componentes elásticos não tenham se apresentado praticamente independentes da frequência, eles ainda são muito maiores que os viscosos, podendo-se então

afirmar que $G' > G''$ (Figura 5.58), o que caracteriza as suspensões com 5% de amido adicionadas de sal como géis fracos (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

Nota-se ainda que a adição de sal ao sistema leva a um aumento do G' e do G'' , não apresentando para ambos os módulos uma diferença significativa quando a concentração de sal na suspensão passa de 5,5 para 10% para um sistema com 5% de amido; o mesmo pode ser dito para o sistema sem adição de soluto e com 1% de sal.

A adição de sal ao sistema com 5% de amido provocou uma estruturação da suspensão gelatinizada (Figura 5.59), principalmente para a suspensão com 5,5% de soluto, com diminuição, porém da dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência nestes sistemas (principalmente a baixas frequências).

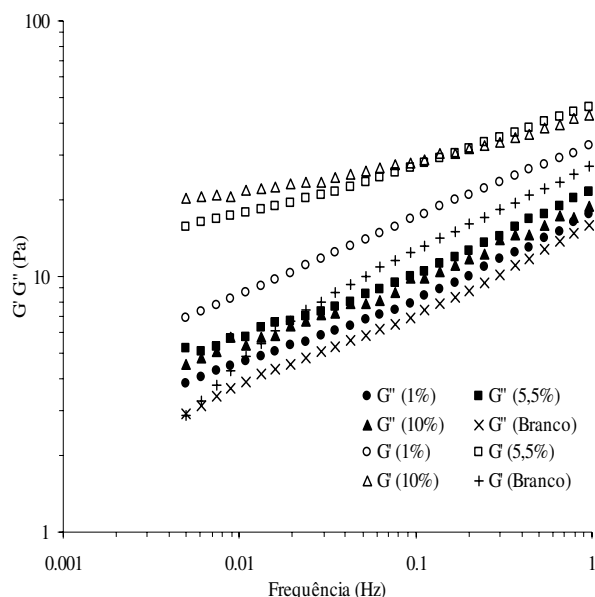


Figura 5.60: Espectro Mecânico dos géis de amido (10%) com sal.

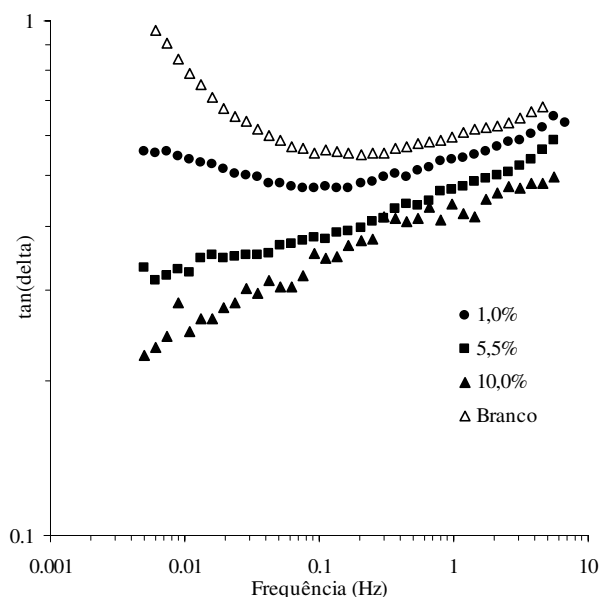


Figura 5.61: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (10%) com sal.

O componente elástico (G') dos géis com 10% de amido, adicionados de NaCl, apresentou-se quase independente da frequência, ao contrário do componente viscoso (G''), que aumentou com a frequência, além do primeiro apresentar-se muito superior ao segundo (Figura 5.60), demonstrando um comportamento característico de um gel fraco (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

Notou-se, porém, que a adição de soluto na suspensão teve um efeito bem menos expressivo sobre o módulo viscoso do que sobre o módulo elástico do gel, que teve seus valores aumentados à medida que a concentração de soluto no sistema elevou-se, provocando um decréscimo de $\tan\delta$.

A adição de sal ao sistema provocou um aumento na estruturação do sistema, com aumento porém, da dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência nestes sistemas (Figura 5.61).

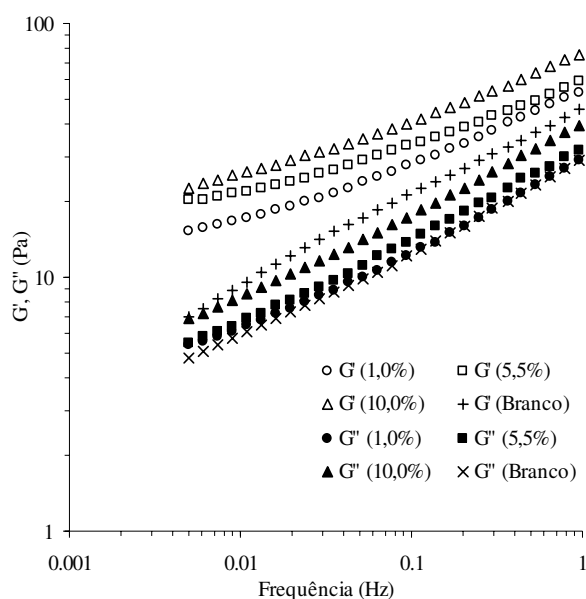


Figura 5.62: Espectro Mecânico dos géis de amido (15%) com sal.

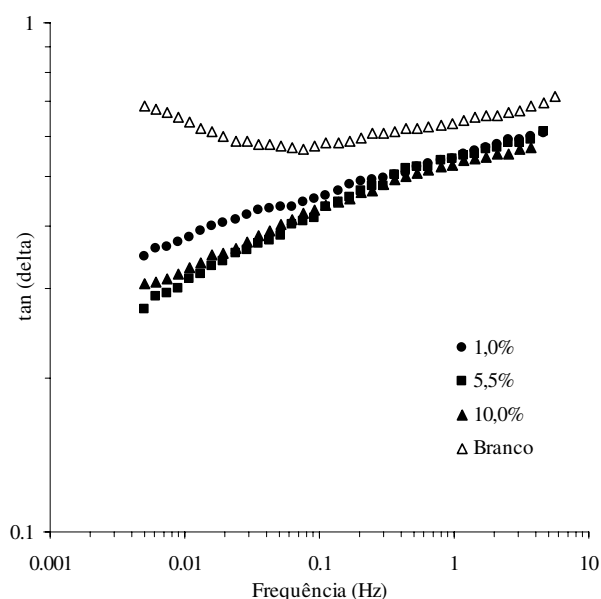


Figura 5.63: Curvas de $\tan(\delta)$ x frequência dos géis de amido (15%) com sal.

As suspensões com 15% de amido (Figura 5.62), como já foi explicado acima, apresentaram um comportamento característico de um gel fraco (ROSALINA & BHATTACHARYA, 2001).

O comportamento apresentado no espectro mecânico das suspensões com 15% de amido (Figura 5.62) assemelhou-se muito ao apresentado para o gel com 10% de amido (Figura 5.60), diferenciando-se dele apenas pelo aumento nos valores apresentados para G' e G'' , devido ao aumento na concentração de amido presente no gel.

Pôde-se observar, pela Figura 5.63, que em sistemas com uma maior concentração de amido (15%), o gel passou a apresentar uma menor dependência de $\tan(\delta)$ com a

freqüência. A adição de soluto ainda causou uma estruturação da suspensão de amido gelatinizado, porém de maneira menos expressiva da ocorrida nos géis com 5 e 10 % de amido.

5.5. Efeito da Temperatura de Análise nos Ensaio Estacionários

Foi estudado ainda o efeito da temperatura sobre os géis com 5, 10 e 15% de amido, sem adição de soluto, sendo que, para tal foram realizados ensaios estacionários dos géis ditos “brancos” a 10, 20, 30, 40 e 50°C, cujos resultados são apresentados nas Figuras 5.64 a 5.69.

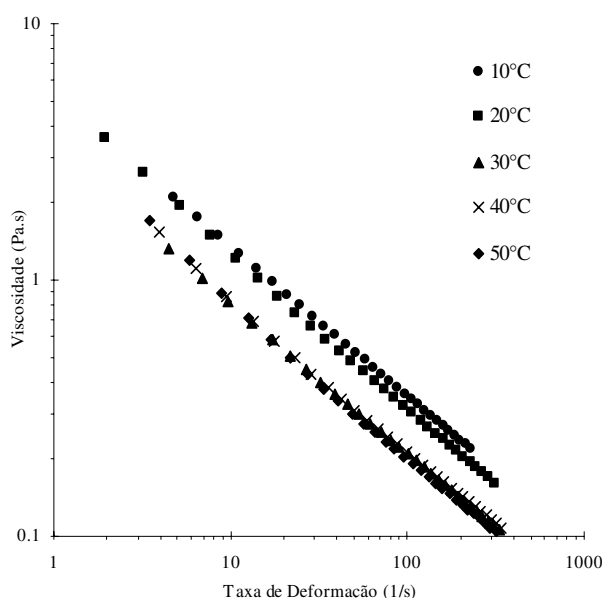


Figura 5.64: Viscosidades dos géis de amido 5% à diferentes temperaturas.

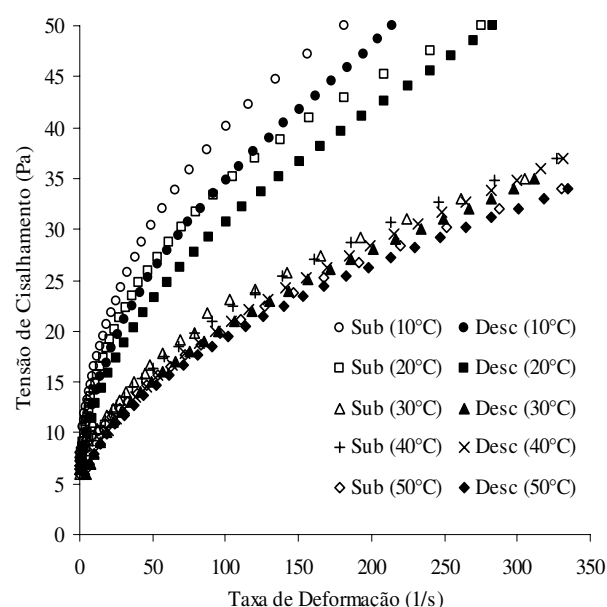


Figura 5.65: Curvas de escoamento dos géis de amido 5% à diferentes temperaturas.

Pelas Figuras 5.64 e 5.65, observou-se que, como já era esperado, a viscosidade dos géis com 5% de amido diminuiu com o aumento da temperatura, havendo uma queda brusca da viscosidade de 20 para 30°C, o que demonstra provavelmente uma mudança de estrutura neste intervalo de temperatura.

Com relação à variação das propriedades reológicas com o tempo de cisalhamento, pôde-se observar que suspensões com 5% de amido possuem um comportamento tixotrópico, que se acentua com a diminuição da temperatura de ensaio (de 50 para 10°C), o que pode ser atribuído à maior estruturação presente nas suspensões a temperaturas mais baixas, o que se

deve ao maior grau de geleificação das suspensões, com maior número de duplas-hélices formadas, as quais são quebradas durante os ensaios estacionários (realizados a altas taxas de deformação, sendo, portanto, ensaios destrutivos de estrutura).

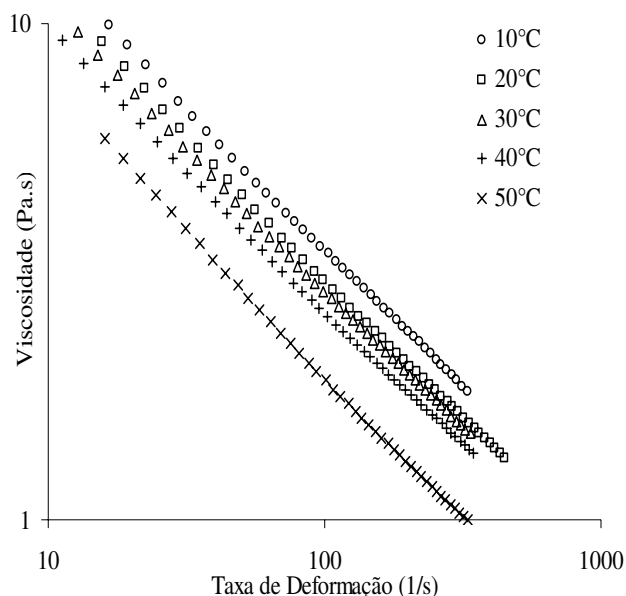


Figura 5.66: Comparativo das viscosidades dos géis de amido 10%.

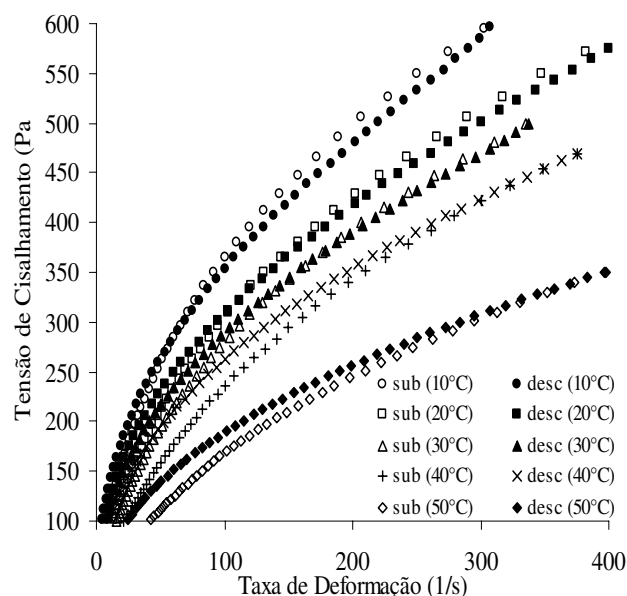


Figura 5.67: Curvas de escoamento dos géis de amido 10%.

Nas Figuras 5.66 e 5.67, observa-se que o aumento da temperatura levou a uma diminuição da viscosidade do gel à 10% de amido, porém de maneira mais expressiva do que para os géis com 5% de amido, apresentando aqui uma queda brusca da viscosidade de 40 para 50°C. Com relação à variação do comportamento reológico com o tempo, nota-se que os géis apresentaram um comportamento tixotrópico a 10 e 20°C e reopético de 30 a 50°C. Tal mudança no comportamento reológico com o tempo de cisalhamento se deve à maior estruturação das suspensões a temperaturas menores, onde o grau de geleificação e conseqüente formação de duplas-hélices foi mais acentuado, o que provocou mais tarde uma maior destruição da estrutura durante os ensaios estacionários (curvas de escoamento).

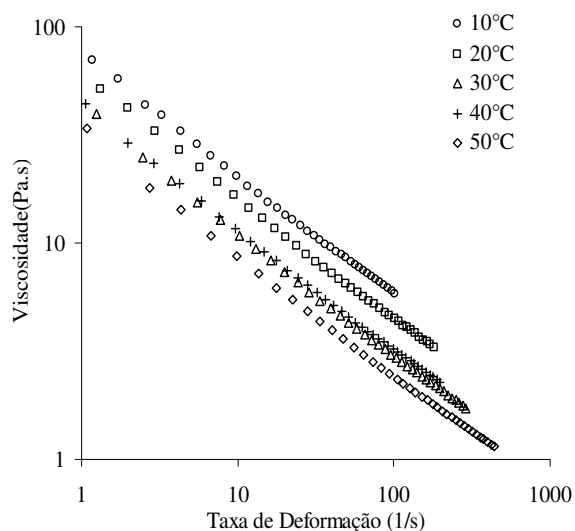


Figura 5.68: Comparativo das viscosidades dos géis de amido 15%.

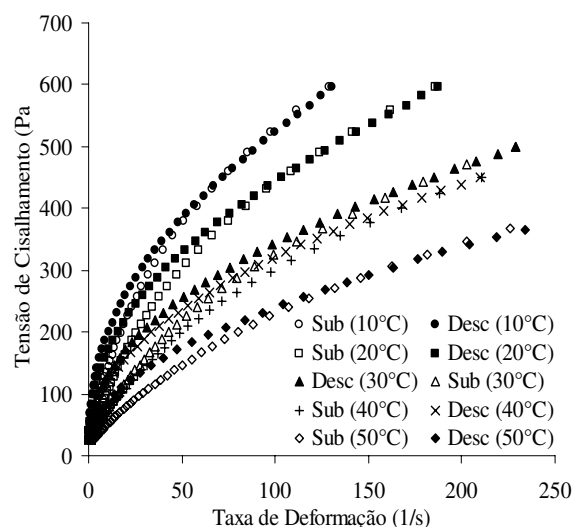


Figura 5.69: Curvas de escoamento dos géis de amido 15%.

Nas Figuras 5.68 e 5.69, são apresentados os dados para as suspensões com 15% de amido, onde notou-se que a viscosidade ainda diminuiu com o aumento da temperatura, porém com uma variação mais leve, sem uma queda brusca da viscosidade, sendo observadas viscosidades semelhantes entre os géis a 30 e 40°C. Observou-se ainda que os géis com 15% de amido apresentaram um comportamento reopético, independente da temperatura estudada.

5.6. Efeito da Temperatura de Análise nos Ensaio Oscilatórios

Com o intuito de estudar qualitativamente o efeito da temperatura nos géis de amido de amaranto submetidos a baixas taxas de deformação (ensaio não destrutivo da estrutura), foram obtidos os espectros mecânicos das suspensões gelatinizadas de amido (15%) com diferentes concentrações de açúcar e sal nas temperaturas de 10, 30 (ensaio já realizados anteriormente) e 50°C, cujos resultados são mostrados nas Figuras 5.70 a 5.77. Os ensaios oscilatórios nas temperaturas de 40 e 50°C foram realizados utilizando-se óleo de silicone com o intuito de evitar a evaporação da amostra. Os dados foram tomados em triplicata.

Nas Figuras 5.70 a 5.73, apresenta-se o efeito da temperatura para as suspensões com 15% de amido, em função da concentração de sacarose.

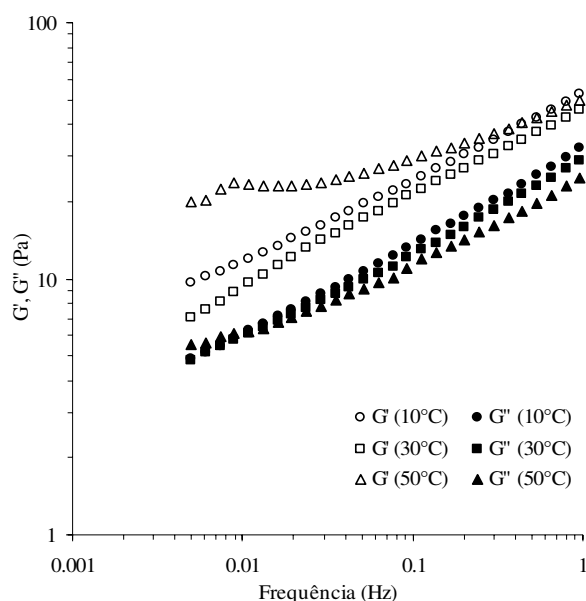


Figura 5.70: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) sem adição de soluto.

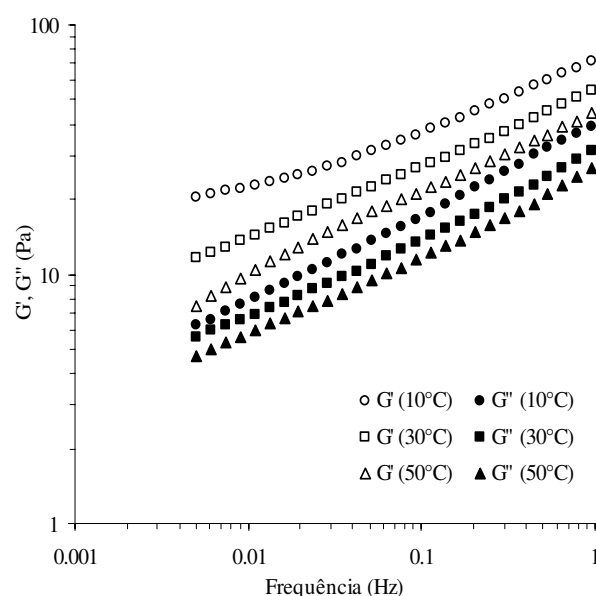


Figura 5.71: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 2,5 % de açúcar.

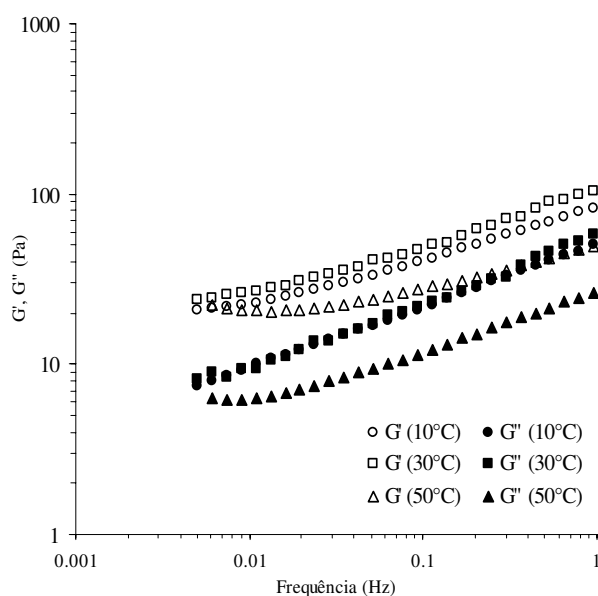


Figura 5.72: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 14% de açúcar.

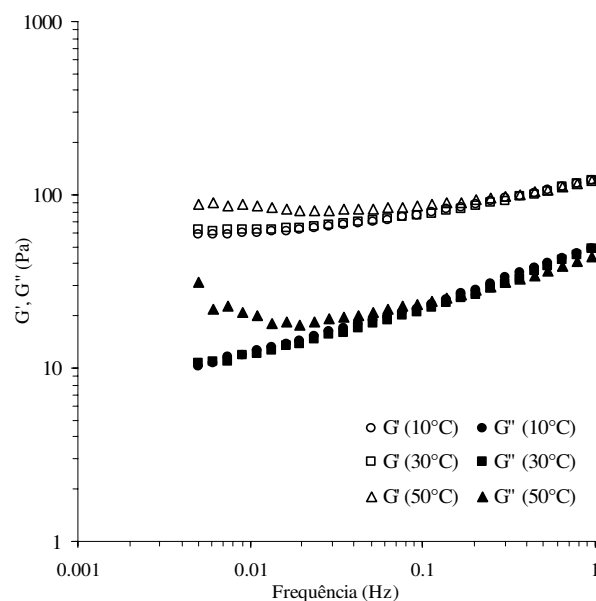


Figura 5.73: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 25,5% de açúcar.

Pode-se observar que o aumento da temperatura levou a uma diminuição dos valores de G' e G'' . Notou-se nas suspensões com 2,5 e 14% de açúcar (Figuras 5.71 e 5.72, respectivamente) um efeito mais considerável da temperatura na estrutura da suspensão de amido, efeito este mais suave para as suspensões sem adição de soluto (Figura 5.70) e quase

inexistente para as suspensões com 25,5% de sacarose (Figura 5.73). Tal efeito se deve provavelmente às diferentes proporções de água:amido:sacarose, presentes no sistema. Pode-se verificar, da análise das figuras acima, novamente o papel de agente estruturador da sacarose, aumentando o caráter viscoelástico da rede.

Observou-se ainda nas Figuras 5.70, 5.72 e 5.73 um aumento nos valores de G' a baixas frequências para a suspensão gelatinizada a 50°C, o que indica um ressecamento da amostra, ou ainda por uma mudança no tipo de cristalinidade da suspensão a esta temperatura.

Nas Figuras 5.74 a 5.76 são apresentados os espectros mecânicos das suspensões gelatinizadas com 15% de amido em função da temperatura para diferentes concentrações de cloreto de sódio.

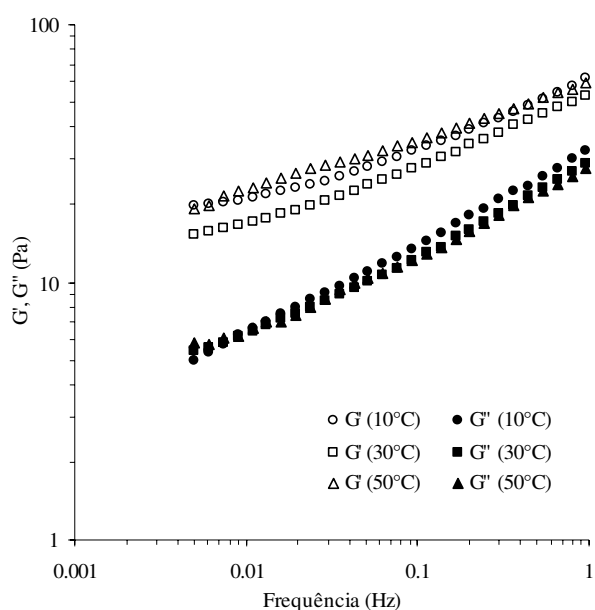


Figura 5.74: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 1% de sal.

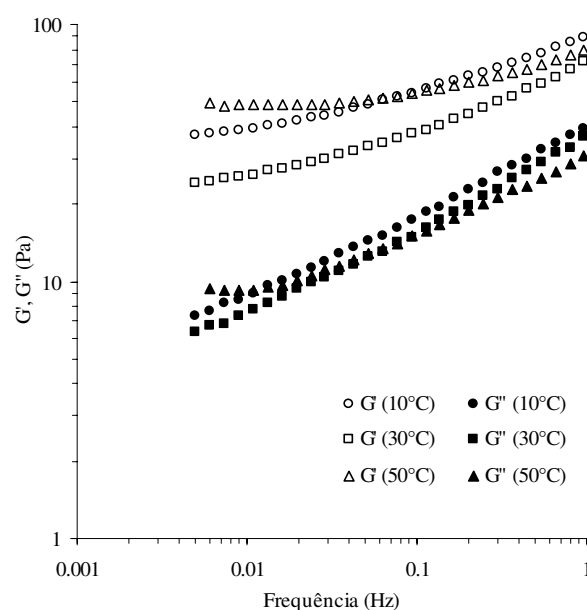


Figura 5.75: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 5,5% de sal.

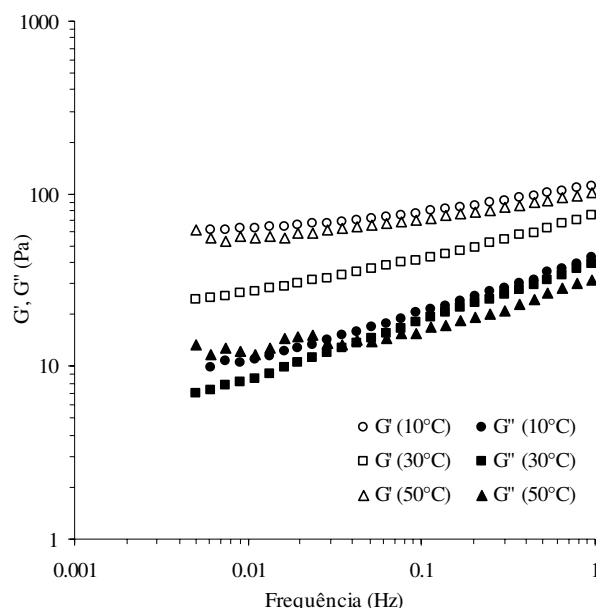


Figura 5.76: Espectros Mecânicos dos géis de amido (15%) com 10% de sal.

Nota-se que o aumento da temperatura provocou uma leve diminuição dos valores do G' e G'' . A mudança de temperatura (de 10 para 50°C) pouco influenciou o comportamento reológico das suspensões com 1% de sal (Figura 5.74). O mesmo efeito de aumento nos valores de G' a baixas frequências para a suspensão gelatinizada a 50°C pôde ser observado de maneira mais acentuada nas suspensões com 5,5% de sal (Figura 5.75) e de maneira mais suave nas suspensões com 10% de soluto (Figura 5.76), o que provavelmente se deve a uma mudança de estrutura em ambos os casos.

5.7. Modelagem das Curvas de Escoamento (Equações Constitutivas)

Foi avaliado o ajuste dos dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação das suspensões de amidos analisadas, aos modelos Lei da potência, Herschel-Bulkley e Casson (equações constitutivas descritas na Tabela 3.2), sendo que o último não se ajustou aos dados, não sendo por isso apresentado na Tabela 5.19. Tal ajuste foi realizado por meio da ferramenta *Solver* do software Excel.

As concentrações de amido e soluto nas suspensões estão simbolizados por letras maiúsculas onde o primeiro “A” significa amido, sendo seguido pela concentração do mesmo

na suspensão e o segundo “A” significa açúcar, sendo seguido pela concentração de açúcar na mesma. As suspensões adicionadas de sal apresentam a concentração do mesmo indicada logo após a letra “S”.

A análise da Tabela 5.19, demonstra que os dados obtidos no ensaios estacionário a 30°C se ajustaram bem aos dois modelos, Lei da potência e Herschel-Bulkley (HB), uma vez que apresentaram coeficiente de regressão linear (R^2) muito próximos de 1 e qui-quadrado (X^2) baixos. A escolha do modelo reológico de predição dos dados de tensão de cisalhamento (σ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) vai depender portanto da finalidade final a que se destinam estes valores, ou seja, para o simples dimensionamento de uma tubulação não se justifica a utilização de um modelo complexo como o Herschel-Bulkley (HB), uma vez que os dados fornecidos pelo modelo Lei da Potência serão mais do que satisfatórios. Já para um cálculo que demandasse grande precisão, já se justificaria a escolha do modelo Herschel-Bulkley que, sendo um modelo com três parâmetros, possui um melhor ajuste.

Pode-se observar ainda que o índice de consistência (k) foi sempre maior que zero e o índice de comportamento (n) esteve sempre entre zero e um, o que permite caracterizar as suspensões gelatinizadas de amido de amaranto, adicionadas ou não de soluto, a 30°C como fluidos pseudoplásticos, confirmando o que já havia sido indicado graficamente pelo comportamento característico das curvas de escoamento.

Os valores aqui encontrados estão de acordo com o que foi reportado por NGUYEN et al. (1998) e CHEN & RAMASWAMY (1999), que afirmaram que suspensões gelatinizadas de amido de milho normal e ceroso e de amido de mandioca, apresentam um comportamento pseudoplástico sem tensão residual (σ_0), podendo ser representadas pelo modelo reológico Lei de Potência. ROSALINA e BHATTACHARYA (2001) reportaram um aumento do índice de consistência (k) com o aumento da concentração de amido na suspensão, quando estudaram diversas variedades de amido de milho; comportamento que também foi observado no presente estudo.

Tabela 5.19: Parâmetros de ajuste e dos dados experimentais, obtidos nos ensaios estacionários a 30°C, aos modelos reológicos Lei da potência e Herschel-Bulkley.

Amostra	Modelo Lei da Potência				Modelo Herschel-Bulkley				
	k (Pa.s ⁿ)	n	X ²	R ²	σ ₀ (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	X ²	R ²
A5	4,1927	0,4376	1,2665	0,9998	0,4797	3,9631	0,4461	1,0387	0,9999
A10	25,1212	0,4399	161,6692	0,9995	9,1171	20,6499	0,4703	24,5687	0,9999
A15	32,0568	0,4738	539,9317	0,9991	15,4930	24,6584	0,5174	122,2383	0,9998
A5A2,5	5,6043	0,4325	0,3405	1,0000	0,0379	5,6045	0,4323	0,3245	1,0000
A5A14	10,1264	0,4238	1,1310	1,0000	0,5074	9,8693	0,4276	0,8657	1,0000
A5A25,5	7,1222	0,4368	0,1891	1,0000	0,0040	7,1202	0,4368	0,1891	1,0000
A5S1	3,5908	0,4449	0,1679	1,0000	0,0183	3,5831	0,4452	0,1677	1,0000
A5S5,5	31,6414	0,4390	145,6558	0,9997	10,2181	26,8241	0,4641	25,5949	0,9999
A5S10	43,9673	0,4454	199,5040	0,9998	10,8261	38,9546	0,4638	67,5533	0,9999
A10A2,5	55,0938	0,4610	885,3946	0,9992	27,8401	41,0955	0,5106	132,4164	0,9999
A10A14	67,8508	0,4752	749,4226	0,9993	27,9497	52,0116	0,5250	153,7987	0,9998
A10A25,5	50,8209	0,4325	354,7675	0,9996	20,1571	41,4526	0,4634	101,5646	0,9999
A10S1	3,5908	0,4449	0,1679	1,0000	0,0183	3,5831	0,4452	0,1677	1,0000
A10S5,5	5,0182	0,4341	0,4586	1,0000	0,4329	4,8053	0,4407	0,3225	1,0000
A10S10	6,4202	0,4325	0,5845	1,0000	0,2127	6,3133	0,4350	0,5589	1,0000
A15A2,5	2,8889	0,4381	142,4009	0,9996	27,8460	41,0922	0,5106	132,4162	0,9999
A15A14	30,4539	0,4309	167,5950	0,9995	12,3094	24,3700	0,4654	21,7655	0,9999
A15A25,5	26,0611	0,4255	114,6853	0,9995	11,7926	20,3351	0,4634	8,9831	1,0000
A15S1	54,6360	0,4548	1150,4901	0,9990	30,7250	39,2823	0,5099	167,3172	0,9998
A15S5,5	57,6188	0,4575	1203,6179	0,9989	33,1883	40,6972	0,5169	213,4234	0,9998
A15S10	65,6282	0,4534	976,6245	0,9989	40,2070	44,6406	0,5209	151,6400	0,9998

A adequação do modelo de predição da tensão aos dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação das suspensões de amido pode ser vista na Figura 5.77, onde tem-se as curvas de escoamento referentes às suspensões com 5, 10 e 15% de amido de amaranço (sem adição de soluto) a 30°C representadas por pontos (determinados experimentalmente) e uma linha obtida a partir dos dados de tensão de cisalhamento preditos

pelo modelo reológico Lei da Potência. Tais suspensões foram escolhidas de forma aleatória, com o intuito apenas de exemplificar o bom ajuste dos dados ao modelo Lei da potência, o que já foi demonstrado numericamente através da Tabela 5.19.

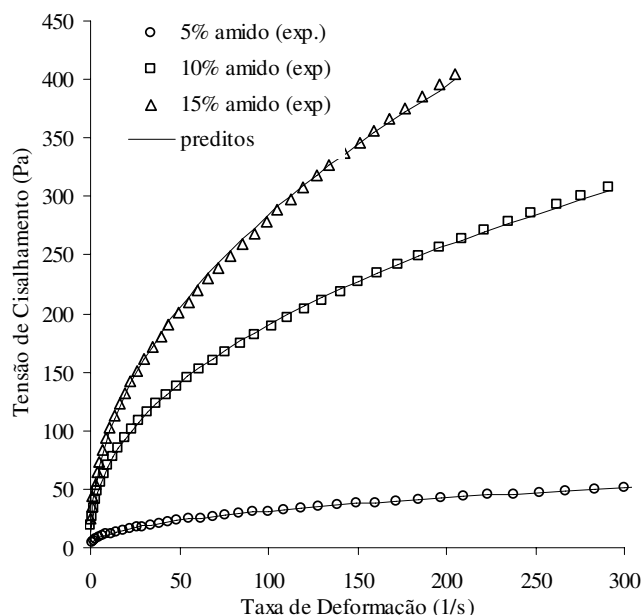


Figura 5.77: Curvas de escoamento (experimental e predita) de suspensões com 5, 10 e 15% de amido.

A mesma modelagem foi feita para as suspensões de amido sem adição de soluto (brancos), as quais foram analisadas nas temperaturas respectivamente de 10, 20, 30, 40 e 50°C. Os dados dos parâmetros reológicos obtidos de tal modelagem foram apresentados na Tabela 5.20.

O modelo reológico que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente (Tabela 5.20) foi, como já era esperado (com maior número de parâmetros de ajuste), o Herschel-Bulkley, que apresentou os maiores valores de R^2 e menores valores de X^2 . Mas, como já foi dito anteriormente, como o modelo reológico da Lei de Potência apresentou também um bom ajuste aos dados experimentais, a utilização do modelo HB só se justifica para casos onde uma grande precisão é necessária. Tais suspensões de amido podem também ser classificadas como fluidos pseudoplásticos, uma vez que possuem $k > 0$ e $0 < n < 1$.

Nota-se ainda que o índice de consistência tem seus valores elevados com o aumento da concentração de amido (de 5 para 15%) e diminui com o aumento da temperatura (de 10 para 50°C) para as três suspensões de amido analisadas.

A obtenção, também nas temperaturas de 10, 20, 40 e 50°C, de excelentes ajustes dos dados de tensão e taxa de deformação ao modelo lei de potência evidencia a validade de tal modelo para predição de dados reológicos referentes à suspensões gelatinizadas (nas mesmas condições aqui empregadas) de amido de amaranto.

O comportamento aqui observado está de acordo com o que foi reportado por Al-Malah et al. (2000), que verificaram que suspensões gelatinizadas de amido de trigo se comportam como fluidos Herschel-Bulkley, com aumento da tensão residual à medida que a concentração de glicose aumenta.

Tabela 5.20: Parâmetros de ajuste dos dados experimentais, obtidos nos ensaios a 10, 20, 30, 40 e 50°C, aos modelos reológicos Lei da potência e Herschel-Bulkley.

Conc. (%)	Temp. (°C)	Modelo Lei da Potência				Modelo Herschel-Bulkley				
		k (Pa.s ⁿ)	n	X ²	R ²	σ ₀ (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	X ²	R ²
5	10	5,1177	0,4200	0,1355	1,0000	0,6020	4,8109	0,4295	0,0472	1,0000
	20	4,8839	0,4052	1,7093	0,9997	1,7167	4,0041	0,4349	0,1287	1,0000
	30	2,9605	0,4257	0,4443	0,9998	1,0181	2,4985	0,4507	0,0618	1,0000
	40	2,8376	0,4387	2,5813	0,9991	2,2545	1,9064	0,4980	0,0524	1,0000
	50	2,9496	0,4178	3,6189	0,9984	2,7184	1,7641	0,4942	0,0512	1,0000
10	10	47,4001	0,4358	882,0334	0,9989	32,7470	32,2060	0,4963	54,9803	0,9999
	20	42,2400	0,4310	836,0932	0,9991	32,0443	28,5039	0,4895	74,0522	0,9999
	30	39,0902	0,4358	459,7581	0,9992	27,9243	26,6658	0,4947	32,4002	0,9999
	40	33,4920	0,4486	473,6489	0,9991	29,2894	21,5268	0,5164	49,6439	0,9999
	50	23,6857	0,4481	180,1119	0,9993	25,1611	14,5070	0,5204	14,3793	0,9999
15	10	69,3108	0,4635	1230,1979	0,9991	21,0820	56,1199	0,5033	225,2653	0,9998
	20	54,2782	0,4589	1055,7455	0,9992	19,3884	43,8878	0,4949	242,1935	0,9998
	30	36,5584	0,4596	695,2199	0,9993	17,3263	28,6643	0,4978	81,4085	0,9999
	40	37,5949	0,4686	926,8076	0,9990	19,1505	28,6848	0,5124	179,8084	0,9998
	50	26,8248	0,4795	643,3665	0,9993	16,7674	20,6937	0,5178	74,0348	0,9999

Os resultados referentes à modelagem das curvas de escoamento estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para suspensões gelatinizadas de amido. Nguyen et al. (1998) reportaram um comportamento do tipo lei da potência para suspensões de amido de milho comercial e ceroso. O mesmo comportamento foi reportado para o amido de mandioca (CHEN & RAMASWAMY, 1999).

Dispersões de amido gelatinizadas são geralmente representadas por modelos do tipo Lei da Potência ou Herschel-Bulkley a taxas de deformação variando entre 1 e 1500 s⁻¹ (DOUBLIER et al, 1987; BRETON et al, 1995). Embora o comportamento seja frequentemente pseudoplástico, dilatância já foi observada nos primeiros estágios do processo de gelatinização (BAGLEY & CHRISTIANSON, 1982; OKECHUKWU & RAO, 1996) ou para medições a temperaturas elevadas (121°C) e baixas concentrações de amido (2,72 a 3,59% w/w) (DAIL & STEFFE, 1990; LAGARRIGUE & ALVAREZ, 2001).

Embora Valle et al. (1996) tenham reportado três tendências durante o aquecimento do amido: uma diminuição da viscosidade, um aumento contínuo de n e uma diminuição de k , observou-se no caso das suspensões de amido de amaranto apenas uma diminuição da viscosidade (o que já era esperado) e de k com o aquecimento. O aumento de n com o aquecimento se deu apenas para as suspensões com 15% de amido, o que é plenamente aceitável quando leva-se em consideração que o índice de consistência (k) e o índice de comportamento (n) dependem do tipo e da concentração de amido na suspensão, bem como da temperatura de análise (EVANS & HAISMAN, 1979).

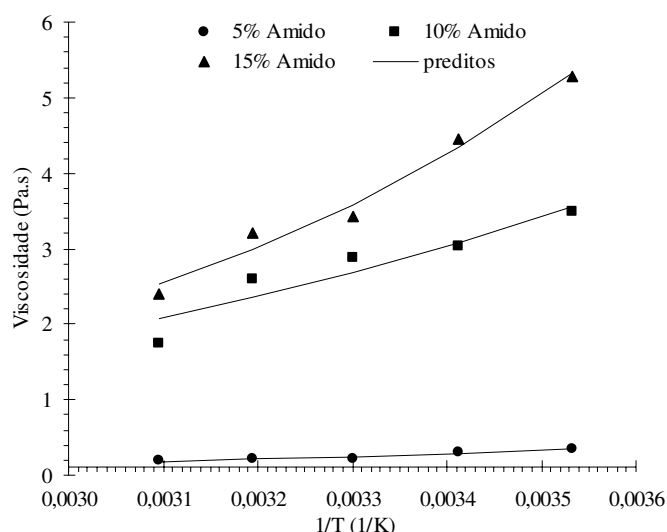
5.8. Modelagem do Efeito da Temperatura na Viscosidade Aparente (Equação de Arrhenius)

Foi feita ainda a modelagem do efeito da temperatura sobre a viscosidade das suspensões (5, 10 e 15%) de amido de amaranto nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C pela equação de Arrhenius (Equação 3.21), ajustando para tal os parâmetros energia de ativação (E_a) e o parâmetro de ajuste pré-exponencial (A), como apresentado na Tabela 5.21. Para a modelagem dos valores de viscosidade obtidos experimentalmente, nos ensaios estacionários foram escolhidos arbitrariamente os valores de viscosidade obtidos a uma taxa de deformação de 100 s⁻¹.

Tabela 5.21: Efeito da temperatura sobre a curva de escoamento.

Concentração (%)	Ea (kJ/mol)	A (Pa.s)	X ²	R ²
5	12794,06	1,531E-03	0,002	0,980
10	10205,38	4,658E-02	0,216	0,870
15	14085,32	1,336E-02	0,103	0,980

Da mesma forma que foi feito anteriormente para as equações constitutivas, foram determinados, utilizando a ferramenta *Solver* do software Excel, o qui-quadrado (X^2) e o coeficiente de regressão linear (R^2) do ajuste dos dados experimentais à equação de Arrhenius de modo que eles fossem, respectivamente, mínimos e máximos.

**Figura 5.78:** Curvas das viscosidades (experimentais e preditas) x $1/T$ de suspensões com 5, 10 e 15% de amido.

Pode-se observar através da Figura 5.78, que a equação de Arrhenius se ajustou bem aos dados de viscosidade aparente obtidos experimentalmente nas diferentes temperaturas de ensaio. Nota-se ainda que a dependência da viscosidade com a temperatura das suspensões gelatinizadas de amido de amaranto foi melhor representada para as amostras com 5 e 15% de amido, que apresentaram coeficiente de regressão linear de 0,98.

5.9. Modelagem dos Espectros Mecânicos (Modelo de Maxwell)

O modelo matemático mais simples, do ponto de vista matemático e conceitual e por esse motivo, muito utilizado para correlacionar dados experimentais de materiais viscoelásticos, como suspensões gelatinizadas de amido, é o modelo de Maxwell generalizado.

O modelo de Maxwell generalizado representa através de uma soma de contribuições elásticas (G') e viscosas (G'') que são ajustadas simultaneamente com o tempo de relaxação (λ) através das Equações 3.19 e 3.20 (apresentadas anteriormente na seção 3.6.2), para um material que foi submetido a um movimento oscilatório de frequência (ω) não constante (espectro mecânico).

Na Tabela 5.22, os valores de G_i (Pa) e λ_i (s) obtidos do ajuste dos dados experimentais de G' (Pa), G'' (Pa) e ω (Hz) ao modelo de Maxwell generalizado são apresentados. Ressalta-se aqui que foram necessários para quase todas as amostras a utilização de cinco elementos para que se alcançasse valores de coeficiente de regressão linear (R^2) entre 0,9865 e 0,9997 para as suspensões gelatinizadas de amido analisadas.

Tabela 5.22: Valores de G_i (Pa) e λ_i (s) para as suspensões de amido de amarantho com adição ou não de solutos (açúcar ou sal).

Amostra	G_i					λ_i				
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
a5	1,712	4,720	5,280	8,833	85,662	702,621	40,207	4,630	0,609	0,024
a10	4,278	7,501	10,743	279,994	20,903	400,052	33,826	3,719	0,534	0,016
a15	8,057	11,322	18,346	36,639	230,417	701,349	36,309	3,840	0,559	0,039
A5a255	13,973	2,623	4,219	7,774	901,473	1300,850	22,461	3,070	0,455	0,002
a5a14	16,264	3,620	6,355	11,824	901,268	1300,926	19,622	2,679	0,400	0,002
A5a255	14,018	3,952	7,006	13,449	901,270	1300,846	17,760	2,478	0,388	0,003
a5s1	2,453	4,270	5,536	8,958	799,803	559,985	33,466	3,379	0,416	0,002
a5s55	8,125	4,466	6,788	12,430	798,795	650,342	27,990	2,950	0,407	0,003
a5s10	6,396	5,313	7,605	14,216	793,378	531,380	27,946	3,036	0,383	0,003
A10a25	15,423	12,389	15,827	28,896	904,012	1297,251	37,979	3,551	0,469	0,006
A10a14	12,018	13,136	18,850	33,976	556,074	489,319	29,062	2,998	0,400	0,009
A10a255	15,590	19,205	29,049	51,104	528,945	452,500	25,487	2,522	0,349	0,013
a10s1	7,957	7,714	11,585	21,597	166,185	545,302	33,440	4,202	0,596	0,032
A10s55	17,118	10,031	16,947	28,954	792,112	718,800	24,866	2,839	0,397	0,007
A10s10	20,712	8,885	16,818	38,972	790,547	776,086	20,317	1,959	0,232	0,003
A15a25	14,478	13,721	23,622	44,765	528,870	454,004	22,008	2,528	0,382	0,014
A15a14	26,949	23,822	56,327	85,362	-	1040,741	21,913	2,166	0,246	-
A15a255	61,993	21,456	40,811	78,611	-	1041,527	16,345	1,879	0,305	-
a15s1	16,423	12,322	23,620	44,191	790,519	775,641	23,479	2,528	0,341	0,008
A15s55	21,254	12,710	21,972	50,183	790,420	775,864	22,336	2,688	0,392	0,009
A15s10	25,317	18,380	35,272	66,125	787,004	777,783	20,141	2,024	0,265	0,009

A demonstração gráfica do ajuste de tal modelo aos dados experimentais do espectro mecânico foi ilustrada da mesma forma através das Figuras 8.79 e 8.80.

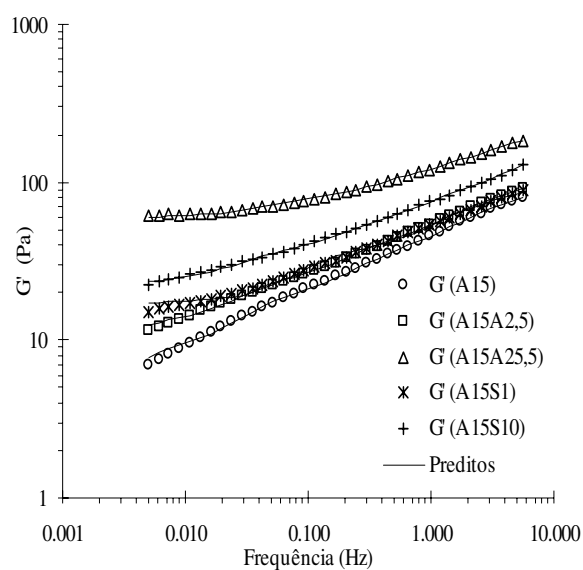


Figura 5.79: Curvas de G' x frequência dos géis de amido (15%), adicionados de açúcar (2,5 ou 25,5%) ou sal (1 ou 10%).

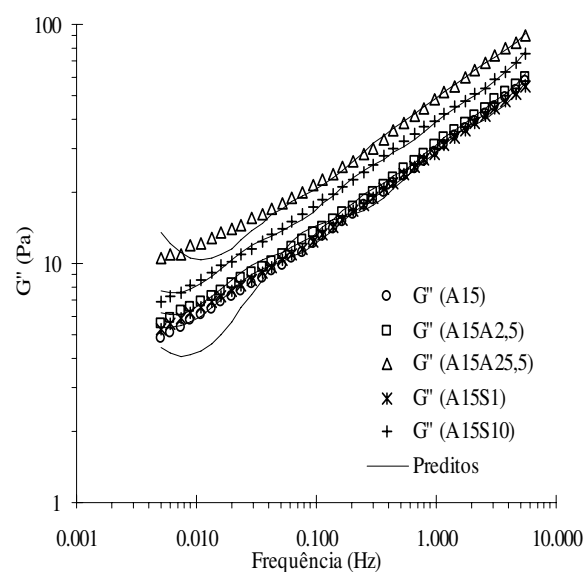


Figura 5.80: Curvas de G'' x frequência dos géis de amido (15%), adicionados de açúcar (2,5 ou 25,5%) ou sal (1 ou 10%).

Pode-se observar que o modelo de Maxwell se ajusta melhor aos dados de G' do que de G'' , sendo, no entanto, excelente para ambos a frequências superiores a 0,03 Hz.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- ✓ O isolamento do amido através da técnica de moagem úmida e subsequente secagem por liofilização forneceu grânulos de amido de boa qualidade, evitando eventuais danos à estrutura do grânulo como eram observados anteriormente durante a secagem por 24h a 40°C, além de resultar em um produto final com menor teor de umidade (eliminação mais efetiva da água contida no grânulo de amido).
- ✓ Embora tanto os grânulos de amido de milho como os de amaranto comecem a inchar durante o aquecimento logo após a temperatura de 60°C, o segundo possui um intervalo de temperatura de inchamento de aproximadamente 10°C maior, devido certamente ao maior teor de amilopectina presente no mesmo.
- ✓ A solubilidade dos amidos de milho e de amaranto aumentou com a temperatura. A menor solubilidade do amido de milho pode ser atribuído ao maior teor de amilose e lipídios, que formam juntamente com as proteínas e pigmentos um complexo que envolve os grânulos de amido, retardando a entrada de água no mesmo e consequentemente a solubilização do amido de milho na suspensão, que ocorre assim a uma temperatura mais elevada.
- ✓ A adição de açúcar ou sal às suspensões de amido provocou um adiamento da gelatinização da suspensão que apresentou maiores temperaturas e entalpias de gelatinização.
- ✓ Para as suspensões com concentrações de 5, 10 e 15% de amido, sem adição de soluto, pode-se estabelecer uma relação linear entre a concentração de amido e as temperaturas de início (T_o), pico (T_p) e final (T_f) de gelatinização. Já a entalpia de gelatinização (ΔH) depende de forma quadrática da concentração de amido. Todos os parâmetros térmicos analisados (T_o , T_p , T_f e ΔH) aumentam com a elevação da concentração de amido na suspensão.
- ✓ A concentração de soluto (açúcar ou sal) teve um efeito muito maior sobre as respostas T_o , T_p e T_f do que a concentração de amido para as condições de sistemas estudadas. O contrário foi verificado para a resposta ΔH .

- ✓ As suspensões de amido gelatinizadas no calorímetro apresentaram valores de T_0 semelhantes às aquelas gelatinizadas no reômetro, sendo verificado apenas um maior intervalo de temperatura de gelatinização naquelas suspensões gelatinizadas a uma menor taxa de aquecimento ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
- ✓ A taxa de aquecimento influenciou principalmente na velocidade da gelatinização, o que ficou evidente pelo fato das suspensões que foram gelatinizadas no calorímetro ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.) terem alcançado a temperatura final de gelatinização (T_f) antes de chegar a 90°C , o que não foi observado nas amostras gelatinizadas no reômetro, onde a taxa de aquecimento utilizada foi bem menor ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.).
- ✓ Com relação aos ensaios realizados no reômetro com as suspensões gelatinizadas no banho, verificou-se um aumento da viscosidade e do caráter viscoelástico da suspensão com o aumento da concentração de amido, que foi acompanhado também de um aumento nos valores de G' e G'' e de uma diminuição da dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência.
- ✓ As três concentrações de amido estudadas apresentaram um comportamento pseudoplástico, sendo que com exceção da suspensão com 5% de amido, as demais apresentaram comportamento reopético, o qual se acentuou com o aumento da concentração de amido. O comportamento tixotrópico das suspensões com 5% de amido pode ser atribuído à quantidade insuficiente de amido no sistema, o qual não foi capaz de formar uma estrutura resistente ao cisalhamento.
- ✓ A adição de açúcar levou a um aumento da viscosidade, dos valores de G' e G'' e da dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência das suspensões gelatinizadas de amido, que se comportaram como fluidos pseudoplásticos e reopéticos.
- ✓ O comportamento anômalo devido a adição de açúcar nas suspensões com 5% de amido, onde o comportamento reológico estacionário se inverteu de reopético (2,5 e 14% de açúcar) para tixotrópico (25,5% de soluto), quando observou-se também uma diminuição da viscosidade poderia ser atribuído à elevada concentração de soluto (5 vezes maior que a de amido) e de água presente, que acabaria por suprimir o efeito do amido na suspensão. Este comportamento fica claro quando são analisadas as medições reológicas dinâmicas, quando observou-se uma queda nos valores de G' e aumento da dependência de $\tan(\delta)$

com a frequência para o sistema com 25,5% de açúcar, características estas opostas ao caráter viscoelástico do amido.

- ✓ A diminuição na viscosidade do sistema no nível máximo de concentração de açúcar para suspensões com 15% de amido poderia ser atribuído a um efeito contrário do açúcar, que nesta proporção de amido:açúcar:água, teria um efeito contrário de desestabilização do sistema, que passa a apresentar uma maior dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência.
- ✓ No caso dos sistemas adicionado de NaCl, conclui-se que o sal age sobre os mesmos aumentando a viscosidade, diminuindo a dependência da mesma com o tempo de cisalhamento, aumentando G' e G'' e a estruturação do sistema, além de diminuir a dependência de $\tan(\delta)$ com a frequência. A menor histerese nas curvas de escoamento pode ser justificado pelo fato de que com a ausência de sal, na suspensão, as moléculas ficam mais expandidas e ocupam um maior volume hidrodinâmico do que quando o soluto está presente.
- ✓ As suspensões gelatinizadas de amido de amarantho, adicionadas ou não de soluto (sacarose ou NaCl), nas concentrações estudadas, apresentaram um comportamento característico de um gel fraco.
- ✓ Com relação ao efeito da temperatura sobre a viscosidade das suspensões de amido (sem adição de soluto) observou-se que esta aumentou com a diminuição da temperatura.
- ✓ Com relação à influência da temperatura sobre a variação da viscosidade da suspensão de amido com o tempo de cisalhamento, observou-se que para suspensões com 5% de amido o comportamento tixotrópico foi acentuado (pelo aumento da histerese) de 50 para 10°C. As suspensões com 10% de amido apresentaram um comportamento tixotrópico a 10 e 20°C e reopético a 30, 40 e 50°C. Já as suspensões com 15% de amido apresentaram um comportamento reopético, independente da temperatura de análise no reômetro.
- ✓ O aumento da temperatura, de 10 para 50°C, levou a uma diminuição dos valores de G' e G'' para as suspensões gelatinizadas de amido (nas condições estudadas) com ou sem adição de soluto (sacarose ou NaCl).
- ✓ O modelo reológico que melhor representou os dados de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) obtidos experimentalmente foi o Herschel-Bulkley, para os

ensaios estacionários realizados nas diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 e 50°C) com as suspensões gelatinizadas de amido de amaranto adicionadas ou não de soluto. Nota-se porém que o modelo Lei de Potência também apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, podendo ser utilizado satisfatoriamente no projeto de equipamentos.

- ✓ Os valores do índice de consistência (k) permaneceu sempre maior que zero e do índice de comportamento (n) sempre entre 0 e 1, o que permitiu caracterizar as suspensões gelatinizadas de amido de amaranto, adicionadas ou não de soluto, como fluidos pseudoplásticos.
- ✓ O índice de consistência teve seus valores aumentados com o aumento da concentração de amido (de 5 para 15%) e diminuídos com o aumento da temperatura (de 10 para 50°C) para as suspensões de amido (sem adição de soluto) analisadas.
- ✓ A equação de Arrhenius pode ser utilizada como um modelo matemático de predição da dependência da viscosidade com a temperatura de suspensões gelatinizadas com 5, 10 ou 15% de amido de amaranto.
- ✓ O modelo de Maxwell generalizado com cinco elementos ajustou-se muito bem aos dados experimentais de G' , G'' e frequência dos espectros mecânicos, o que ficou claro na medida que os valores de coeficiente de regressão linear (R^2) ficaram entre 0,9865 e 0,9997, para as suspensões gelatinizadas de amido (adicionadas ou não de soluto) analisadas no reômetro a 30°C.

7. SUGESTÕES A TRABALHOS POSTERIORES

- ✓ Dentre as análises de caracterização dos géis de amido, realizar o estudo do tamanho e distribuição das partículas dentro do gel, de modo a facilitar o entendimento do mecanismo de ação do amido durante a gelatinização em sistemas com diferentes proporções de água:amido. Tal estudo é particularmente interessante para suspensões de amido adicionadas de solutos como sais e açúcares.
- ✓ Quantificar a sinerese dos géis de amido de amaranto durante o armazenamento, determinando o efeito da concentração de amido e solutos sobre tal fenômeno.
- ✓ Realizar um estudo de forma a obter uma relação matemática que descreva como a taxa de aquecimento da suspensão de amido influencia as características finais do gel.
- ✓ Realizar um estudo com suspensões com diferentes concentrações de amido de amaranto e soluto, mantendo o teor de água constante, de modo a analisar o efeito isolado do soluto sobre a gelatinização do amido.
- ✓ Realizar um estudo mais aprofundado do efeito da temperatura de análise sobre a viscosidade da suspensão de amido de amaranto, de modo a buscar uma explicação mais concreta para a queda da viscosidade quando a temperatura muda de 20 para 30°C nos sistemas com 5% de amido e de 40 para 50°C nos sistemas com 10% de amido, ou ainda porque o comportamento varia de tixotrópico para reopético com a mudança de temperatura em suspensões com 10% de amido.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABERLE, T.; BURCHARD, W.; VORWEG, W.; RADOSTA, S. Conformation contributions of amylase and amylopectin to the structural properties of starches from various sources. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 9, p. 329-335, 1994.
- ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granular size of cross-linked waxy maize dispersions heated to two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 451-458, 2003.
- ADDO, K.; XIONG, Y. L.; BLANCHARD, S. P. Thermal and dynamic rheological properties of wheat flour fractions. **Food Research International**, v. 34, p. 329-335, 2001.
- AHAMAD, F. B.; WILLIAMS, P. A. Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch. **Biopolymers**, v. 50, p. 401-412, 1999.
- AL-MALAH, K. I.; AZZAM, M. O. J.; ABU-JDAYIL, B. Effect of glucose concentration on the rheological properties of wheat-starch dispersions. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 491-496, 2000.
- Association of Official Analytical Chemists: "Official Methods of Analysis", AOAC 1997, Gaithersberg, USA.
- BAGLEY, E. B.; CHRISTIANSON, D. D. Swelling capacity of starch and its relationship to suspensions viscosity-effect of cooking time, temperature and concentration. **Journal of Texture Studies**, v. 13, p. 115-126, 1982.
- BAKER, L.A.; RAYAS-DUARTE, P. Freezer-thaw stability of amaranth starch and the effects of salts and sugars. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 3, p. 301-307, 1998.
- BELLO-PEREZ, L. A.; LÉON, Y. P.; AGAMA-ACEVEDO, E.; PAREDES-LÓPEZ, O. Isolation and partial characterization of amaranth and banana starch. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 10, p. 409-413, 1998.
- BELLO-PEREZ, L. A.; PAREDES- LOPEZ, O. Starch and amylopectin: effect of solutes on their calorimetric behavior. **Food Chemistry**, v. 53, p. 243-247, 1995.

- BILIADERIS, C. G.; TONOGAI, J. R. Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 833-840, 1991.
- BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: T. Galliard. **Starch: Properties and Potential**. Chichester: John Wiley & Sons, p. 16-54, 1987.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Can. J. Physiol.**, v. 37, p. 911-917, 1959.
- BOBBIO, O., F.; BOBBIO, A., P. **Introdução à química de alimentos**. Fundação Cargill, XV, 306p., 1985.
- BRETAS, R. E. S. Reologia básica aplicada ao processamento de polímeros. In: R.E.S. Apostila do curso; **Viscoelasticidade em Soluções Poliméricas**. Universidade Federal de São Carlos, 1996.
- BRETON, V.; KOROLCZUK, J.; DOUBLIER, J. L.; MAINGONNAT, J. F. Rheological properties of maize starch pastes and gels. **Journal of Rheology**, v. 5, n. 1, p. 24-28, 1995.
- BROUILLET-FOURMAM, S.; CARROT, C.; MIGNARD, N. Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis. **Rheological Acta**, v. 42, p. 110-117, 2003.
- CAMERON, R. E.; DONALD, A. M. A small angle X-ray scattering study of the absorption of water into the starch granule. **Carbohydrate Research**, v. 244, p. 225-236, 1993.
- CHAMBERLAIN, E. K.; RAO, M. A. & COHEN, C. Shear-thinning and anti-thixotropic behaviour of a heated cross-linked waxy maize starch dispersion. **International Journal of Food Properties**, v. 2, p. 63-77. Errata, v.2, p. 195-196, 1999.
- CHAPLIN, M. Polysaccharide Hydration. <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>. 7/1/2004.
- CHEN, C.R.; RAMASWAMY, H.S. Rheology of tapioca starch. **Food Research International**, v. 32, p. 319-325, 1999.

- CHIOTELLI, E.; PILOSIO, G.; MESTE, M. Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: a multimeasurement study. **Biopolymers**, v. 63, p. 41-58, 2002.
- CHRISTIANSON, D.D.; BAGLEY, E.B. Yield stresses in dispersions of swollen, deformable corn starch granules. **Cereal Chemistry**, v. 61, p. 500-503, 1984.
- CHUNGCHAROEN, A.; LUND, D.B. Influence of solutes and water on rice starch gelatinization. **Cereal Chemistry**, v. 64, p. 240-243, 1987.
- CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. Série Tecnologia Agroindustrial, n.7, 152p., 1982.
- COLLA, E. Biofilmes de farinha de amaranto adicionados de ácido esteárico – elaboração e aplicação em morangos frescos (*Fragaria ananassa*). **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.
- CONDE-PETIT, B.; NUESSLI, J.; HANDSCHIN, S.; ESCHER, F. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.
- CLARK, A. H. Application of cascade theory to description of microphase-separated biopolymer gels. **Faraday Discussion**, v. 101, p. 77-91, 1995.
- DA SILVA, P.M.S.; OLIVEIRA, J.C. Granule size distribution and rheological behaviour of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 123-138, 1997.
- DAIL, R. V.; STEFFE, J. F. Dilatancy in starch solutions under low acid aseptic processing conditions. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 6, p. 1660-1665 e 1764-1765, 1990.
- DOUBLIER, J.L.; COLONNA, P.; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. **Cereal Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 240-246, 1986.
- DOUBLIER, J. L.; LLAMAS, G.; LE MEUR, M. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. **Carbohydrate Polymers**, v. 7, p. 251-275, 1987.

- ELIASSON, A. C. A calorimetric investigation of the influence of sucrose on gelatinization of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 18, p. 131-138, 1992.
- EVAGELIOU, V.; RICHARDSON, R. K.; MORRIS, E. R. Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidized starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 261-272, 2000.
- EVANS, I. D.; HAISMAN, D. R. Rheology of gelatinized starch suspensions. **Journal of Texture Studies**, v. 10, p. 347-370, 1979.
- EVANS, I. D.; HAISMAN, D. R. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 224-231, 1982.
- FREDRIKSSON, H.; SILVERIO, J.; ANDRESON, R.; ELIASSON, A. C.; AMAN, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 119-134, 1998.
- FREITAS, I. C. Estudo das interações entre biopolímeros e polpas de frutas tropicais em cisalhamento estacionário e oscilatório. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/ SP, 2002.
- GIBOREAU, A.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Rheological behaviour of three-biopolymer/water system, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v. 25, p.119-137, 1994.
- GIDLEY, M. J. Molecular mechanisms underlying amilose aggregation and gelation. **Macromolecules**, v. 22, p. 351-358, 1989.
- HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends Food Science Technology**, v. 7, p. 345-353, 1996.
- HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physico-chemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. **Journal of Cereal Science**, v. 23, p. 153-162, 1996.
- HOOVER, R.; SINNOTT, A.W.; PERERA, C. Physicochemical characterization of starches from *Amaranthus cruentus* grains. **Starch/Stärke**, v. 50, n.11-12, p. 456-463, 1998.

- JAY-LIN, J.; AMES, I. Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solution. **Starch/Stärke**, v. 45, p. 161-166, 1993.
- JENG-YUNE, L.; AN-I, Y.: Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 141-148, 2001.
- JENKIS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinization of starch: a combined SAXS / WAXS / DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, v. 308, p. 133-147, 1998.
- KARIM, A. A. ; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9-36, 2000.
- KOHYAMA, K.; NISHINARI, K. Effect of soluble sugars in gelatinization and retrogradation of sweet potato starch. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 39, p. 1406-1410, 1991.
- KUGIMIYA, M.; DONAVAN, J. M.; WONG, R.Y. Phase transitions of amylose-lipid complexes in starches: a calorimetric study. **Starch/Stärke**, v. 32, p.265-270, 1980.
- LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G. The rheology of starch dispersions at high temperatures and high temperatures and high shear rates: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 189-202, 2001.
- LAPASIN, R.; PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications**. Glasgow, London: Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, 1^a. ed., 1995, 620 p.
- LIM, H.; SETSER, C. S.; PAUKSTELIS, J. V.; SOBCZYNSKA, D. ¹⁷O Nuclear Magnetic Resonance Studies on Wheat Starch-Sucrose-Water Interactions with Increasing Temperature. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 382-386, 1992.
- LIM, M.H.; WU, H.; REID, D.S. **Journal of Science Food Agricultural**, v.80, p.1757-1762, 2000.
- LIU, H.; LELIEVRE, J. A model of starch gelatinisation linking differential scanning calorimetry and birefringence measurements. **Carbohydrate Polymers**, v. 20, p. 1-5, 1993.

- LIU, H.; LELIEVRE, J. A differential scanning calorimetry study of glass and melting transitions in starch suspensions and gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 23-32, 1991.
- MARCOTTE, M.; HOSHAHLI, A.R.T.; RAMASWAMY, H.S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, p. 695-703, 2001.
- MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. **Guia de estudo**, CIAT, 1989.
- MILES, M.J.; MORRIS, V.J. Gelation of Amylose. **Carbohydrates Research**, v. 135, p. 271-281, 1985.
- MORESI, M.; SPINOSE, M. Engineering factors in the production of concentrates fruit juices. **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 265-276, 1980.
- MORRISON, W. R.; TESTER, R. F.; GIDLEY, M. J. Properties of damaged starch granules. II cristallinity, molecular order and gelatinisation of ball-milled starches. **Journal of Cereal Science**, v. 19, p. 209-217, 1994.
- NGUYEN, Q.D.; JENSEN, C.T.B.; KRISTENSEN, P.G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p.165-171, 1998.
- NUESSLI, J.; HANDSCHIN, S.; CONDE-PETIT, B.; ESCHER, F. Rheology and structure of amylopectin potato starch. Dispersions without and with emulsifier addition. **Starch/Stärke**, v. 52, p. 22-27, 2000.
- OKECHUKWU, P.E.; RAO, M. A. kinetics of cowpea starch gelatinization based on granule swelling. **Starch/Stärke**, v. 48, n. 2, p. 43-47, 1996.
- OOSTEN, B.J. Interactions between starch and electrolytes. **Starch/Stärke**, v. 42, p. 327-330, 1990.
- OOSTEN, B.J. Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinization temperature of starches in water. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 233-239, 1982.

- ORTEGA-OJEDA, F.E.; ANN-CHARLOTTE, E. Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 520-529, 2001.
- PAMPA, N. B. Q. Estudo do comportamento reológico em cisalhamento estacionário e oscilatório de suspensões de amido de amaranto. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/ SP, 2003.
- PAREDES-LOPEZ, O.; HERNANDEZ-LOPEZ, D. Application of differential scanning calorimetry to amaranth starch gelatinization - influence of water, solutes and annealing. **Starch/Stärke**, v. 43, n.2, p. 57-61, 1991.
- PAREDES-LOPEZ, O.; SCHEVENIN, M.L.; HERNÁNDEZ-LOPEZ, D.; CÁRABEZ-TREJO, A. Amaranth starch-isolation and partial characterization. **Starch/Stärke**, v. 41, p. 205-207, 1989.
- PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemical of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.
- PEREZ, E.; BAHNASSEY, Y.A.; BREENE, W.M. A simple laboratory scale method for isolation of amaranth starch. **Starch/Stärke**, v. 45, n. 6, p. 211-214, 1993.
- RADOSAVLJEVIC, M.; JANE, J.; JOHNSON, L.A. Isolation of amaranth starch by diluted alkaline-protease treatment. **Cereal Chemistry**, v. 75, p. 212-216, 1998.
- RAO, M. A. Measurement of viscoelastic properties of fluids 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.; OKECHUKWU, P.E.; DA SILVA, P.M.; OLIVEIRA, J.C. Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 4, p. 273-283, 1997.
- RESIO, A. C. Almidón de amaranto: Obtención y evaluación de sus características fisicoquímicas. **Dissertação de Mestrado**. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires / Argentina, 1999.

- RESIO, A. N. C.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Algunas propiedades físicas y térmicas del almidón de amaranto. **Food Science Technology International**, v. 6, n. 5, p.371-378, 2000.
- RING, S. G.; COLONNA, P.; I' ANSON, K. J.; KALICHEVSKY, M. T.; MILES, M. J.; MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D. The gelation and crystallisation of amylopectin. **Carbohydrate Research**, v. 162, p. 277-293, 1987.
- ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 191-202, 2002.
- ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Flow curves, stress relaxation and creep measurements of starch gels. **Journal of Texture Studies**, v. 32, p. 247-269, 2001.
- SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI, J.; SATAKE, T. Comparison of physical properties of wheat starch gels with different amilose content, **Cereal Chemistry**, v.79, p. 861-866, 2002.
- SAUNDERS, R.M.; BECKER, R. Amaranthus: A potential food and feed resource. **Advances in Cereal Science Technology**, Cap. 6, p. 357-396, 1984.
- SCHIRALDI, A.; PIAZZA, L.; RIVA, M. Bread staling? A calorimetric approach. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 32-39, 1996.
- SILVA, J.A.; RAO, M.A. Viscoelastic properties of foods hydrocolloids dispersions. In: **Viscoelastic Properties of Food**, London, New York: eds. Rao, M. A. & Steffe, J. F. Elsevier Applied Science, p. 207-231, 1992.
- SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Some properties of *Amaranthus paniculatas (Rajgeera)* starch pastes. **Starch/Stärke**, v. 42, n. 1, p. 5-7, 1990.
- SLADE, L.; LEVINE, H. (1988) In: PERRY, P.A.; DONALD, A.M. The effect of sugars on the gelatinisation of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 155-165, 2002.
- SPEERS, R. A.; TUNG, M. A. Concentration and temperature dependency of flow behaviour of xanthan gum dispersions. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 96-103, 1986.
- SPEHAR, C. R.; TEIXEIRA, D. L. Seleção de amaranto para o plantio direto nos cerrados, **Apostila**, Planaltina, DF. Embrapa-CPAC, 1998.

- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Michigan: 2^a Ed., Freeman Press, 1996, 418 p.
- STEVENS, D.J.; ELTON, G.A.H. Thermal properties of starch/water system. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. **Starch/Stärke**, v. 23, p. 8-11, 1971.
- STONE, L.A.; LORENZ, K.: The starch of amaranthus-physico-chemical properties and functional characteristics. **Starch/Stärke**, v. 36, p. 232-237, 1984.
- SUGIMOTO, Y.; YAMADA, K.; SAKAMOTO, S. Some properties of normal and waxy-type starches of *Amaranthus Hypochondriacus*. **Starch/Stärke**, v. 33, p. 112-116, 1981.
- TECANTE, A.; DOUBLIER, J. L. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 221-231, 1999.
- TESTER, R.F.; MORRISON, W. R., Swelling and gelatinization of cereal starches. Effects of amylopectins, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, n. 6, p.551-557, 1990.
- TOLSTOGUZOV, V. Thermodynamic considerations of starch functionality in foods. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 99-111, 2003.
- TOSI, E.A.; RÉ, E.; LUCER, H.; MASCIARELLI, R. Dietary fiber obtained from amaranth (*Amaranthus Cruentus*) grain by differential milling. **Food Chemistry**, v. 73, p.441-443, 2001.
- URIYAPONGSON, J.; RAYAS-DUARTE, P. Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry – wet milling processes. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 6, p. 571-577, 1994.
- VALLE, G. D.; COLONNA, P.; PATRIA, A. Influence of amylose content on the viscous behaviour of low hydrated molten starches. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 3, p. 347-362, 1996
- WHILHELM, E.; ABERLE, T.; BURCHARD, W.; LAUNDERS, R. Peculiarities of aqueous amaranth starch suspensions. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 17-26, 2002.

- WU, H.; CORKE, H. Genetic diversity in physical properties of starch from a world collection of amaranthus. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 877-883, 1999.
- WU, H.; YUE, S.; SUN, H.; CORKE, H. Physical properties of starch from two genotypes of *A. cruentus* of agricultural significance in China. **Starch/Stärke**, v. 47, p. 295-297, 1995.
- XU, S.Y.; SHOEMAKER, C.F.; LUH, B.S. Effect of break temperature on rheological properties and microestruture of tomato juices ands pastes. **Journal of Food Sciense**, v. 51, n. 2, p. 399-402, 1986.
- YANEZ, G.A.; MESSINGER, J.K.; WALKER, C.E.; RUPNOW, J.H. *Amaranthus hypochondriacus*: Starch isolation and partial characterization. **Cereal Chemistry**, v. 63, n. 3, p.273-276, 1986.
- ZHAO, J.; WHISTLER, R.L. Isolation and characterization of starch from amaranth flour. **Cereal Chemistry**, v. 71, p.392-393, 1994.
- ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1998.

9. ANEXOS

Apresenta-se nas Figuras A.1, A.2, e A.3 alguns exemplos de Figuras de Lissajus para suspensões contendo respectivamente, 5, 10 e 15% de amido de amaranço, sem adição de soluto.

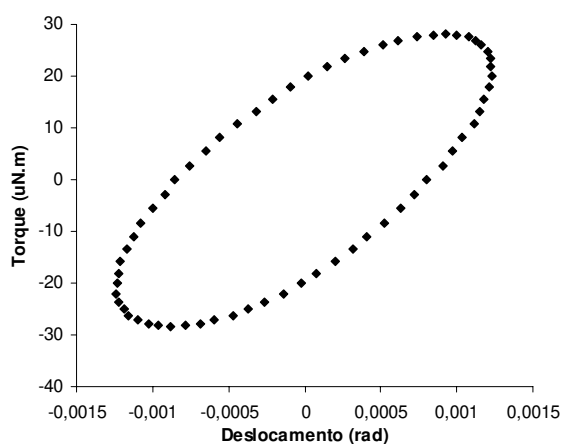


Figura A.1: Figura de Lissajus para a suspensão com 5% de amido.

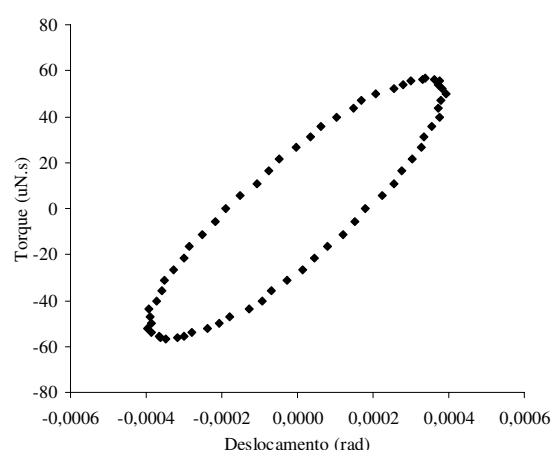


Figura A.2: Figura de Lissajus para a suspensão com 10% de amido.

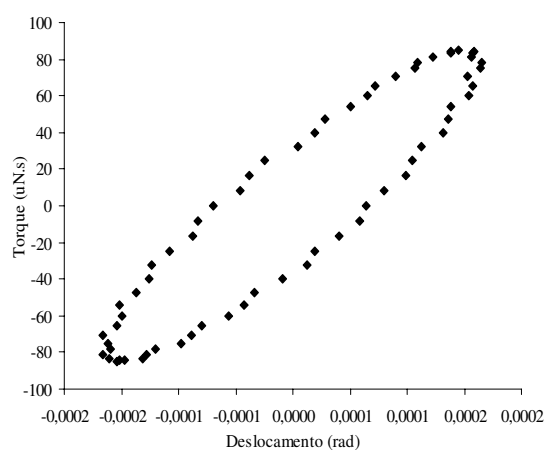


Figura A.3: Figura de Lissajus para a suspensão com 15% de amido.

As Figuras de Lissajus são bastante úteis nos ensaios oscilatórios na medida em que cada tensão oscilatória que é aplicada na amostra, durante o ensaio no reômetro, gera uma senóide. Quando os valores de torque e respectivos deslocamentos desta senóide são

graficados da forma descrita acima e obtem-se uma elipse, fica claro que a etapa analisada do ensaio reológico está no intervalo linear de resposta. Foram portanto construídas várias figuras de Lissajus para cada ensaio de gelatinização, de onde concluiu-se que todas amostras estavam no intervalo linear de resposta entre as temperaturas de 60 a 90°C (durante o aquecimento), o qual se manteve durante todo o resfriamento (de 90 a 40°C).